



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Christian de Araujo

Medição em reator de volume constante e desenvolvimento de correlações de velocidade de chama laminar de componentes de substitutos de gasolina

Florianópolis
2023

Christian de Araujo

Medição em reator de volume constante e desenvolvimento de correlações de velocidade de chama laminar de componentes de substitutos de gasolina

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Amir Antonio Martins de Oliveira Jr., Ph.D.

Florianópolis
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Araujo, Christian

Medição em reator de volume constante e desenvolvimento de correlações de velocidade de chama laminar de componentes de substitutos de gasolina / Christian Araujo ; orientador, Amir Antonio Martins de Oliveira Jr., 2023. 138 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Velocidade de Chama Laminar. 3. Reator de Volume Constante. 4. Combustível de alto desempenho. 5. Combustíveis de Referência Primário. I. Jr., Amir Antonio Martins de Oliveira. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. III. Título.

Christian de Araujo

Medição em reator de volume constante e desenvolvimento de correlações de velocidade de chama laminar de componentes de substitutos de gasolina

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Amir Antonio Martins de Oliveira Junior, Ph.D.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Leonel Rincón Cancino, Dr.Eng.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Amir Roberto De Toni, Dr. Eng.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Prof. Dr. Henrique Simas
Coordenador do Programa de
Pós-Graduação

Prof. Amir Antonio Martins de Oliveira Jr.,
Ph.D.
Orientador

Florianópolis, 2023.

Este trabalho é dedicado aos meus colegas de
laboratório e aos meus queridos pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Marcos e Elizane, meu irmão Christopher e meu Avô Acendino, por toda base, mesmo longe de casa. Agradeço também aos meus amigos de república, Artur e Cristiano, por todo o suporte e diversão em Florianópolis. Por ultimo, e não menos importante, agradeço ao Jônatas, por toda ajuda durante o meu mestrado, que foi essencial.

RESUMO

O presente estudo tem por objetivo investigar a influência da temperatura, pressão e razão de equivalência na velocidade de chama laminar, S_L , de ciclopentano, diisobutileno, etilbenzeno, trimetilbutano, iso-octano e n-heptano, em mistura com ar seco, e o desenvolvimento de correlações para a velocidade de chama laminar para cada espécie química em função de razão de equivalência, temperatura e pressão. As medições foram obtidas em um reator de volume constante esférico, com diâmetro de 300 mm, com janelas de quartzo com diâmetro 150 mm, as quais permitem, utilizando o método Schlieren tipo Z, a captura da propagação da imagem da chama no interior do reator, e posteriormente o tratamento das imagens para correção do efeito da curvatura e obtenção da velocidade de chama laminar. As condições iniciais para os testes realizados foram: temperatura T_U de 398 K, 420 K e 460 K; pressão P_U de 1 bar, 1,5 bar, 2 bar e 3 bar; e razão de equivalência ϕ de 0,7 a 1,4. Além destas condições, realizaram-se testes para os Combustíveis de Referência Primário (PRFs) (iso-octano e n-heptano) na condição inicial de T_U 398 K e p_U 1 bar para comparação com dados da literatura e validação da bancada experimental. Os resultados mostram que o combustível etilbenzeno é o que apresenta maiores valores de S_L , com um comportamento semelhante ao n-heptano, enquanto o iso-octano apresenta menores valores de S_L , com um comportamento semelhante ao trimetilbutano, nas condições testadas. O valor máximo de S_L de 85 cm/s foi observado entre as razões de equivalência ϕ de 1,0 e 1,1 para o Ciclopentano em P_U 100 kPa e T_U 460 K. O n-heptano e o etilbenzeno tiveram comportamentos semelhantes, com valor máximo de 67 cm/s em $\phi = 1,1$. O aumento da temperatura resulta em aumento da velocidade de chama laminar, enquanto que o aumento na pressão resulta no efeito contrário. As correlações para a velocidade de chama laminar de cada um dos combustíveis foram baseadas em uma correlação disponível na literatura. Para a velocidade de chama laminar de referência, foi ajustado um polinômio de grau 3 em função da razão de equivalência. Para os termos associados à temperatura e pressão, a temperatura de 420 K e a pressão de 1 bar foram escolhidas como valores de referência para a correlação. Os expoentes α e β , associados com a temperatura e a pressão, respectivamente, também foram ajustados em função da razão de equivalência com polinômios de grau 2. Os valores do expoente da temperatura α em função da razão de equivalência se comportaram de forma semelhante para os combustíveis testados, exibindo um valor mínimo entre 1,45 e 1,90, exceto para o ciclopentano, que apresentou um valor máximo de 3,15. Os valores do expoente da pressão β em função da razão de equivalência apresentaram comportamento semelhante para todos os combustíveis testados, com valores máximos entre -0,2 e -0,1, que decrescem para misturas pobres e ricas. Os valores para o etilbenzeno aproximam-se de zero na estequiometria, exibindo independência da pressão. Em geral, as correlações para a velocidade de chama obtidas apresentam variação máxima de $\pm 4,5\%$ para o n-heptano, $\pm 3,5\%$ para iso-octano, $\pm 3,5\%$ para ciclopentano e diisobutileno, $\pm 3\%$ para etilbenzeno e $\pm 2,5\%$ para trimetilbutano.

Palavras-chave: Velocidade de Chama Laminar. Reator de Volume Constante. Combustível de alto desempenho. Combustíveis de Referência Primário.

ABSTRACT

The present study investigates the influence of temperature, pressure and equivalence ratio on the laminar flame velocity, S_L , of cyclopentane, diisobutylene, ethylbenzene, trimethylbutane, iso-octane and n-heptane, in a mixture with air dry, and the development of correlations for laminar flame velocity for each chemical species as a function of equivalence ratio, temperature and pressure. The measurements were obtained in a spherical constant volume reactor, with a diameter of 300 mm, with quartz windows with a diameter of 150 mm, which allow, using the Z-type Schlieren method, the capture of the propagation of the flame image inside the reactor, and then image processing to correct the curvature effect and obtain the laminar flame velocity. The initial conditions for the tests carried out were: temperature T_U of 398 K, 420 K and 460 K; pressure P_U of 1 bar, 1.5 bar, 2 bar and 3 bar; and equivalence ratio φ from 0.7 to 1.4. In addition to these conditions, tests were carried out for the PRFs (iso-octane and n-heptane) in the initial condition of T_U 398 K and p_U 1 bar for comparison with literature data and validation of the experimental bench. The results show that ethylbenzene fuel has the highest S_L values, with behavior similar to n-heptane, while iso-octane fuel has lower S_L values, with behavior similar to trimethylbutane, under the tested conditions. The maximum S_L value of 85 cm/s was observed between φ equivalence ratios of 1.0 and 1.1 for Cyclopentane at P_U 100 kPa and T_U 460 K. n-heptane and ethylbenzene had similar behavior, with a maximum value of 67 cm/s at $\varphi = 1.1$. Increasing temperature results in an increase in laminar flame velocity, while increasing pressure results in the opposite effect. The correlations for the laminar flame velocity of each of the fuels were based on a correlation available in the literature. For the reference laminar flame speed, a polynomial of degree 3 was adjusted as a function of the equivalence ratio. For the terms associated with temperature and pressure, the temperature of 420 K and the pressure of 1 bar were chosen as reference values for the correlation. The exponents α and β , associated with temperature and pressure, respectively, were also adjusted as a function of the equivalence ratio with degree 2 polynomials. The values of the temperature exponent α as a function of equivalence ratio behaved similarly for the tested fuels, exhibiting a minimum value between 1.45 and 1.90, except for cyclopentane, which presented a maximum value of 3.15. The values of the pressure exponent β as a function of the equivalence ratio showed a similar behavior for all fuels tested, with maximum values between -0.2 and -0.1, which decrease for lean and rich mixtures. Values for ethylbenzene approach zero in stoichiometry, exhibiting pressure independence. In general, the correlations for flame speed obtained show a maximum variation of $\pm 4.5\%$ for n-heptane, $\pm 3.5\%$ for iso-octane, $\pm 3, 5\%$ for cyclopentane and diisobutylene, $\pm 3\%$ for ethylbenzene and $\pm 2.5\%$ for trimethylbutane.

Keywords: Laminar Flame Speed. Constant Volume Reactor. High performance fuel. Primary Reference Fuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Arranjo completo do CVR	19
Figura 2 – Etapas abordadas no trabalho	20
Figura 3 – Cinemática da propagação da onda de combustão	22
Figura 4 – Representação da chama no CVR	23
Figura 5 – Variação da velocidade de chama laminar em função da razão de equivalência para metano/ar	26
Figura 6 – Descrição do perfil de temperatura em chama laminar	28
Figura 7 – Corte transversal de um CVR	31
Figura 8 – Método Schlieren desenvolvimento por Hooke	33
Figura 9 – Reencenação do primeiro experimento Schlieren de Hooke feita por Settles	33
Figura 10 – Diagrama de um sistema Schlieren simples	33
Figura 11 – Imagem Schlieren para três orientações de lâminas de corte	34
Figura 12 – Configuração Schlieren tipo Z	35
Figura 13 – Configuração de Schlieren tipo Z mostrando os ângulos e focos apropriados	35
Figura 14 – Aparato experimental	39
Figura 15 – Velocidades de combustão laminar de chamas de etanol/ar à pressão atmosférica e temperatura de 373K	40
Figura 16 – Velocidades de combustão laminar de iso-octane/ar à pressão atmosférica e temperatura de 373K	41
Figura 17 – Velocidade de chama laminar para metano/ar em função da equivalência	42
Figura 18 – Experimentos e simulações de velocidade de chama laminar para etanol/ar em função da razão de equivalência. $P=10\text{bar}$, $T=373\text{K}$ e $X_{O_2,ar}=0,205$	42
Figura 19 – Experimentos e simulações de velocidade de chama laminar para n-propanol/ar em função da razão de equivalência. $P=10\text{bar}$, $T=373\text{K}$ e $X_{O_2,ar}=0,205$	43
Figura 20 – Velocidade de chama laminar em 398K e 1atm dos combustíveis iso-octane e n-heptane	44
Figura 21 – Comparação entre o experimento realizado por Yi Wu e a literatura	45
Figura 22 – Efeito da temperatura na velocidade chama laminar do n-decano	45
Figura 23 – Velocidade de chama laminar para metilciclohexano e etilciclohexano para variação de pressão	46
Figura 24 – Variação do expoente da temperatura, α , pela razão de equivalência	47
Figura 25 – Velocidade de chama do ciclopentano	51

Figura 26 – Velocidade de chama laminar em função do raio de equivalência para o EtilBenzeno/Ar para temperaturas de 358K e 398K na pressão atmosférica. Os símbolos são dados experimentais e a linha simulação	52
Figura 27 – Bancada experimental	55
Figura 28 – Vista explodida do CVR	55
Figura 29 – (a) Visão frontal e (b) lateral do reator de volume constante	56
Figura 30 – CVR coberto por lã de rocha	57
Figura 31 – Diagrama esquemático do sistema de enchimento do CVR	58
Figura 32 – Foto do painel de comando mostrando o sistema de enchimento do CVR	58
Figura 33 – Diagrama esquemático do sistema de esvaziamento do CVR	60
Figura 34 – Foto da Bomba de Vacuo RV5	60
Figura 35 – Foto do chassi e dos módulos do sistema de aquisição de dado	61
Figura 36 – Amplificador de carga do transdutor de pressão piezoelétrico	62
Figura 37 – Disposição dos termopares no CVR	63
Figura 38 – Foto do ignition box	64
Figura 39 – Conjunto óptico utilizado na bancada	64
Figura 40 – Foto da câmera utilizada	65
Figura 41 – Aba de configuração da câmera do software CVR	66
Figura 42 – Aba de realização do ensaio do software CVR	67
Figura 43 – Aba temperatura do software CVR	67
Figura 44 – Imagem do software CVR Video Analysis	68
Figura 45 – Pós-processamento de imagem labview aplicado à configuração de fotografia de Schlieren	69
Figura 46 – Interface do programa para calculo de velocidade de chama laminar	72
Figura 47 – Resultado gerado pelo programa de velocidade de chama laminar	72
Figura 48 – Gráficos gerados pelo programa de velocidade de chama laminar	73
Figura 49 – Imagens de evolução da chama para um ensaio no CVR nas condições de 100kPa, 398K, ϕ de 0,8 no iso-octano	74
Figura 50 – Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar de (a) iso-octano e (b) n-heptano entre Monteiro (2015), Dirrenberger <i>et al.</i> (2014) e os dados deste trabalho na temperatura de 398K e pressão de 100kPa.	77
Figura 51 – Gráfico de comparação de Velocidade de Chama Laminar em 100kPa e temperaturas de 398K, 420K e 460K em iso-octano	79
Figura 52 – Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar nas pressões de 100kPa, 150kPa e 200kPa nas temperaturas de 420K (a) e 460K (b) em iso-octano	79

Figura 53 – Chama de iso-octano em temperatura de 460K, pressão 200kPa e razão de equivalência de 1,3	80
Figura 54 – Esquema mostrando o mecanismo de instabilidade celular difusional-térmica	81
Figura 55 – Gráfico de comparação de Velocidade de Chama Laminar em 100kPa e temperaturas de 398K, 420K e 460K em n-heptano	82
Figura 56 – Comparação da velocidade de chama laminar nas pressões de 100kPa, 150kPa e 200kPa nas temperaturas de 420K (a) e 460K (b) em n-heptano	82
Figura 57 – Ensaio de n-heptano na pressão de 200kPa, temperatura 460K e $\varphi = 1,3$	83
Figura 58 – (a) Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar de ciclo-pentano na pressão de 100kPa e nas temperaturas de 420K e 460K. (b) Comparação da velocidade de chama laminar de ciclopentano na temperatura 420K e nas pressões 100kPa, 150kPa e 200kPa.	84
Figura 59 – (a) Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar de Diisobutileno na pressão de 100kPa e nas temperaturas de 420K e 460K. (b) Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar de Diisobutileno na temperatura 420K e nas pressões 100kPa, 150kPa, 200kPa e 300kPa.	87
Figura 60 – (a) Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar de Etilbenzeno na pressão de 100kPa e nas temperaturas de 420K e 460K. (b) Comparação da velocidade de chama laminar de Etilbenzeno na temperatura 420K e nas pressões 100kPa, 150kPa e 200kPa.	89
Figura 61 – (a) Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar de Trimetilbutano na pressão de 100kPa e nas temperaturas de 420K e 460K. (b) Comparação da velocidade de chama laminar de Trimetilbutano na temperatura 420K e nas pressões 100kPa, 150kPa e 200kPa.	91
Figura 62 – Gráfico de comparação das velocidades de chama laminar na pressão de 100kPa e temperatura de 420K, em (a) a curva de todos os combustíveis e em (b) o gráfico de barras na razão de equivalência de 1,1	93
Figura 63 – Gráfico de comparação das velocidades de chama laminar na pressão de 150kPa e temperatura de 420K, em (a) a curva de todos os combustíveis e em (b) o gráfico de barras na razão de equivalência de 1,1	93

Figura 64 – Gráfico de comparação das velocidades de chama laminar na pressão de 100kPa e temperatura de 460K, em (a) a curva de todos os combustíveis e em (b) o gráfico de barras na razão de equivalência de 1,1	94
Figura 65 – Gráfico das curvas de α para os combustíveis ensaiados neste trabalho	95
Figura 66 – Gráfico das curvas de β para os combustíveis ensaiados neste trabalho	96
Figura 67 – Gráfico das diferenças de Velocidade de Chama Laminar para as temperaturas de 420K e 460K na pressão de 100kPa gerados pelas equações	97
Figura 68 – Gráfico das diferenças de Velocidade de Chama Laminar para as pressões de 100kPa e 200kPa na temperatura de 420K gerados pelas equações	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute
AKI	Índice Anti-Knock
ANP	Agência Nacional do Petróleo
CVR	reator de volume constante
DAq	Sistema de aquisição de dados
DME	Éter dimetílico
FPS	Imagens por segundo
LabCET	Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos
MCI	motor a combustão interna
MIC	motor de ignição por centelha
MON	Número de octanagem do motor
PLIF	Fluorescência induzida a laser planar
PRFs	Combustíveis de Referência Primário
RON	Número de octanagem de pesquisa
SDK	Software development kit
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

LISTA DE SÍMBOLOS

A_p	Fator pré-exponencial
A	Área da seção transversal
EA	Energia de ativação
L_b	Comprimento de Markestein
P_u	Pressão da mistura não queimada
P	Pressão
R_f	Posição radial da chama
R_u	Constante universal dos gases
S_b^0	Velocidade de chama sem efeitos de curvatura
S_L	Velocidade de chama laminar
S_b	Velocidade de chama com referência aos gases queimados
$S_{u,ref}^0$	Velocidade de chama laminar de referência
S_u^0	Velocidade de chama laminar calculada
T_f	Temperatura final
T_i	Temperatura de ignição
T_u	Temperatura da mistura não queimada
T	Temperatura
$[O]$	Concentração molar de oxidante
$[f]$	Concentração molar de combustível
α	Expoente da temperatura
β	Expoente da pressão
δ	Espessura térmica da chama laminar
$\dot{\omega}$	Taxa de reação volumétrica do combustível
\dot{m}	Fluxo de massa da mistura
κ	Taxa de deformação
φ	Razão de equivalência
ρ_b	Massa específica da mistura queimada
ρ_u	Massa específica da mistura não queimada
ρ	Massa específica
a_s	Razão molar de ar estequiométrico
a	Razão molar de ar
c_p	Calor específico à pressão constante
k	Condutividade térmica
$m_{ar,e}$	Massa de ar estequiométrico
m_{ar}	Massa de ar
$m_{comb,e}$	Massa de combustível estequiométrico
m_{comb}	Massa de combustível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS	19
1.1.1	Objetivo Geral	19
1.1.2	Objetivos Específicos	19
1.2	ESTRUTURA DO TEXTO	20
2	REVISÃO DE FUNDAMENTOS E ESTADO DA ARTE	21
2.1	COMBUSTÃO	21
2.2	ESTEQUIOMETRIA	22
2.3	VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR	24
2.3.1	Modelo de Mallard e Le Chatelier	28
2.3.2	Parâmetros que influenciam a velocidade de chama	29
2.4	CVR	31
2.5	MÉTODO ÓPTICO SCHLIEREN	32
2.6	FONTES DE ERRO	36
2.7	TRABALHOS PRÉVIOS NA BANCADA DO CVR NO LABCET	37
2.8	MEDIÇÕES PARA COMBUSTÍVEIS GASOSOS E LÍQUIDOS	38
2.9	GASOLINA COMUM	48
2.9.1	Número de octanagem de pesquisa (RON)	48
2.9.2	Número de octanagem do motor (MON)	48
2.9.3	Índice Anti-Knock (AKI)	49
2.10	ESPÉCIES QUÍMICAS PURAS	49
2.10.1	Isoparafina: 2,2,3 — Trimetilbutano (Triptano)	49
2.10.2	Naftênico: Ciclopentano	50
2.10.3	Olefina: Diisobutileno	50
2.10.4	Aromático: Etilbenzeno	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1	BANCADA EXPERIMENTAL	54
3.1.1	Reator a Volume Constante	54
3.1.2	Sistema de aquecimento	56
3.1.3	Sistema de enchimento e medição de pressão	57
3.1.4	Sistema de esvaziamento	59
3.1.5	Sistema de aquisição de dados e transdutores	60
3.1.6	Medição de temperatura	62
3.1.7	Sistema de ignição	62
3.1.8	Conjunto Óptico e Aquisição de Imagem	63
3.2	SOFTWARES DE CONTROLE DOS EXPERIMENTOS E MEDIÇÃO	65
3.3	CVR VIDEO ANALYSIS	67

3.4	PROGRAMA PARA CÁLCULO DE VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
5	CONCLUSÃO	99
5.1	CONCLUSÕES GERAIS	99
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
	Referências	101
	APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS DE ISO-OCTANO	106
	APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS DE N-HEPTANO	110
	APÊNDICE C – DADOS EXPERIMENTAIS DE CICLOPENTANO	114
	APÊNDICE D – DADOS EXPERIMENTAIS DE DIISOBUTILENO	117
	APÊNDICE E – DADOS EXPERIMENTAIS DE ETILBENZENO	120
	APÊNDICE F – DADOS EXPERIMENTAIS DE TRIMETILBUTANO	123
	ANEXO A – ARTIGO APRESENTADO NO COBEM 2021 - TEMPERATURE AND PRESSURE SENSITIVITY OF THE LAMINAR FLAME SPEED OF DIISOBUTYLENE/AIR MIXTURES	127

1 INTRODUÇÃO

O transporte é uma parte essencial da sociedade moderna, responsável por cerca de 20% do uso mundial de energia (SARATHY; FAROOQ; KALGHATGI, 2018). Cerca de 95% da energia utilizada no transporte é fornecida por combustíveis líquidos derivados do refino do petróleo. Aproximadamente 40% da demanda global de energia no setor de transporte é usada em automóveis de passageiros, sendo essencialmente movidos por motor de ignição por centelha (MIC) movidos a gasolina. Com cerca de 25 milhões de barris de óleo equivalente, a demanda global diária por gasolina ultrapassa 4,8 bilhões de litros.

Embora tenha havido um progresso considerável no desenvolvimento das energias renováveis, nas próximas décadas, os hidrocarbonetos continuarão a ser a principal fonte de energia para a sociedade. Em particular, espera-se que os combustíveis de hidrocarbonetos líquidos continuem a dominar o setor de transporte devido à sua alta densidade volumétrica de energia, facilidade de armazenamento e à existência de uma cadeia de produção, transporte e distribuição (WU, Y., 2017). Assim, para a redução da emissão de dióxido de carbono no curto prazo é imprescindível aumentar a eficiência dos motor a combustão interna (MCI) e aumentar a utilização de biocombustíveis puros ou associados aos combustíveis derivados de petróleo.

A gama de combustíveis alternativos disponíveis ou em desenvolvimento, em geral, apresentando grande variação nas suas composições químicas, renovou o interesse por métodos de medição de velocidade de chama laminar. Um grande esforço para obter dados confiáveis de velocidade de chamas laminares planas adiabáticas vem sendo desenvolvido nos últimos anos, com o objetivo principal de testar e ajustar os mecanismos cinéticos disponíveis (HARTMANN, R. M., 2009), (COELHO, 2014).

Devido à complexidade dos fenômenos envolvidos na combustão, existem dificuldades de controle e padronização dos experimentos básicos de determinação de velocidade de chama laminar, incluindo metodologias de calibração e correção de medições devido à efeitos inerentes aos experimentos. Estes controles buscam garantir, entre outros aspectos, as condições completamente laminares, isoladas de fenômenos secundários. Desta forma, existem dados experimentais limitados de velocidades de chama laminares para componentes puros de combustíveis, suas misturas e combustíveis comerciais constituídos por muitos componentes, como a gasolina. Não foi ainda estabelecido um método padrão para medição das velocidades de chama. Os dados experimentais são ainda mais escassos nas condições de elevadas temperaturas e pressões típicas dos equipamentos de combustão (HARTMANN, E. M., 2014), (MACHADO, 2012).

A maior parte dos dados de velocidades de chama laminares está disponível para as condições padrão de temperatura e pressão (298 K, 101325 Pa), devido à con-

veniência de realização dos experimentos e para comparação de dados de diferentes laboratórios e metodologias (TURNNS, S., 2011).

Os métodos experimentais são projetados para fornecer resultados diretos. A maioria dos modelos de combustão laminar e turbulenta requer dados experimentais confiáveis necessários para testar, calibrar e validar modelos de cinética química de combustão. Embora provavelmente o combustível seja queimado em regime turbulento os dados sobre as velocidades de chama laminar ainda são necessários como entrada para diversos modelos de combustão turbulenta. Além disso, MCI, a combustão inicial é laminar, então, novamente, há uma necessidade de velocidade de queima laminar (TAKASHI; KIMITOSHI, 2006). Os métodos que utilizam reatores de volume constante podem ser classificados conforme a metodologia utilizada para a obtenção da velocidade de queima a partir das medições, em métodos ópticos e termodinâmicos (HARTMANN, R. M., 2009).

A velocidade de queima laminar desempenha um papel importante no estudo do processo de combustão, pois contém informações fundamentais sobre a reatividade, difusividade e exotermicidade de uma mistura combustível. Na engenharia automotiva, o conhecimento da velocidade de queima laminar não esticada fornece as informações necessárias para estimar a taxa de queima de combustível em MCI, bem como a eficiência do motor e suas emissões de gases de escape. A capacidade de produzir medições precisas da velocidade de queima laminar também é essencial para modelagem de combustão turbulenta e validação de mecanismos cinéticos químicos para combustíveis convencionais e alternativos, bem como para a compreensão do processo de combustão em alta pressão e temperatura (VAREA *et al.*, 2012).

Na prática, a velocidade de chama laminar é importante para a concepção de motores, queimadores, turbinas a gás e outros equipamentos onde a combustão está presente. Portanto, várias configurações experimentais podem ser usadas para obter a medição da velocidade de chama laminar dos combustíveis, por exemplo: os queimadores de chama plana ou cônica, queimadores contracorrente, reatores, etc. (RANZI *et al.*, 2012).

A velocidade de chama laminar pode ser determinada através de várias abordagens experimentais usando diferentes configurações de chama, como chamas em expansão esférica usando vasos fechados, contrafluxo ou chamas de estagnação, chamas planas de queimador estabilizadas com o método de fluxo de calor, e chamas de Bunsen (TURNNS, S., 2011). Entre essas várias técnicas, a configuração da chama em expansão esférica para fora mostra maior semelhança com a propagação da chama em MIC e nos permite atingir condições termodinâmicas (pressões e temperaturas elevadas) próximas às encontradas em MCI. Essas condições experimentais são muito difíceis de alcançar usando métodos em regime permanente (queimador de chama plana, chama cônica estabilizada por borda, contrafluxo), que possuem faixas

operacionais limitadas a poucas atmosferas devido a problemas de estabilidade de chama.

Dentre esses exemplos, interessa o estudo em um reator de volume constante (CVR), sendo um equipamento destinado principalmente à medição da velocidade de chama de uma mistura oxidante-combustível. Uma mistura ar-combustível é inserida e queimada, obtidos dados de pressão versus tempo e também imagens do deslocamento da frente de chama ao longo do tempo. A partir destes dois dados, calcula-se a velocidade de chama para determinada condição (temperatura, pressão, estequiometria) e determinado categoria de combustível. Um CVR pode ter diferentes geometrias, mas as principais são esféricas, cilíndricas, retangulares ou uma combinação dessas.

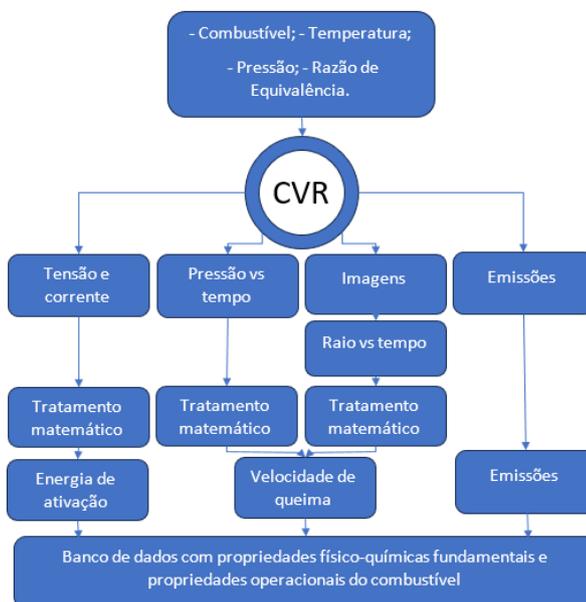
Um aspecto importante do uso do CVR é a capacidade de se observar a forma e progressão da frente de chama. É importante verificar se a superfície da frente de chama permanece suave, como seria de esperar na propagação de uma chama laminar, ou se ela sofre um enrugamento progressivo resultado do crescimento de instabilidades termo-difusivas, ou de Landau. Ainda, é importante verificar se a chama permanece com simetria esférica ou se sofre deformações decorrentes das forças de flutuação (empuxo). Finalmente, a observação da frente de chama permite medir a variação do raio da chama com o tempo.

Em um CVR pode-se estabelecer condições de combustão laminar ou turbulenta, conforme o estado da mistura ar-combustível antes da ignição. Nesse trabalho, enfoca-se apenas nas chamas laminares, suas características e fontes de erro. No estabelecimento de metodologia de medição e na medição para misturas que simulam o comportamento de gasolinas de alto desempenho. Na Fig. 1 representada por um fluxograma de dados de entrada e saída gerados pelo CVR.

Da Fig. 1 observa-se que os resultados medidos no CVR são: tensão e corrente da centelha usada para ignição, pressão no interior do reator versus tempo e imagens do deslocamento da frente de chama. A partir de um tratamento matemático (equação de Arrhenius) da tensão e da corrente da centelha obtém-se a energia mínima de ignição para a mistura ar-combustível. A velocidade de chama é obtida de duas maneiras: A partir de um tratamento matemático (método derivado de (NAGY, 1969)) da curva de pressão versus tempo e a partir de um tratamento matemático (método de extrapolação linear) da curva de raio da frente de chama versus tempo, obtida a partir da análise das imagens obtidas no ensaio.

Apesar do desenvolvimento e operação do CVR envolver todas as etapas mostradas na Fig. 1, o presente trabalho não aborda todas. A Fig. 2 mostra o foco desse trabalho. Consiste na reforma do equipamento, medição de variáveis, tratamento dos dados de pressão e de imagem obtidos dos ensaios e cálculo da velocidade de chama. Com isso pode-se explicitar os objetivos do presente trabalho.

Figura 1 – Arranjo completo do CVR



Fonte – Do Autor

1.1 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos os objetivos geral e específicos.

1.1.1 Objetivo Geral

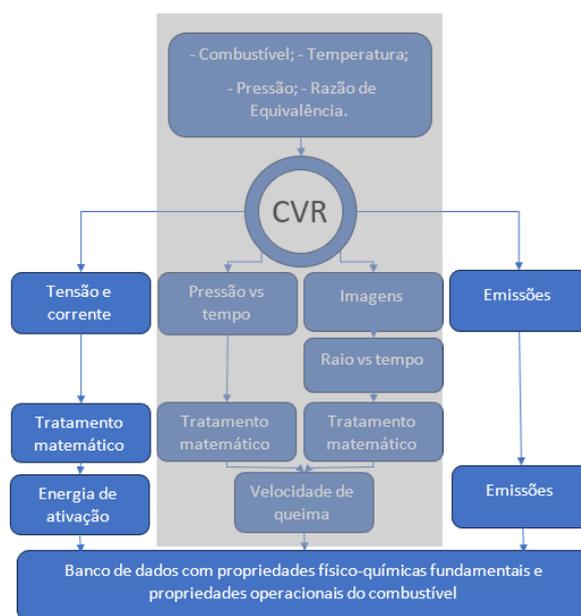
Desenvolver correlações de velocidade de chama laminar em diferentes temperaturas, pressões, razão de equivalência para cada um dos combustíveis medidos no CVR.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Analisar as fontes de erro de medição e seu impacto nos resultados de medição de velocidade de chama laminar em reatores de volume constante esféricos;
- Realizar medições de velocidade de chama laminar para espécies químicas que são componentes de substitutos de gasolinas de alto desempenho em mistura com ar seco;
- Analisar a sensibilidade da velocidade de chama laminar com a variação de temperatura e pressão inicial dos combustíveis em estudo;
- Ajustar correlações para a previsão da velocidade de chama laminar das espécies químicas testadas em função da razão de equivalência, temperatura e pressão;

- Revisar o projeto do aparato experimental, propor soluções visando melhorar o seu desempenho e estabelecer recomendações sobre o desenvolvimento de medições no reator CVR.

Figura 2 – Etapas abordadas no trabalho



Fonte – Do Autor

1.2 ESTRUTURA DO TEXTO

O texto desta dissertação é organizado como segue. No capítulo 2 será apresentada a revisão bibliográfica, onde serão explicados alguns conceitos e métodos importantes para o entendimento do trabalho, além de descrever alguns trabalhos anteriores como este.

No capítulo 3 serão descritos os materiais e métodos utilizados, descrição da bancada e os sistemas de ensaios, medições e uma descrição do procedimento de ensaio e análise de dados experimentais.

No capítulo 4 serão mostrados e discutidos alguns resultados obtidos para os combustíveis de validação e as substâncias puras, em função da sua razão de equivalência, temperatura e pressão.

No capítulo 5 serão descritas as conclusões e serão listadas sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DE FUNDAMENTOS E ESTADO DA ARTE

2.1 COMBUSTÃO

Combustão, num sentido mais amplo, entende-se como o conjunto de reações químicas que se desenvolvem de forma relativamente rápida, de caráter exotérmico, com ou sem manifestações das radiações visíveis, em fase gasosa ou heterogênea e sem exigir necessariamente a presença de oxigênio. Numa forma restrita, chamas podem ser definidas como reações de combustão que se propagam com velocidades inferiores à velocidade do som, acompanhadas normalmente de radiações visíveis (CANCINO, 2004).

Em vários processos de combustão a mistura reagente de combustível e comburente é fornecida pré-misturada, ou seja, existe mistura molecular do combustível e do comburente antes que estes entrem na região onde ocorre a combustão. Um exemplo é a combustão em motores a combustão interna com ignição por centelha com carga homogênea. A região na mistura onde a combustão se processa é normalmente uma frente muito fina quando comparada com as dimensões da câmara de combustão, possuindo uma espessura típica da ordem de décimo de milímetro. A velocidade que a mistura é queimada é denominada velocidade de queima e este é um importante parâmetro físico-químico característico deste modo de combustão. Pode-se obter a velocidade de chama laminar de uma determinada mistura combustível-comburente em determinada pressão e temperatura inicial por abordagens experimentais e por simulações numéricas. Este trabalho enfoca as abordagens experimentais. O conhecimento dos mecanismos físicos e químicos que ocorrem na propagação de chamas pré-misturadas é de fundamental importância na sua aplicação tecnológica. A busca por aumento de desempenho colocam os estudos sobre propriedades fundamentais de combustíveis como primordiais (HARTMANN, R. M., 2009).

Uma vez iniciada a combustão, os reagentes serão consumidos localmente em uma frente de reação. A Fig. 3 ilustra um corte simétrico de uma onda de combustão se propagando em reagentes pré-misturados no interior de um reator de volume constante. O local onde ocorrem as reações químicas da combustão é também chamado chama.

No caso de chamas pré-misturadas em CVR algumas considerações são feitas devido que a velocidade onde a chama se propaga difere do caso ideal (chama plana dentro de um tubo) em duas características. Primeiro, a chama é esticada e, em segundo lugar, a mistura de gás queimado se expande em uma região confinada pela chama, portanto, é necessária uma correção para determinar a verdadeira velocidade de chama laminar. A Fig. 4 é uma representação da chama na câmara do CVR:

Figura 3 – Cinemática da propagação da onda de combustão

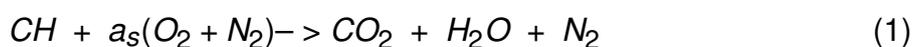


Fonte – (HARTMANN, E. M., 2014).

2.2 ESTEQUIOMETRIA

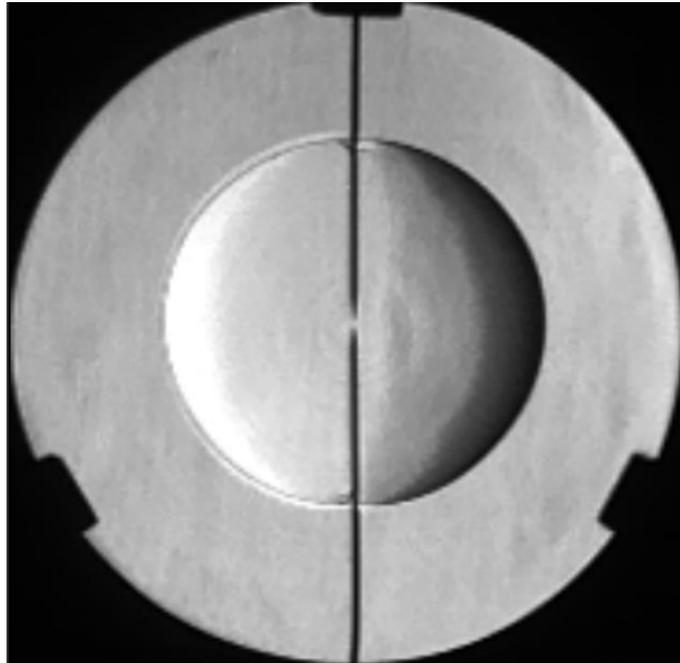
Em uma reação de combustão, a quantidade de oxidante necessária para reagir completamente com uma quantidade de combustível é definida como a quantidade estequiométrica de oxidante, podendo ser expressa em base molar ou mássica. Para um combustível composto por um hidrocarboneto do tipo C_xH_y , a reação de combustão estequiométrica com ar seco padrão simplificado (21% de O_2 e 79% de N_2 , em volume), para produtos saturados de combustão, assume a forma genérica representada pela Eq. (1). em que, o número de moles de ar estequiométrico é $a_s = x + y/4$.

Observa-se na Eq. (1) que, na combustão completa, todo o carbono presente na molécula de combustível é transformado para dióxido de carbono (CO_2) e todo o hidrogênio é transformado em água (H_2O).



O parâmetro conhecido por relação combustível-ar é o quociente entre as massas do combustível e do comburente onde a Eq. (1) é satisfeita. O quociente entre a

Figura 4 – Representação da chama no CVR



Fonte – Do Autor.

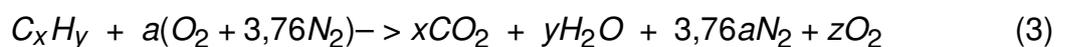
relação combustível/ar estequiométrica, a razão de equivalência mostra na Eq. (2)

$$\varphi = \frac{\frac{m_{comb}}{m_{ar}}}{\left(\frac{m_{comb}}{m_{ar}}\right)_{estequiométrico}} \quad (2)$$

Na Eq. (2), a razão de equivalência, φ , m_{ar} e m_{comb} são as massas de ar e combustível respectivamente e $m_{ar,e}$ e $m_{comb,e}$ como as massas de ar e combustível estequiométrico respectivamente.

Quando, para uma quantidade pré-determinada de combustível, a mistura ar-combustível apresentar uma quantidade maior que a estequiométrica de ar (oxidante), sendo uma mistura pobre em combustível, ou, simplesmente, pobre. Analogamente, se tivermos uma mistura com menos ar que a quantidade estequiométrica, ela é denominada rica em combustível, ou, simplesmente, rica.

A reação com excesso de ar (mistura pobre) pode ser representada como mostrado na Eq. (3).



A reação com excesso de combustível (mistura rica) pode ser representada

como mostrado na eq. (4).



A razão de equivalência de uma mistura reagente é definida como o quociente entre a razão combustível-ar estequiométrica, a_s , e a razão combustível-ar da mistura reagente (a), mostrada na Eq. (5).

$$\varphi = a_s/a \quad (5)$$

Assim, uma mistura com $\varphi < 1$ é uma mistura pobre, enquanto uma mistura com $\varphi > 1$ é rica. A mistura com $\varphi = 1$ é a mistura estequiométrica.

2.3 VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR

A velocidade de chama laminar é uma característica de combustão das misturas ar-combustível. A velocidade da chama laminar, é definida como a velocidade em que uma chama pré-misturada plana, não esticada, adiabática se propaga em relação ao gás não queimado (ANDREWS; BRADLEY, 1972). É um alvo importante para validar mecanismos químicos e para desenvolver modelos de combustível substituto. É uma função do tipo de combustível, da razão de equivalência, temperatura e pressão. Glassman e Yetter (2008) definem a velocidade de chama laminar como a velocidade onde os gases não queimados se movem através da onda de combustão na direção normal a superfície da onda no escoamento laminar.

Segundo Y. Wu (2017), representa a taxa onde os gases frescos são consumidos através da frente da chama, considerando uma chama planar pré-misturada de propagação não esticada 1D. Portanto, se a onda se propagando no tubo é completamente planar, e não perder calor para as paredes do tubo, ele irá se propagar na velocidade da chama laminar.

A velocidade da chama é um indicador global da reatividade de uma mistura específica de combustível e ar. Segundo Y. Wu (2017) este parâmetro tem sido estudado por mais de 70 anos e no início das experimentações de velocidade de chama, as medições eram principalmente concentradas em misturas gasosas simples como, por exemplo, metano/ar, hidrogênio/ar ou combustíveis de pequeno peso molecular em condições padrão de temperatura e pressão. Durante este período inicial de pesquisa de combustão, as medições da velocidade da chama eram imprecisas e muito dispersas. A dispersão de dados começou a reduzir significativamente a partir de 1980, quando os efeitos do alongamento aerodinâmico foram bem quantificados e hoje a discrepância entre as medidas de velocidade de chama está reduzida.

A velocidade de chama laminar (S_L) pode ser exemplificada no reator de volume constante como a velocidade com que a mistura reagente é consumida na chama. Ela

se relaciona com a velocidade com que a onda de combustão (laminar) se distancia do centro do reator e se aproxima das paredes. Um exemplo equivalente é observável em uma chama laminar que queima estacionária na boca de um queimador. Quando a chama se encontra estável, ou seja, estacionária em relação ao laboratório, a velocidade com que o combustível chega até a chama é a velocidade de chama.

Várias configurações experimentais são comumente mencionadas na literatura científica para medições fundamentais da velocidade da chama laminar. Eles podem ser divididos inicialmente em dois grupos: métodos de chama estacionária e métodos de chama móvel. O primeiro, consistem em realizar medições do componente normal da velocidade da mistura reagente em chamas estacionárias. Os métodos mais empregados utilizam um bico de Bunsen ou um queimador de chama plana, como no método do fluxo de calor. Já o segundo grupo, consiste em analisar uma chama que se move em relação a um referencial fixo (normalmente o ponto de ignição). Os métodos mais utilizados empregam chamas em tubos cilíndricos ou chamas esféricas a pressão constante (método da bolha de sabão) e a volume constante (método do reator de volume constante). Todas essas configurações, apresentando vantagens e desvantagens distintas que devem ser tomadas ao realizar as medições das velocidades da chama laminar.

O método do reator de volume constante, é onde o reator servirá como uma câmara que ocorre a combustão. No ensaio o reator é preenchido com a mistura de interesse na temperatura, pressão e relação de equivalência. A mistura inflamada no centro da câmara com eletrodos finos, então produz a propagação de uma chama esférica em expansão na direção externa. Conforme a combustão evolui, mede-se a variação de pressão no interior do reator com o tempo. Em reatores munidos de janelas de visualização, mede-se opticamente a velocidade de propagação da frente da chama. A visualização da propagação da frente de chama permite ainda o estudo da dinâmica da superfície das chamas, sua estabilidade e transição para o regime turbulento.

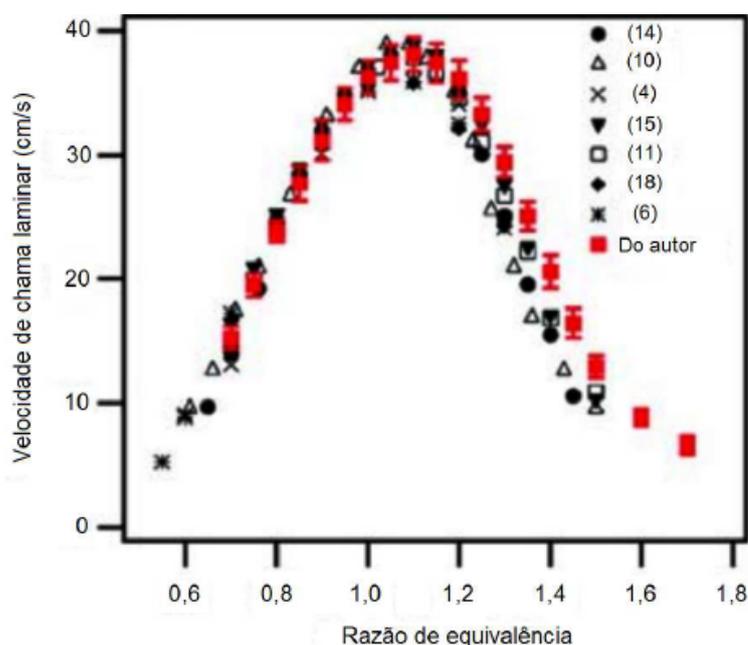
A escolha do reator de volume constante entre os vários outros experimentos baseiam-se no fato de que o CVR é o mais versátil. Possibilita medições da dinâmica dos fluidos da chama, como transição para turbulência, regime corrugado e enrugado. Estudos de limites de inflamabilidade, energia mínima de ignição, raio crítico para propagação de chamas e detonação também são possíveis. A velocidade da chama laminar pode ser determinada pela aquisição da curva de pressão ou por medições ópticas.

A maioria dos estudos foi inicialmente focada no estudo de misturas de combustíveis gasosos puros com o ar, como metano, etano ou propano. Ao mesmo tempo, a precisão nas medições das velocidades da chama laminar foi continuamente aprimorada enquanto as condições de operação foram progressivamente estendidas para

pressões e temperaturas de pré-aquecimento mais altas.

Na Fig. 5, é representado a variação da velocidade de chama laminar em função da razão de equivalência para uma mistura estequiométrica extraída de Dirrenberger *et al.* (2014) de metano e ar, na temperatura de 298 K e pressão 101 kPa. Os diferentes pontos representam as medições por diferentes métodos aplicados por diversos autores.

Figura 5 – Variação da velocidade de chama laminar em função da razão de equivalência para metano/ar



Fonte – Adaptado de Dirrenberger *et al.* (2014)

Observa-se que a velocidade de chama laminar é máxima entre os valores próximos à estequiometria e ligeiramente mais rica ($\varphi = 1,1$ para metano e ar). Isso ocorre porque, nessa composição, a temperatura de chama adiabática (termodinâmica) é máxima. A velocidade tende a zero quando a razão de equivalência atinge os limites de inflamabilidade inferior, para misturas pobres, e superior, para misturas ricas. Percebe-se a maior dispersão entre as medições de diferentes autores na região de misturas ricas.

A velocidade de chama laminar pode ser estimada teoricamente por uma formulação usando as equações de conservação e a cinética química de combustão, como mostrado em Turns, S. (2011). Uma correlação semi-empírica bastante utilizada é devida a Metghalchi e Keck (1980), mostrada na Eq. (6).

$$S_u^0 = S_{u,ref}^0 \left(\frac{T}{T_u} \right)^\alpha \left(\frac{P}{P_u} \right)^\beta \quad (6)$$

onde S_U^0 é a velocidade de chama laminar calculada, $S_{U,ref}^0$ é a velocidade de chama laminar de referência medida na temperatura T_U e na pressão P_U padrões de 298K e 101kPa, respectivamente, na razão de equivalência desejada, T e P representam valores de temperatura e pressão na condição em que se deseja determinar a velocidade de chama. HUANG *et al.* (2006) mostram que a velocidade de chama laminar pode ser aproximada como uma curva cúbica em relação à razão de equivalência. Modelos como o acima são utilizados no projeto e análise de sistemas de combustão, como os motores a combustão interna de ignição por centelha.

Os expoentes α e β são constantes obtidas empiricamente para cada combustível. Esses expoentes são determinados através da medição da velocidade de chama laminar para diferentes temperaturas e pressões em experimentos como os realizados no CVR.

O fenômeno da combustão de chama pré-misturada no CVR pode-se distinguir três etapas, segundo Patiño (2017):

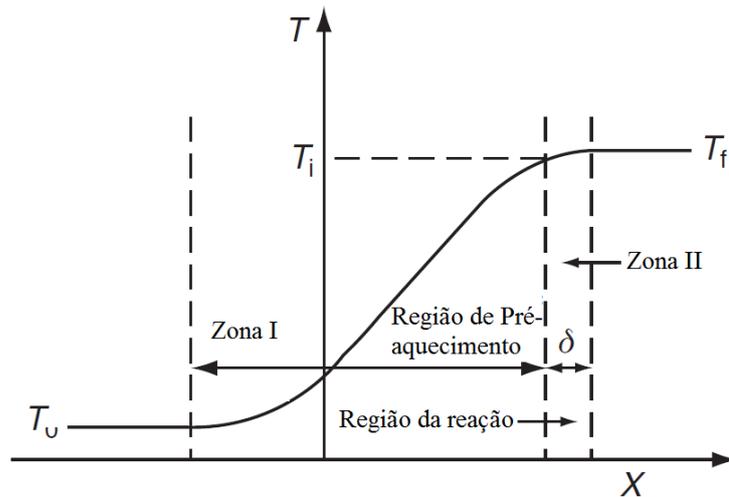
- Explosão, quando a temperatura e a pressão permitem que as populações de espécies químicas cresçam muito e as reações em cadeia se propagam. É um efeito apenas químico.
- Formação do núcleo de combustão da chama, que acontece quando a energia gerada pela propagação, ramificação e término da cadeia é maior que a perda por condução para o ambiente externo e dessa forma o núcleo se estabelece. Depende fortemente da energia da faísca, do raio do núcleo, da condutividade do gás, sendo este um fenômeno químico e físico.
- Propagação da chama, que acontece quando o núcleo de combustão aquece as regiões a jusante (à frente), sofrendo ignição e essas mesmas regiões aquecem os próximos e assim por diante permitindo que a chama se desloque convertendo reagentes em produtos. A Propagação da chama dependerá da difusividade térmica, da difusividade mássica, da temperatura de chama, do calor específico e da taxa de reação. Além disto, efeitos químicos e físicos estão envolvidos.

A modelagem das chamas laminas de deflagração se inicia com as equações de conservação da massa das espécies químicas e da energia térmica. Várias soluções foram obtidas por pesquisadores ao longo dos anos, utilizando diferentes hipóteses simplificadas. A análise de Mallard e Le Chatelier, apresentada por Glassman e Yetter (2008) foi uma das primeiras a serem apresentadas. Esse modelo, muito restrito, não serve como ferramenta preditiva, mas fornece os ingredientes básicos para o entendimento dos princípios que determinam a velocidade de propagação das chamas laminares.

2.3.1 Modelo de Mallard e Le Chatelier

Para entender a análise feita por Mallard e Le Chatelier é necessário primeiramente ter em mente a distribuição de temperaturas que ocorrem no processo de combustão, apresentada na Fig. 6:

Figura 6 – Descrição do perfil de temperatura em chama laminar



Fonte – Adaptado de Glassman e Yetter (2008)

Na Fig. 6, T_u representa a temperatura dos gases não queimados, T_i é a temperatura em que a ignição ocorre, T_f é a temperatura final, ou a temperatura de chama adiabática, e δ representa a espessura da zona de reação.

Mallard e Le Chatelier intuíram que a taxa de transferência de calor por condução da região de reação (zona II) é igual à energia necessária para aumentar a temperatura dos gases não queimados (T_u) até a temperatura de ignição (T_i), em que as reações químicas são ativadas termicamente. Com a simplificação de que o perfil de temperatura nas zonas I e II seja linear, como na Eq. (7)

$$\dot{m}c_p(T_i - T_u) = k \frac{(T_f - T_i)}{\delta} A \quad (7)$$

onde \dot{m} é o fluxo de massa da mistura gasosa (constante), c_p é o calor específico à pressão constante e k é a condutividade térmica, avaliados em uma temperatura média, A é a área da seção transversal, valor unitário. Como este é um problema unidimensional, e o gás não queimado escoar na direção normal à onda de combustão.

Assim, o componente normal do vetor velocidade no lado dos gases não queimados, ou seja, avaliado em $T = T_u$, corresponde à definição da velocidade de chama. Portanto, o fluxo de massa do gás não queimado entrando na zona I é representado

na Eq. (8)

$$\dot{m} = \rho S_L A \quad (8)$$

Substituindo a Eq. (8) na (7) e isolando S_L encontra-se a Eq. (9) de Mallard e Le Chatelier

$$S_L = \frac{k(T_f - T_i)}{\rho c_p (T_i - T_u)} \frac{1}{\delta} \quad (9)$$

Porém, esta expressão apresenta um parâmetro que não é conhecido (δ), e faz-se necessário determiná-lo. A espessura da zona de reação pode ser relacionada com a velocidade de chama da seguinte maneira: A vazão mássica de combustível por unidade de área entrando na zona de reação deve ser igual à taxa de consumo de massa de combustível na zona de reação, como na Eq. (10)

$$\rho S_L A = \dot{\omega} \delta A \quad (10)$$

onde $\dot{\omega}$ representa a taxa de reação de combustível por unidade de volume, ρ sendo a densidade. Assim, substituindo a Eq. (11) na Eq. (9) e isolando novamente, encontra-se uma expressão final para a velocidade de chama, Eq. (11)

$$S_L = \left(\frac{k(T_f - T_i)}{\rho c_p (T_i - T_u)} \frac{\dot{\omega}}{\rho} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Essa expressão indica que a velocidade de chama laminar é proporcional à raiz quadrada do produto da difusividade térmica pela taxa de reação química e pela diferença entre a temperatura de chama adiabática e temperatura de ignição. A concentração de combustível aparece no denominador.

O modelo de Mallard e Le Chatelier mostra que o mecanismo que promove o deslocamento da chama laminar é o pré-aquecimento dos reagentes por condução de calor na fase gasosa na zona de pré-aquecimento. Com o aumento da temperatura de chama adiabática (T_f), aumenta a taxa de transferência de calor para a região de pré-aquecimento, aumentando, portanto, a velocidade de chama laminar. Assim, a velocidade de chama é máxima em uma razão de equivalência próxima à estequiométrica, no mesmo valor onde a temperatura de chama adiabática é máxima.

2.3.2 Parâmetros que influenciam a velocidade de chama

Tendo em vista as equações apresentadas pode-se perceber quais parâmetros exercem maior influência na velocidade de chama laminar e na espessura da chama.

O efeito primário da razão de equivalência na velocidade de chama é resultado de como esse parâmetro afeta as temperaturas da chama. Começando com uma mistura pobre, conforme a quantidade de combustível aumenta em relação à quantidade

de ar, a velocidade de chama também aumenta, até atingir um máximo para uma mistura ligeiramente rica, usualmente com um φ em torno de 1,1. Quando a mistura se torna ainda mais rica, a velocidade de chama volta a diminuir.

A temperatura é talvez a propriedade termodinâmica que mais influencia a velocidade de chama. Alguns dos motivos já foram explorados, como a influência da temperatura adiabática de chama. Analisando a Eq. (12), podemos dizer que o aumento da temperatura do gás não queimado aumentará a taxa de reação média, o que aumentará a velocidade de chama. Também se sabe que a temperatura influencia de maneira exponencial a taxa de reação, muitas vezes é modelada conforme apresentado por Turns, S. (2011):

$$\omega = -\kappa[f][O] \quad (12)$$

onde κ é o coeficiente de taxa e $[f]$ e $[O]$ sendo a concentração molar do combustível e do oxidante, respectivamente, expresso pela forma empírica de Arrhenius, Eq. (13):

$$\kappa = A_p \cdot \exp(-EA/R_u T) \quad (13)$$

portanto, espera-se também uma dependência exponencial entre a velocidade de chama e a temperatura. Sendo na Eq. (13), A_p é uma constante chamada fator pré-exponencial, EA é a energia de ativação, e R_u a constante de gás universal.

O aumento da temperatura dos reagentes aumenta a temperatura de chama adiabática, aumentando a velocidade de chama laminar e diminuindo a espessura da chama. Por exemplo, Turns, S. (2011) apresenta experimentos, onde a temperatura dos gases antes da queima aumenta de 300 K para 600 K, a velocidades de chama aumenta 3,6 vezes, enquanto a espessura é multiplicada por 0,65.

Finalmente, outro parâmetro de grande importância é a pressão. Experimentos realizados por Andrews e Bradley (1972) com chamas pré-misturadas de metano e ar mostram que a velocidade de chama tem uma dependência negativa com a pressão, ou seja, à medida que a pressão inicial dos gases não queimados é aumentada, do ponto de vista da mecânica fluida, o impulso que a chama deve superar para continuar a propagação também aumenta, portanto, a velocidade de chama deverá diminuir. Além disso, a pressão influencia a densidade da mistura não queimada e, como pode ser observado através da análise das equações da seção anterior, o aumento da densidade da mistura não queimada resulta em uma diminuição da velocidade de chama laminar.

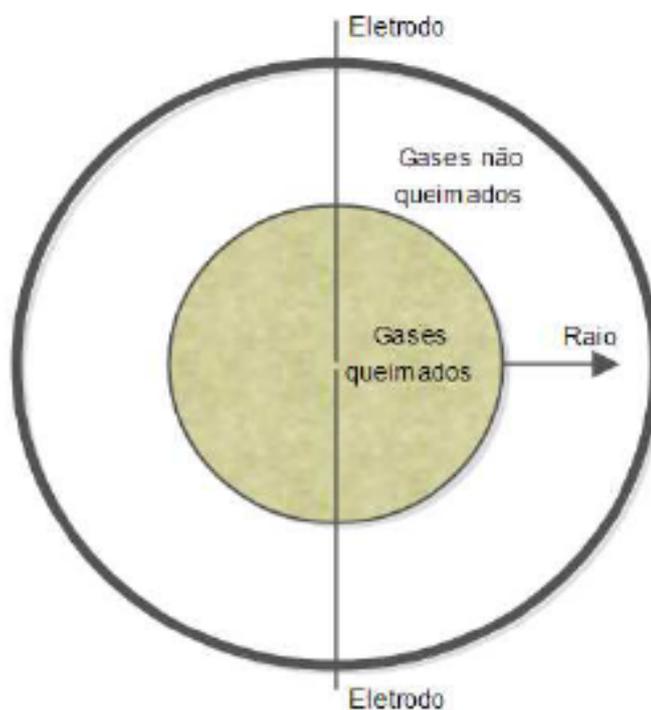
2.4 CVR

Um reator de volume constante é um equipamento para medir a velocidade de chama de uma mistura oxidante-combustível. Consiste em uma câmara de volume constante onde uma mistura ar-combustível é inserida e queimada. O CVR conforme foi projetado, permite a aquisição de dados para a medição da velocidade de chama laminar utilizando o método óptico e o método da curva de pressão. Um CVR pode ter diferentes geometrias, mas as principais são esféricas, cilíndricas, retangulares ou uma combinação dessas.

Em um CVR pode-se estabelecer condições de combustão laminar ou turbulenta, conforme o estado da mistura ar-combustível antes da ignição. Nesse trabalho, enfoca-se apenas nas chamas laminares.

Na Fig. 7 é representado um corte transversal de um reator de volume constante esférico, a parede do reator é representada pelo círculo mais externo e o círculo interno preenchido os gases queimados e os eletrodos para centelha.

Figura 7 – Corte transversal de um CVR



Fonte – E. M. Hartmann (2014)

Primeiramente, o reator é preenchido com uma mistura ar-combustível na estequiometria, temperatura e pressão desejadas. No interior do CVR a mistura sofre ignição por uma centelha que é gerada nas pontas dos eletrodos localizadas no centro. A centelha inicia a combustão da mistura no interior do reator e a chama expande-se

radialmente. A Fig. 7 ilustra um instante qualquer desta queima. No círculo menor representa os gases queimados, enquanto fora estão os gases não-queimados, sendo a mistura ar-combustível.

A frente de chama é a fronteira entre os gases queimados e não-queimados. À medida que o tempo avança o raio da chama aumenta em direção à parede do reator. Com isso, é possível obter-se uma relação entre raio da chama versus tempo. Além disso, à medida que o processo de combustão ocorre, há um aumento de pressão no interior do reator.

Um aspecto importante do uso do CVR é a capacidade de se observar a forma e progressão da frente de chama. É importante verificar se a superfície da frente de chama permanece suave, como seria de esperar na propagação de uma chama laminar, é importante verificar se a chama permanece com simetria esférica. Finalmente, a observação da frente de chama permitirá medir a variação do raio da chama com o tempo.

2.5 MÉTODO ÓPTICO SCHLIEREN

O olho humano (e câmeras comuns) não tem como distinguir diferenças de fase em um feixe de luz. Só se pode ver amplitude, contraste de cor e (com óculos apropriados) polarização. Os métodos Schlieren e Shadowgraph convertem diferenças de fase em diferenças de amplitude e, por vezes, diferenças de cor, visíveis pelo olho humano ou por câmeras comuns.

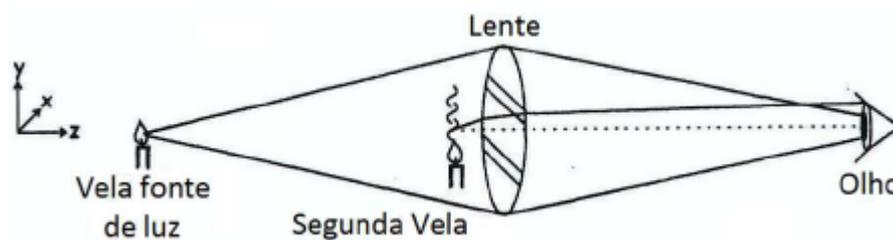
O primeiro “método” Schlieren de Hooke foi a observação direta de um distúrbio térmico do ar contra uma fonte de luz distante, similar ao efeito observado quando o asfalto está quente. Essa observação a olho nu dos efeitos do Schlieren, onde a pupila do olho corta os raios refratados, não foi formalmente reconhecido como uma técnica Schlieren por três séculos.

Settles (2001) resume os fundamentos da imagem de Schlieren. Ajuda começar da forma mais simples possível com duas lentes, óptica geométrica e uma fonte de luz pontual. Schlieren é um método amplamente utilizado para “visualizar fenômenos em mídia transparente”.

Baseado na sua observação, Hooke desenvolveu um método Schlieren, observável na Fig. 8.

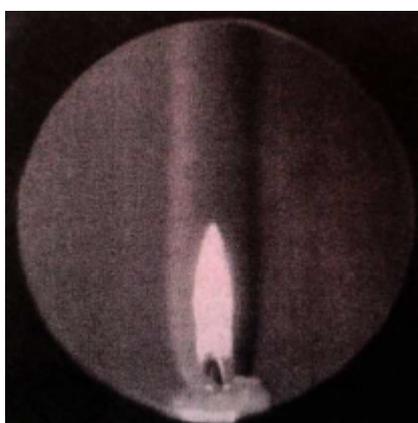
Ele substituiu a fonte de luz distante por uma vela, projetada por uma lente côncava sobre a pupila do olho. Esta vela, sendo a fonte de luz, é posicionada no ponto focal da lente. Uma segunda vela, posicionada perto da lente, refrata alguns raios de luz tão fortemente que eles não atingem a pupila, revelando a pluma convectiva da vela através de mudanças na intensidade da luz observe pelo olho. A Fig. 9 demonstra o resultado obtido por Hooke, por uma reencenação de seu experimento feita por Settles (2001).

Figura 8 – Método Schlieren desenvolvimento por Hooke



Fonte – Adaptado de Settles (2001)

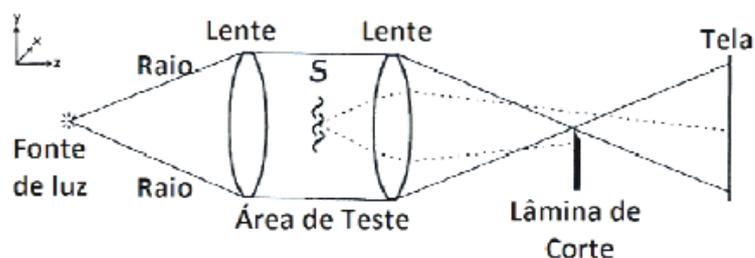
Figura 9 – Reencenação do primeiro experimento Schlieren de Hooke feita por Settles



Fonte – Adaptado de Settles (2001)

A técnica Schlieren é baseada na conversão de diferença de fase da luz para diferença de amplitude. Para compreender o método Schlieren, considere a Fig. 10.

Figura 10 – Diagrama de um sistema Schlieren simples



Fonte – Adaptado de Settles (2001)

Conforme mostrado na Fig. 10, o feixe de uma fonte “pontual” é colimado por uma lente e uma segunda lente reorienta o feixe para uma imagem de uma fonte

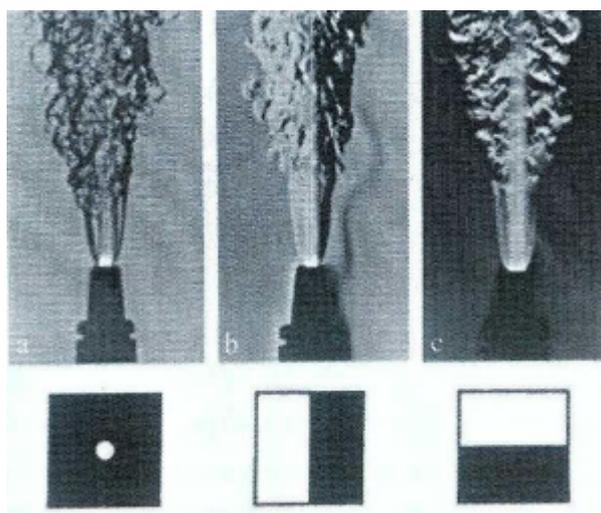
pontual. A partir daí, o feixe segue para uma tela de visualização, onde uma imagem real invertida da área de teste é formada. Nesse ponto, o sistema óptico é apenas um projetor, gerando imagens de objetos opacos na área de teste como silhuetas na tela. Se um objeto transparente cause diferença de fase na luz, for colocado na área de teste, este não formará uma imagem na tela, exceto se uma lâmina de colocada no ponto focal da segunda lente. Na prática, esse fio de faca geralmente é apenas uma lâmina de barbear comum.

Conforme o fio da navalha avança em direção ao ponto focal, nada acontece até que bloqueie a imagem da fonte de luz, causando a tela escurece. A lâmina afeta somente os raios refratados perpendiculares à sua orientação. Refrações paralelas à lâmina não são bloqueados, não existindo, assim, mudanças na iluminação da tela ao longo do eixo x.

O raio desviado para cima ilumina um ponto na tela, mas o raio desviado para baixo atinge o fio da navalha. Seu ponto de imagem correspondente é escuro contra um fundo claro. Para este ponto particular do objeto Schlieren, a diferença de fase que causa um gradiente vertical na área de teste é convertida em uma diferença de amplitude, e o invisível se torna visível.

Settles (2001) afirma que duas imagens de Schlieren são necessárias para retratar completamente um objeto de Schlieren: uma com fio da navalha horizontal e outra com fio da navalha vertical. Na prática, um único fio de navalha criteriosamente orientado costuma ser bom o suficiente. A Fig. 11 mostra, imagens Schlieren para três orientações de lâminas de corte: circular (a), vertical (b) e horizontal (c).

Figura 11 – Imagem Schlieren para três orientações de lâminas de corte

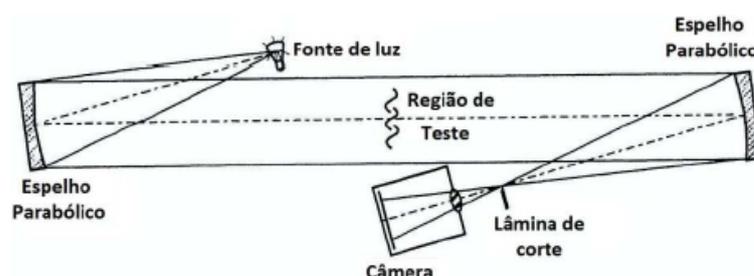


Fonte – Settles (2001)

Existem diversas configurações para equipamentos do método Schlieren. O

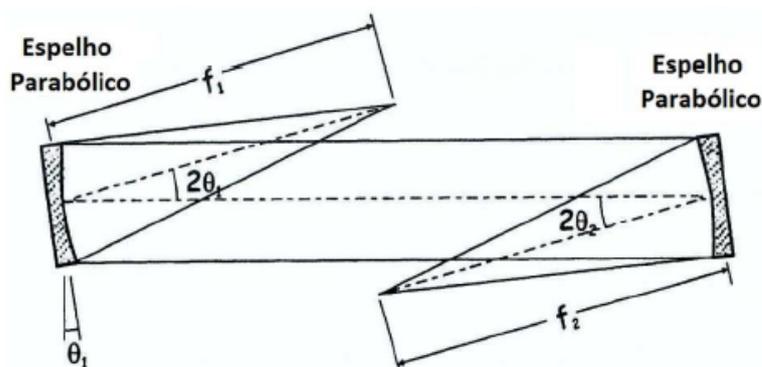
utilizado no CVR do Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LabCET) é o Schlieren tipo Z, a configuração mais popular existente. Este tipo utiliza dois espelhos côncavos parabólicos opostamente inclinados. As Fig. 12 e Fig. 13 ilustram a configuração do Schlieren tipo Z.

Figura 12 – Configuração Schlieren tipo Z



Fonte – Adaptado de Settles (2001)

Figura 13 – Configuração de Schlieren tipo Z mostrando os ângulos e focos apropriados



Fonte – Adaptado de Settles (2001)

Na Fig. 12, vê-se uma fonte de luz divergente, posicionada no ponto focal f_1 do primeiro espelho (à esquerda). Como a fonte de luz está no ponto focal f_1 do primeiro espelho (Fig. 13) e este se encontra inclinado de um ângulo δ_1 com relação ao eixo y , os raios refletidos por este espelho tem uma inclinação de $2\delta_1$ com relação aos raios incidentes. Isso faz com que os raios, que antes eram divergentes, sejam colimados. Estes raios, agora paralelos, atravessem a região de teste e atingem o segundo espelho (à direita). O segundo espelho está opostamente inclinado com relação ao primeiro espelho, também de um ângulo δ_1 com relação ao eixo y . Este converge o feixe de luz para seu ponto focal f_2 . Neste ponto é introduzida a lâmina de corte, necessária para se obter o efeito Schlieren. Uma câmera é colocada após a

lâmina de corte, para visualização e gravação da imagem. A trajetória percorrida pelo feixe de luz, desde a saída da fonte até a chegada na câmera lembra a letra z, daí o nome desta configuração.

Embora o Schlieren tipo Z apresente algumas vantagens, o fato dos espelhos estarem inclinados para fora de seus eixos ópticos geram algumas aberrações que devem ser tratadas. Settles (2001) afirma que existem duas aberrações fora do eixo: coma e astigmatismo. Se qualquer um deles sair do controle, haverá resultados de iluminância da imagem de Schlieren irregular, mesmo quando a área de teste estiver livre de Schlieren.

A coma é uma característica dos espelhos parabólicos. Um feixe de luz paralelo no centro do campo se foca perfeitamente no ponto focal do espelho. Entretanto, quando o feixe de luz paralelo atinge obliquamente o espelho (fora do eixo óptico), as diferentes partes do espelho não refletem a luz para o mesmo ponto. Quanto mais distante do centro do eixo, mais significativo este efeito. Uma fonte de luz pontual não forma um ponto ou um círculo, e sim vários círculos, formando um cone, que lembra um cometa. Daí o nome coma.

Devem-se usar espelhos idênticos e todos os elementos ópticos devem ser centrados no mesmo plano. Essa é uma das vantagens do método tipo Z: é livre de coma se os espelhos forem perfeitamente idênticos e forem dispostos como foi dito anteriormente. Uma disposição não-simétrica onde os espelhos estão desalinhados para o mesmo lado deve ser evitada, pois, o coma é dobrado ao invés de ser cancelado.

Diferente da coma, o astigmatismo não pode ser eliminado do método tipo Z. A palavra literalmente significa “fora do ponto”, ou a incapacidade de focar um ponto. Dada uma determinada posição do objeto, pode-se definir um plano tangencial que corta o sistema óptico e contém o objeto e um plano sagital que corta o sistema óptico perpendicular a este plano. Isso faz com que a imagem de um ponto apareça primeiramente alargada horizontalmente (porque a focalização dos raios no plano tangencial ocorre antes) e depois verticalizada (porque a focalização dos raios no plano sagital ocorre depois).

A posição e a orientação da lâmina de corte limitam os efeitos do astigmatismo. Para isso, usa-se uma lâmina horizontal para o foco tangencial ou uma lâmina vertical no foco sagital. A correta aplicação da orientação da lâmina pode ser observada na Fig. 11 ela escurece uniformemente. Se a imagem não escurecer uniformemente, significa que a orientação (vertical ou horizontal) e/ou posição (plano tangencial ou plano sagital) da lâmina estão incorretas.

2.6 FONTES DE ERRO

Dado que praticamente todos os parâmetros deste trabalho serão resultados de medições na bancada experimental, deve-se ter um conhecimento completo do sis-

tema de medição e das incertezas intrínsecas a ele. Os parâmetros, pressão inicial na câmara, pressão parcial de gases, variação da pressão em decorrência da combustão, tensão e corrente nos terminais dos eletrodos, e tempo de medição são resultados de medições diretas na bancada. Já outros parâmetros, como velocidade de queima, energia de ignição e razão de equivalência, são obtidos por medições indiretas através dos resultados obtidos nos parâmetros de medição direta. É fundamental conhecer como cada uma das variáveis exerce influência sobre a outra, para se ter um conhecimento dos maiores geradores de incertezas nos experimentos e se possam sugerir melhorias pontuais e eficientes.

Diferentes fontes possíveis de incerteza resultantes de grandes discrepâncias nas medições de velocidade da chama laminar podem ser citadas: preparação da mistura, ignição, flutuabilidade, instabilidade, confinamento, radiação, comportamento de estiramento não linear e extrapolação.

2.7 TRABALHOS PRÉVIOS NA BANCADA DO CVR NO LAB CET

No trabalho de R. M. Hartmann (2009), analisa-se dois métodos na medição da velocidade de queima em regime laminar e turbulento, um método óptico e outro baseado num modelo termodinâmico ambos para misturas de combustíveis com ar em câmara de volume constante. Estes métodos são discutidos e as suas capacidades preditivas são comparadas. Além disso, apresenta aplicações dos modelos com dados de literatura, as capacidades preditivas são discutidas e comparadas onde é finalmente proposto o projeto da construção do CVR do Lab CET utilizado no presente trabalho.

No trabalho de E. M. Hartmann (2014) foi efetuada a instrumentação e operacionalização da bancada do CVR, onde é usado o método óptico Schlieren na configuração tipo Z, para a análise ótica da propagação da frente de chama que levam à transição de chama laminar para turbulenta. Também a bancada disponibiliza uma interfase que permite controlar a aquisição de dados de pressão, temperatura, ignição e as imagens capturadas por uma câmera de alta velocidade. Descreve-se também o procedimento a ser realizado em um teste e finalmente realiza a validação medindo a velocidade de chama do metano o qual é um combustível padrão amplamente usado na literatura.

No trabalho de Monteiro (2015) estuda-se a velocidade de chama não esticada através da extrapolação usando uma relação linear entre a taxa de estiramento de chama e a velocidade de propagação. Os combustíveis usados foram o etanol, iso-octano, n-heptano, gasolina, gasolina com 27% de etanol em volume e dois simulacros (surrogates) testados a 100 kPa, temperatura que abrange 298 K a 408 K em função a razão de equivalência no intervalo de 0,6 a 1,4. Também estudou o efeito e a dependência da temperatura onde foi formulada uma relação empírica para que a velocidade laminar de chama seja estimado fora de pontos experimentais.

Segundo Patiño (2017) para a obtenção da velocidade de chama laminar os ensaios foram realizados na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As condições iniciais de medição para os combustíveis primários foram: 100 kPa de pressão e 400 K de temperatura em função da razão de equivalência no intervalo de 0,6 a 1,4 com passo de 0,1; para o caso do combustível binário: 100 kPa de pressão e 400 K de temperatura em função da razão de equivalência no intervalo de 0,8 a 1,3 com passo de 0,1. Essas condições fornecem uma base para a análise da combustão em motores de combustão interna inflamados por faísca. Também para os combustíveis primários foram medidas as velocidades de chama laminar em função da temperatura inicial, neste caso para valores de 300 K, 325 K, 350 K, 375 K e 400 K, cada uma com pressão inicial igual a 100 kPa e razão de equivalência igual a 1,0. Os testes foram feitos com três repetições por cada valor de razão de equivalência no caso dos combustíveis primários e duas repetições para o caso do combustível binário.

No trabalho de Miranda (2019) desenvolvido no mesmo CVR do presente trabalho, visou estimar as incertezas na medição da S_L em um CVR. A S_L de misturas ar-combustível é medida indiretamente a partir da observação óptica da propagação externa de uma chama esférica. Os erros aleatórios de medição nos valores da S_L têm origem em erros aleatórios no preenchimento da massa do reator com combustível e ar, na pressão e temperatura iniciais da mistura reativa, na aquisição e tratamento das imagens visíveis de alta velocidade e no tratamento matemático dos efeitos do estiramento da chama. Os erros aleatórios nessas variáveis se propagaram de forma complexa para compor o erro de medição final. Utilizaram uma técnica de Monte Carlo para avaliar a propagação do erro. Os cálculos foram realizados no Matlab. Para as condições comuns encontradas na medição da velocidade de chama laminar para combustíveis de hidrocarbonetos líquidos, a propagação de erros aleatórios resultou em incertezas que variam de $\pm 3,5\%$ em razões estequiométricas de 0,7 e 1,4, a $\pm 0,8\%$ em torno da razão estequiométrica de 1,1, onde os efeitos de erros aleatórios se reduzem ao mínimo. Os erros na temperatura não queimada têm maior importância para misturas pobres de combustível e aqueles na pressão não queimada e na massa de combustível são os mais importantes para misturas ricas em combustível. Temperaturas mais altas reduzem o efeito da temperatura nos erros gerais.

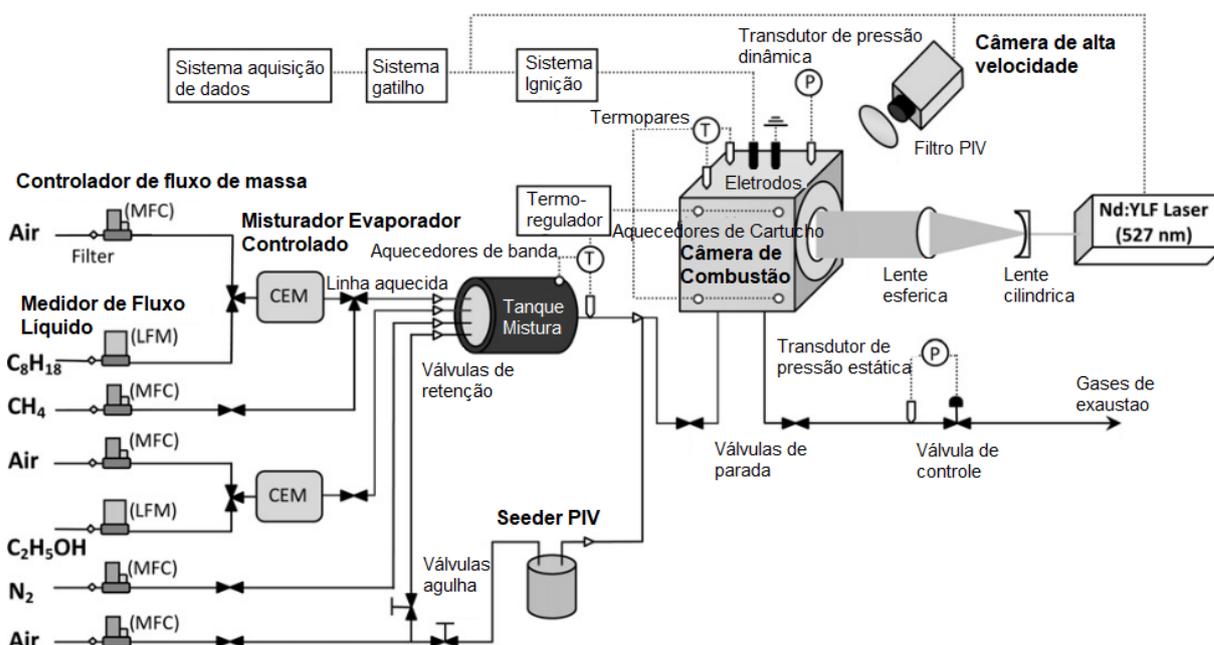
2.8 MEDIÇÕES PARA COMBUSTÍVEIS GASOSOS E LÍQUIDOS

Varea *et al.* (2012) analisaram a influência da pressão da velocidade da chama laminar e o comprimento de Markstein do iso-octano puro, etanol puro e a mistura dos combustíveis. Eles propuseram um novo método para extrair a velocidade de queima laminar a partir da diferença entre a velocidade da chama e a velocidade do gás local na entrada da frente da chama, foi usada para etanol/iso-octano/ar misturado. A precisão dos experimentos foi de $\pm 1,5$ cm/s para pressão de 0,1MPa e de ± 3 cm/s

para pressão de 1MPa. As medidas da velocidade queima laminar não esticada e o comprimento de Markstein para etanol/iso-octano/ar com a variação de pressão de 0,1 até 1 MPa e a variação da fração molar do etanol.

Para medir a velocidade de combustão laminar, os experimentos foram conduzidos em um recipiente de volume constante e de alta pressão e alta temperatura (Fig. 14), equipado com diferentes sensores e um sistema óptico.

Figura 14 – Aparato experimental



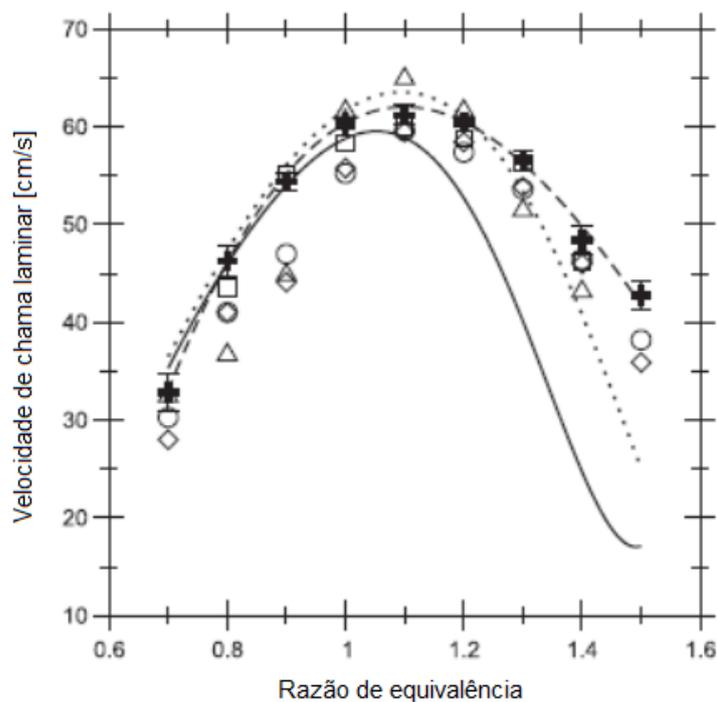
Fonte – Adaptado de Varea *et al.* (2012)

O efeito da pressão na velocidade de queima do combustível puro foi correlacionado por $u_n^0(P) = u_n^0(P^0)(P/P^0)^\beta$. Atenção especial foi dada ao efeito da taxa de equivalência e mistura de combustível no poder expoente β . A correlação proposta expressa o efeito da pressão, equivalência e a fração molar de etanol no iso-octano a temperatura constante de 373K.

Velocidades de combustão laminar para o etanol e iso-octano/chamas de ar obtidas com este método discutido, são apresentados nas Fig. 15 e 16. Os dados apresentados são comparados com os obtidos na literatura para várias configurações geométricas: da expansão da chama com extrapolação não linear ao alongamento zero, da expansão da chama com extrapolação linear ao estiramento zero, de chamas gêmeas simétricas na configuração do jato oposto, a partir do método de fluxo de calor e do mecanismo de combustão a uma temperatura constante de 373 K.

Com base em uma nova ferramenta para extração da velocidade de queima da velocidade da chama e da velocidade do gás fresco local na entrada da frente de

Figura 15 – Velocidades de combustão laminar de chamas de etanol/ar à pressão atmosférica e temperatura de 373K



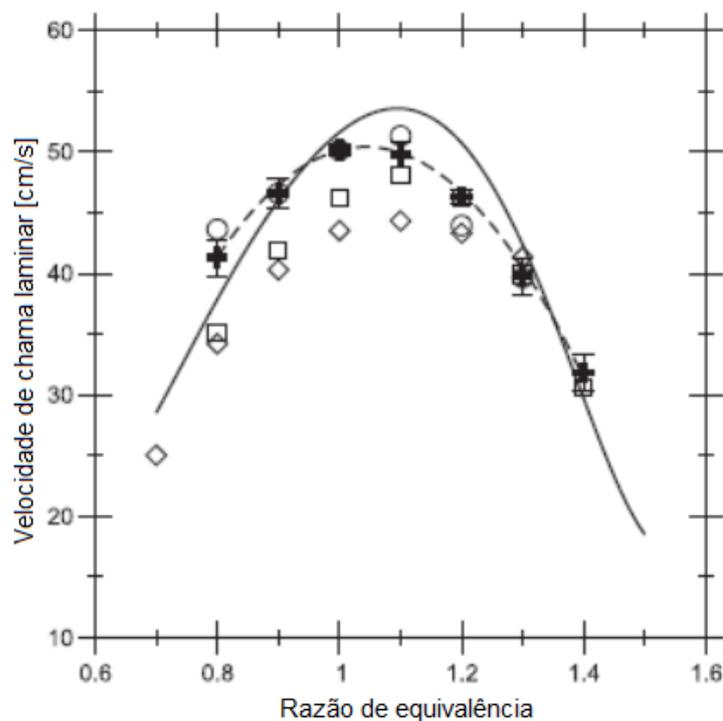
Fonte – Adaptado de Varea *et al.* (2012)

chama, foram realizados experimentos para avaliar as influências de pressão, razão de equivalência e fração molar de etanol em iso-octano / ar chamas na velocidade de queima laminar. Esta abordagem forneceu informação adicional como sensibilidade à chama ao alongamento da chama representada pelo comprimento de Markstein em relação aos gases frescos Lu e uma medição direta da velocidade de queima laminar não esticada, sem quaisquer suposições sobre a adiabaticidade e sobre as propriedades da mistura de combustível.

Beeckmann, Cai e Pitsch (2014) analisaram a propagação da chama laminar utilizando o método de vaso fechado para adquirir dados experimentais sobre pressões elevadas e temperaturas para metanol, etanol, n-propanol e n-butanol. Eles utilizaram o método do vaso de combustão para verificar experimentalmente a velocidade de chama laminar com a literatura. Utilizaram para mistura metano/ar a uma pressão inicial de 1 atm e uma temperatura inicial de $\geq 300\text{K}$. A Fig. 17 compila os dados experimentais de vários grupos de pesquisa, que também foram adquiridos pelo método do vaso de combustão.

Para o ensaio dos outros combustíveis, Beeckmann, Cai e Pitsch (2014), ajustou uma temperatura de 373K antes da ignição, uma pressão de 10 bar e variando a razão de equivalência de 0,7 a 1,3. Na Fig. 18 é traçado o gráfico para o etanol/ar e a Fig. 19

Figura 16 – Velocidades de combustão laminar de iso-octane/ar à pressão atmosférica e temperatura de 373K



Fonte – Adaptado de Varea *et al.* (2012)

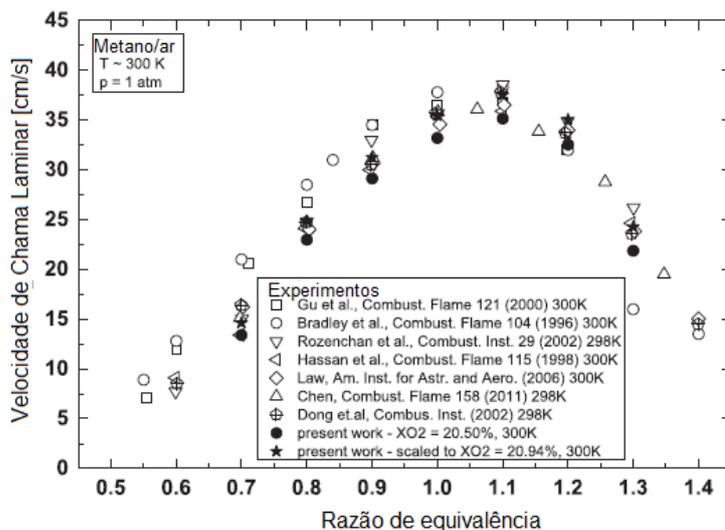
de n-propanol/ar.

De modo a investigar a velocidade de queima laminar sob alta pressão e temperatura, os experimentos foram conduzidos em um vaso esférico de combustão para metanol, etanol, n-propanol e n-butanol. Os dados experimentais são comparados com as velocidades de queimadas laminares numericamente derivadas calculadas com diferentes modelos cinéticos disponíveis na literatura.

Para Beeckmann, Cai e Pitsch (2014), os dados experimentais tanto para ambiente quanto para alta pressão mostram o mesmo comportamento geral. O metanol queima de maneira mais rápida em condições ricas. Geralmente, boa concordância é encontrada para a pressão ambiente entre os modelos cinéticos e os experimentos. As diferenças foram principalmente em 10%. No entanto, os modelos tendem a menosprezar os resultados experimentais para maior pressão, que precisa ser melhorada. As diferenças são maiores para n-propanol do que para metanol e etanol.

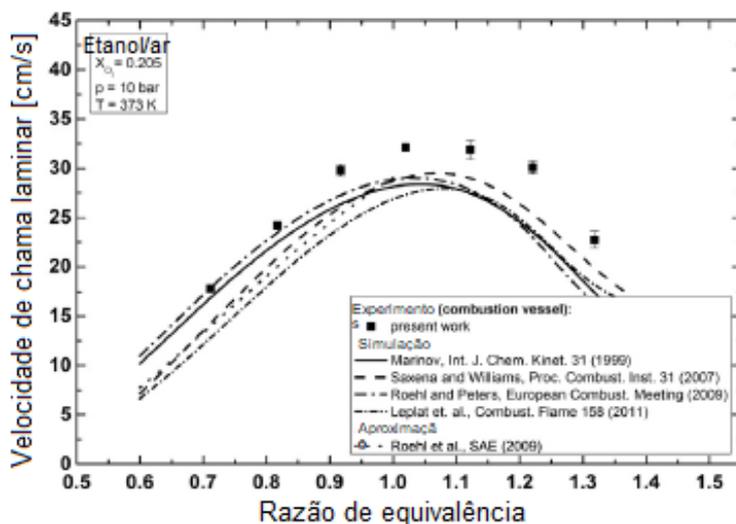
Dirrenberger *et al.* (2014) mediu as velocidades de queima laminar usando um queimador adiabático de chama plana. O aparelho consiste em um queimador montado em uma câmara plenum. Os testes foram realizados nas temperaturas de 298K, 358K e 398K na pressão de 1atm. Os combustíveis ensaiados foram iso-octane, n-heptane, etanol e tolueno com ϕ de 0,6 até 1,6 com um passo de 0,5. A velocidade de

Figura 17 – Velocidade de chama laminar para metano/ar em função da equivalência



Fonte – Adaptado de Beeckmann, Cai e Pitsch (2014)

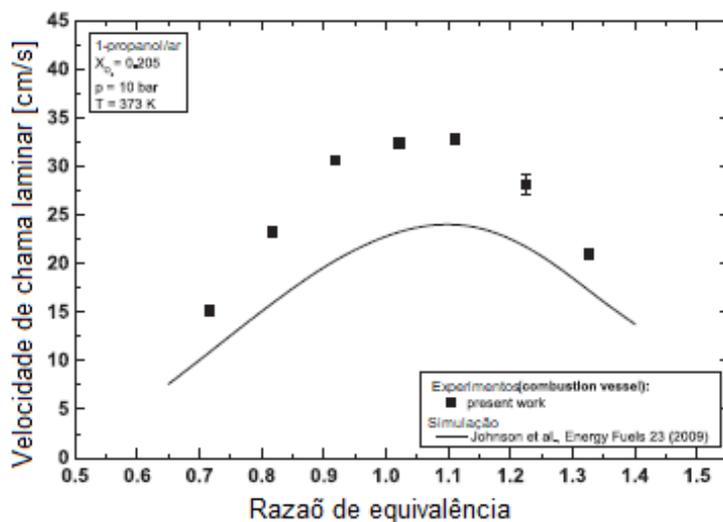
Figura 18 – Experimentos e simulações de velocidade de chama laminar para etanol/ar em função da razão de equivalência. P=10bar, T=373K e X_{O₂,ar}=0,205



Fonte – Adaptado de Beeckmann, Cai e Pitsch (2014)

queima laminar pode chegar a um erro global de 1,5%. Os resultados obtidos para as misturas estudadas, e para n-heptano puro, iso-octano, tolueno e etanol, foram simulados usando um mecanismo cinético detalhado e obtiveram um resultado satisfatório, segundo eles. Na Fig. 20 é representado os valores da velocidade de chama laminar em 398K e 1atm de iso-octane e n-heptano com o intuito de comparar com os dados com o presente trabalho.

Figura 19 – Experimentos e simulações de velocidade de chama laminar para n-propanol/ar em função da razão de equivalência. $P=10\text{bar}$, $T=373\text{K}$ e $X_{O_2,ar}=0,205$

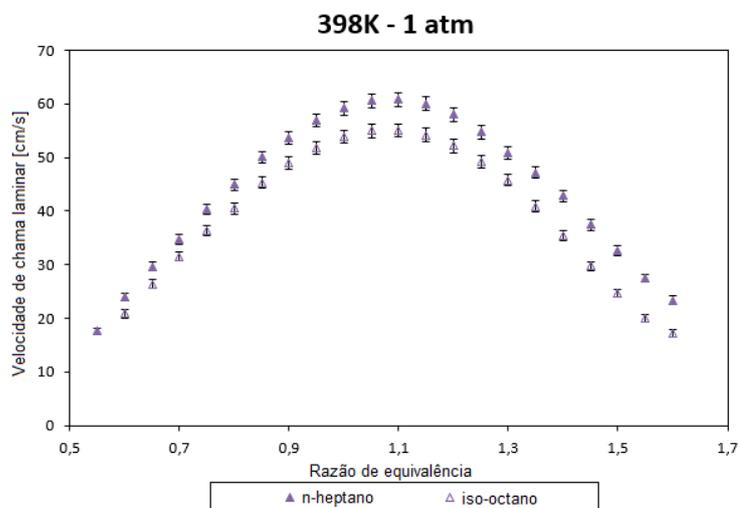


Fonte – Adaptado de Beeckmann, Cai e Pitsch (2014)

Chen (2015) investiga a precisão das velocidades de chama laminar medidas a partir de chamas esféricas que se propagam para fora. Concentraram-se em misturas de metano/ar a temperatura e pressão normais, com uma variedade de dados relatados na literatura. Observam que existem grandes discrepâncias na medição da velocidade da chama laminar, o que tornou os dados experimentais inúteis para restringir a incerteza dos modelos químicos. Diferentes fontes de incerteza / imprecisão (incluindo preparação de mistura, ignição, flutuabilidade, instabilidade, confinamento, radiação, comportamento de estiramento não linear e extrapolação). Descobriram que a incerteza na razão de equivalência trouxe uma grande inconsistência na medição da velocidade da chama laminar, especialmente para misturas e experimentos off-estequiométricos usando um manômetro com precisão normal ou baixa. Para misturas metano/ar ricas em combustível, os grandes desvios na medição da velocidade da chama laminar podem ser parcialmente causados por comportamento de extração não-linear e extrapolação. A mudança da influência de diferentes fontes de incerteza com pressão inicial, temperatura inicial e número de carbono combustível também é discutida. Além disso, mostraram que a discrepância nos dados experimentais brutos pode ser ocultada após a extrapolação ser conduzida.

Y. Wu (2017) analisou a propagação da chama laminar em uma câmara de combustão de alta pressão e alta temperatura de combustíveis líquidos, como o querosene. O diagnóstico óptico usado para medir a velocidade da chama baseia-se na detecção do contorno da chama usando quimiluminescência OH^* , OH^- e acetona/aromático —

Figura 20 – Velocidade de chama laminar em 398K e 1 atm dos combustíveis iso-octane e n-heptane

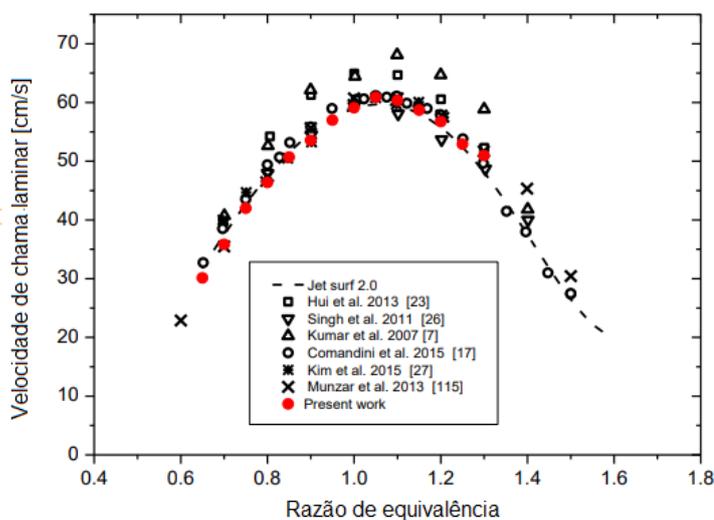


Fonte – Adaptado de Dirrenberger *et al.* (2014)

Fluorescência induzida por laser planar (Fluorescência induzida a laser planar (PLIF)) e comparou-se com a literatura e as previsões do programa JetSurf 2.0. O ensaio foi realizado para três compostos do querosene puro o n-decano, o n-propilbenzeno e o n-propilciclohexano, avaliou para as temperaturas de 400, 423 e 473K e equivalência da combustão entre 0,6 e 1,3 na pressão atmosférica. Na Fig. 21 é plotado um gráfico entre velocidade de chama laminar (S_L) pela equivalência de combustão (φ) comparado o experimento do n-decano com a literatura para a temperatura de 400K. Na Fig. 22 comparam-se os dados para o n-decano entre as temperaturas de 400, 423 e 473K plotando o gráfico $S_L \times \varphi$. O autor concluiu que os compostos aromáticos-PLIF, em comparação com a quimiluminescência OH^* , podem determinar diretamente a borda do gás fresco e não há necessidade de corrigir a área da chama pela espessura da chama. No entanto, uma limitação deste diagnóstico é a sua aplicabilidade limitada ao caso dos combustíveis fluorescentes. No caso de combustíveis opticamente transparentes, o uso de um combustível marcador introduzido no combustível pode ser uma alternativa para visualizar a zona de gases frescos, mas isso inevitavelmente levará a um viés sistemático na velocidade da chama laminar resultante (modificação da composição do combustível).

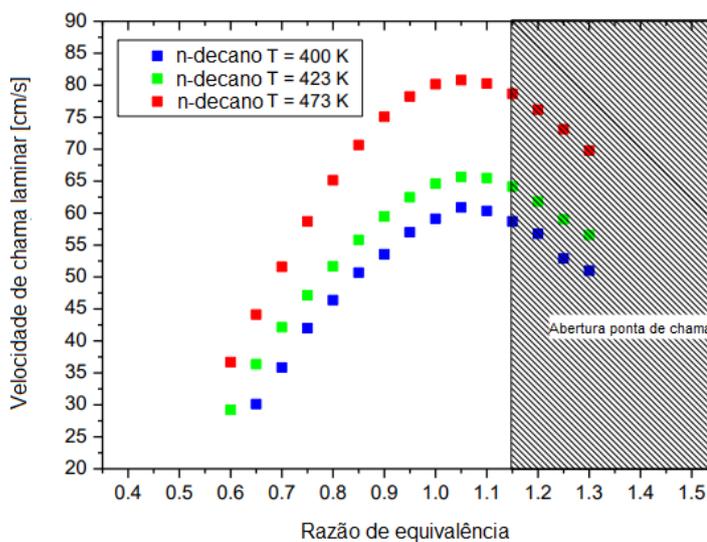
No trabalho proposto por F. Wu, A. P. Kelley e C. K. Law (2012) avaliou as velocidades de propagação de chamas esféricas em expansão de ciclohexano, metilciclohexano e etilciclohexano em misturas de oxigênio/inerte medidas em um recipiente aquecido de câmara dupla, com as correspondentes velocidades de chama laminar extraídas deles por meio de extrapolação não linear. As medições foram realizadas em

Figura 21 – Comparação entre o experimento realizado por Yi Wu e a literatura



Fonte – Adaptado de Y. Wu (2017)

Figura 22 – Efeito da temperatura na velocidade chama laminar do n-decano

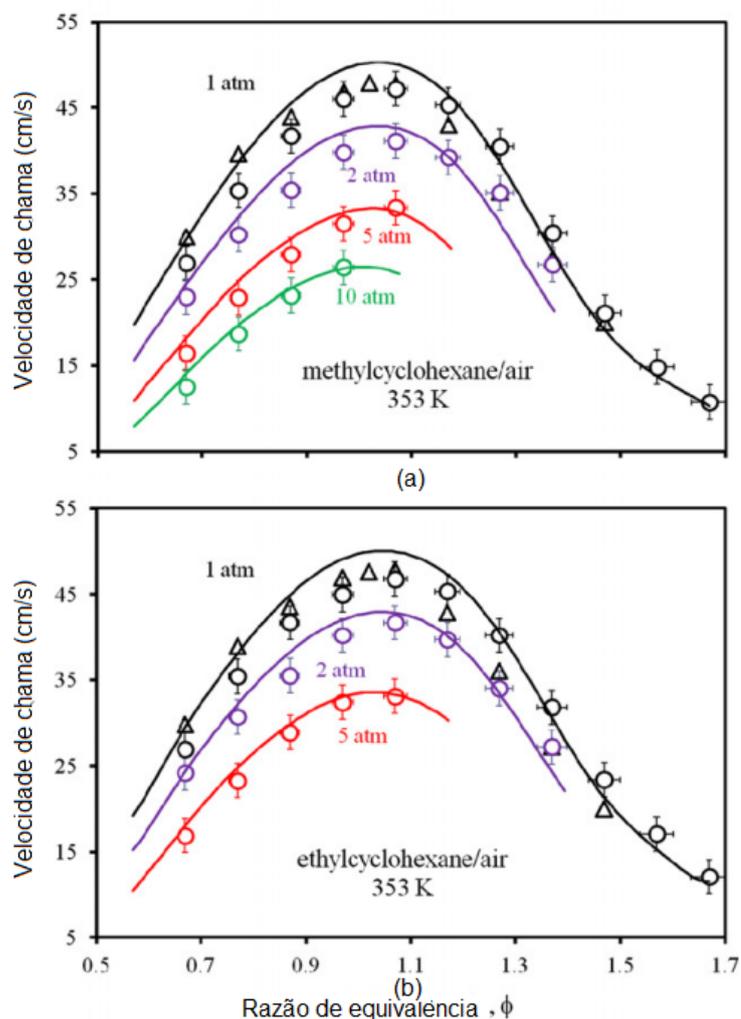


Fonte – Adaptado de Y. Wu (2017)

pressões atmosféricas e elevadas até 20 atm. Na Fig. 23 apresenta as velocidades de chama laminar de metilciclohexano e etilciclohexano em várias pressões com ar como oxidante, temperatura do gás não queimado de 353 K.

As simulações computacionais foram realizadas usando o mecanismo JetSurF 2.0, resultando em concordância satisfatória com as medições experimentais em todas as pressões, com uma ligeira superestimação em 1 atm. Com o aumento da pressão

Figura 23 – Velocidade de chama laminar para metilciclohexano e etilciclohexano para variação de pressão



Círculos: dados experimentais; Triângulos: dados de literatura; Linhas sólidas: valores calculados usando o mecanismo JetSurF 2.0.

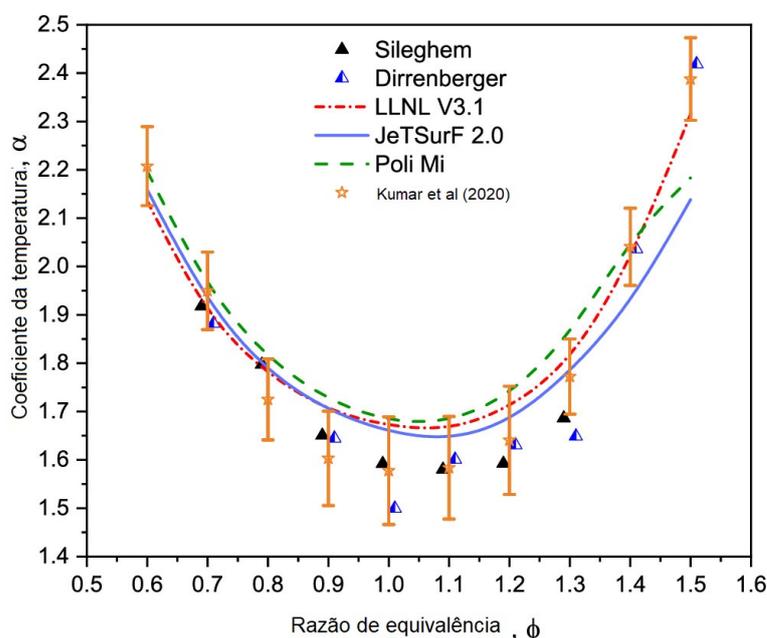
Fonte – Adaptado de F. Wu, A. P. Kelley e C. K. Law (2012)

em cada combustível a velocidade de chama laminar tende a reduzir. As medições revelam a seguinte tendência para as velocidades de chama: ciclohexano > n-hexano > metilciclohexano etilciclohexano em todas as pressões, com a diferença máxima sendo aproximadamente 5% a 1 atm e 13% a 10 atm.

No trabalho de Kumar *et al.* (2020) mediram velocidade de queima laminar para temperaturas de mistura acima da temperatura de autoignição de misturas pré-misturadas de n-heptano + ar usando um método de canal divergente de mesoescala aquecido externamente. Medições diretas da velocidade de queima laminar foram realizadas a 1 atm de pressão para uma faixa de temperatura de mistura não queimada (350 – 600 K) com a razão de equivalência da mistura variando de ϕ 0,6 a 1,5. A

correlação não linear da lei de potência foi proposta para delinear o efeito da mudança na temperatura da mistura na variação da velocidade de queima em várias razões de equivalência. Um mínimo valor do expoente de temperatura é observado para misturas estequiométricas de n-heptano/ar. O valor máximo de queima laminar a velocidade é medida para ϕ 1,1 em todas as temperaturas da mistura. Os conjuntos de dados relatados são comparados com os dados experimentais disponíveis na literatura, apresentado na Fig. 24 o coeficiente da temperatura pela razão de equivalência.

Figura 24 – Variação do expoente da temperatura, α , pela razão de equivalência



Fonte – Adaptado de Kumar *et al.* (2020)

Eles tiveram uma boa concordância dos dados, foi observada com as previsões do mecanismo de reação em todas as misturas não queimadas. As previsões de outros modelos cinéticos mostraram uma ligeira subestimação em temperaturas de mistura mais altas. Sensibilidade a análise usando o mecanismo foi relatada para destacar a contribuição de reações-chave aumentando/reduzindo a velocidade de chama laminar em temperaturas de mistura de 470 e 600 K. Com o aumento da temperatura da mistura de 470 para 600 K, a influência da reação de ramificação em cadeia ($H + O_2 \rightarrow O + OH$) na velocidade de queima laminar aumenta quase 63,5%. Formado um radical viniloxi (CH_2CHO) da oxidação de um radical vinil (C_2H_3) aumentando a velocidade de queima a uma temperatura de 470 K. A oxidação de C_2H_3 (a 600 K) torna-se crucial para governar a detonação do motor na oxidação de n-heptano a baixa temperatura. Isso é deduzido do diagrama do caminho da reação que a produção de um composto altamente reativo, C_2H_2 , a 600 K desempenha um papel significativo e governa a taxa de reação global da mistura.

2.9 GASOLINA COMUM

A gasolina é um produto obtido a partir do refino do petróleo e sua composição depende de sua utilização, de sua origem e dos processos de refino do petróleo. A gasolina automotiva é uma mistura de hidrocarbonetos contendo desde 4 até 12 átomos de carbono, com pontos de ebulição entre 30 °C e 225 °C. Com base no seu número de octano, as gasolinas automotivas são classificadas, de modo geral, em dois tipos: “regular” e “premium”. No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) especifica três tipos de gasolinas automotivas, tipo A, tipo B e tipo C, sendo a gasolina do tipo B de uso exclusivo das forças armadas e o tipo A, a gasolina comum comercial (ANP, 2022).

A gasolina comum brasileira a partir de 1º de janeiro de 2022 foi determinada com um mínimo de 93 RON e 82 para o MON (PETROBRAS, 2021)(ANP, 2022).

O número de octano é uma escala entre 0, que corresponde a um combustível que tem o mesmo poder antidetonante do n-heptano, e 100, combustível com características iguais às do iso-octano, porém, alguns tipos de compostos têm um poder antidetonante intrínseco maior que o iso-octano e, portanto, possuem octanagem maior que 100, como, por exemplo, os aromáticos puros ou suas misturas, éteres e álcoois de baixo peso molecular. Uma gasolina com número de octano igual a 80, por exemplo, apresenta a mesma resistência à detonação por compressão que uma mistura com 80% de isooctano e 20% de n-heptano (MACHADO, 2012).

Para a avaliação do número de octano das gasolinas automotivas existem dois métodos-padrão disponíveis:

2.9.1 Número de octanagem de pesquisa (RON)

O tipo mais comum de classificação de octanas em todo o mundo é o Número de octanagem de pesquisa (RON), com variação de 40 a 120, encontrado pelos métodos de teste especificado por ASTM-D2699 (2019) e é determinado pelo funcionamento do combustível em um motor a 600RPM e uma temperatura de entrada de 52°C de teste com uma taxa de compressão variável sob condições controladas e comparando os resultados com os das misturas de isooctano e n-heptano. Resistência da gasolina à detonação por compressão sob condições mais suaves de trabalho e a uma rotação de cerca de 600RPM (TREESE S. A.; JONES, 2015).

2.9.2 Número de octanagem do motor (MON)

Outro tipo de índice de octanagem, chamado Número de octanagem do motor (MON) com variação de 40 a 120, pelo métodos de teste especificados pela ASTM-D2700 (2019) é determinado a 900 rpm do motor monocilíndrico, de quatro tempos, carburado, taxa de compressão variável com temperatura de entrada de 149°C. O teste

MON usa um motor de teste semelhante ao usado no teste RON, mas com uma mistura de combustível pré-aquecida, maior velocidade do motor e tempo de ignição variável para aumentar a resistência à detonação do combustível. Dependendo da composição do combustível, o MON de uma bomba de gasolina moderna será cerca de 8 a 12 menor que o RON, mas não há ligação direta entre RON e MON (DABELSTEIN, 2007).

2.9.3 Índice Anti-Knock (AKI)

Alguns países utilizam o Índice Anti-Knock (AKI) para determinar o desempenho antidetonante do combustível e definir ao número de octano requerido pelos motores e que, conseqüentemente, deve ser atendido pelas gasolinas, no lugar do $glsMON$ ou RON. O que ocorre é que, dependendo do projeto do motor do veículo e das condições em que ele opera, o desempenho antidetonante do combustível pode ser mais bem representado por MON ou por RON. Com o AKI, estima-se o desempenho antidetonante do combustível para um universo mais amplo de veículos o que o coloca em vantagem e definido como a média entre as octanagens MON e RON, ou seja: $AKI = (MON + RON)/2$ (MACHADO, 2012).

2.10 ESPÉCIES QUÍMICAS PURAS

2.10.1 Isoparafina: 2,2,3 — Trimetilbutano (Triptano)

2,2,3-Trimetilbutano (triptano) é um potencial impulsionador da octanagem da gasolina com um RON de 112,0 e MON 101,3, de formulação molecular C_7H_{16} , um isômetro ramificado do heptano, ele é o isômero de maior octanagem. Estudos recentes mostraram que pode ser produzido cataliticamente com alta seletividade de metanol (CH_3OH) e éter dimetílico (Éter dimetílico (DME)), que apresenta uma rota promissora para a utilização de derivados de biomassa como combustíveis para transporte. Compreender as propriedades de ignição do triptano em condições relevantes do motor é crucial para uma avaliação posterior (ATEF *et al.*, 2019).

O triptano é classificado como um potencial aditivo da gasolina, onde possui propriedades desejáveis, semelhantes à gasolina convencional, de pontos de ebulição e fusão, propriedades de corrosão, toxicidade, inflamabilidade e ponto de fulgor (FARRELL; HOLLADAY; WAGNER, 2018).

Compreender a química da combustão do triptano pode ajudar a avaliar sua aplicabilidade como um melhorador antidetonante para a gasolina em motores de ignição por centelha.

Parafinas normais têm a qualidade de octanagem mais baixa de todos os hidrocarbonetos da gasolina e não são normalmente encontradas em abundância nos combustíveis do mercado. As isoparafinas são geralmente encontradas em excesso devido ao seu maior número de octanas. As parafinas variam em número de carbono

de C_4 a C_8 . A mistura de n- e isoparafinas é altamente variável e, devido ao grande número de espécies isoméricas possíveis, nenhuma estrutura parafínica específica está presente em mais do que alguns por cento. Por exemplo, os substitutos de combustível de referência primários amplamente usados, n-heptano e iso-octano, estão presentes apenas em pequenas quantidades (menos de 1%) em combustíveis reais de gasolina (SARATHY; FAROOQ; KALGHATGI, 2018).

2.10.2 Naftênico: Ciclopentano

O conteúdo naftênico da gasolina é limitado a menos de 20% em volume, dado que esses compostos apresentam baixa qualidade de octanagem (RON 102,9 e MON 87,1) e são facilmente convertidos em aromáticos por reforma. Os naftenos típicos encontrados na gasolina estão na faixa de C_5 a C_8 e incluem espécies como isômeros de ciclopentano, ciclohexano, metil ciclopentano, metil ciclohexano e dimetil ciclohexano. O ciclopentano tem o maior número de octanas entre os cicloalcanos (SARATHY; FAROOQ; KALGHATGI, 2018). Com o Ciclopentano com formulação molecular C_5H_{10} .

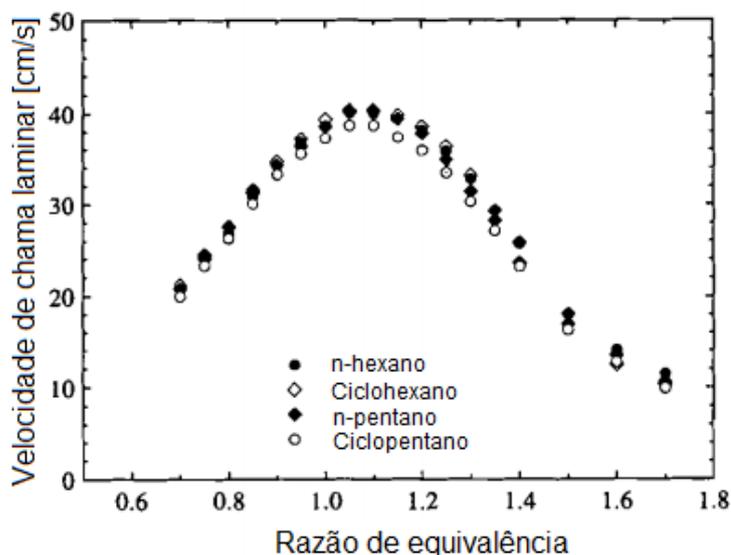
Al Rashidi *et al.* (2017) atribuem a reatividade mais baixa do ciclopentano a barreiras de energia mais altas na formação do estado de transição bicíclico tenso, que aumenta o fluxo para reações de eliminação combinada formando ciclopenteno não reativo e radicais HO_2 .

Ciclopentano com temperatura de chama adiabática de 2299K para uma razão de equivalência de 1. DAVIS e LAW (1998) examinaram e compararam os compostos cíclicos saturados de C_5 e C_6 com suas contrapartes lineares na Fig. 25, com n-hexano, ciclohexano, n-pentano e ciclopentano, utilizando a configuração da chama dupla de contrafluxo na temperatura ambiente e pressão atmosférica. As velocidades de chama do ciclopentano caiu ligeiramente abaixo daquelas do resto dos combustíveis, com cerca do mesmo valor. Eles explicam que essa diferença vem das incertezas experimentais, que dificultou uma interpretação definitiva dos resultados.

2.10.3 Olefina: Diisobutileno

Um aditivo interessante para melhorar a qualidade de octanagem da gasolina é o diisobutileno (DIB), de formulação molecular de C_8H_{16} e RON 104,5 e MON 88,1. As olefinas (alcenos) também são encontradas em quantidades limitadas devido à sua fraca estabilidade oxidativa, reduzindo o tempo de armazenamento dos combustíveis gasolinas. Além disso, as olefinas são frequentemente precursoras úteis para outros produtos químicos de valor agregado (por exemplo, polímeros). As olefinas típicas variam de C_5 a C_8 e incluem penteno linear e ramificado e isômeros de hexeno. Devido à presença de ligações duplas na estrutura molecular, eles apresentam alto número de octanas; mas eles também exibem alta sensibilidade de octanagem (SARATHY; FAROOQ; KALGHATGI, 2018). A presença de olefinas na gasolina pode alterar sua

Figura 25 – Velocidade de chama do ciclopentano



Fonte – DAVIS e LAW (1998)

tendência de detonação e emissões de fuligem. Seus números de octanas são maiores que os das parafinas correspondentes, e a posição da ligação dupla tem um efeito notável na qualidade do antidetonante.

Kaiser *et al.* (1993) examinaram as emissões de escapamento de um motor de ignição por centelha de produção com diisobutileno puro e uma mistura dele com gasolina. Eles descobriram que as emissões de escape do diisobutileno são semelhantes às do iso-octano.

2.10.4 Aromático: Etilbenzeno

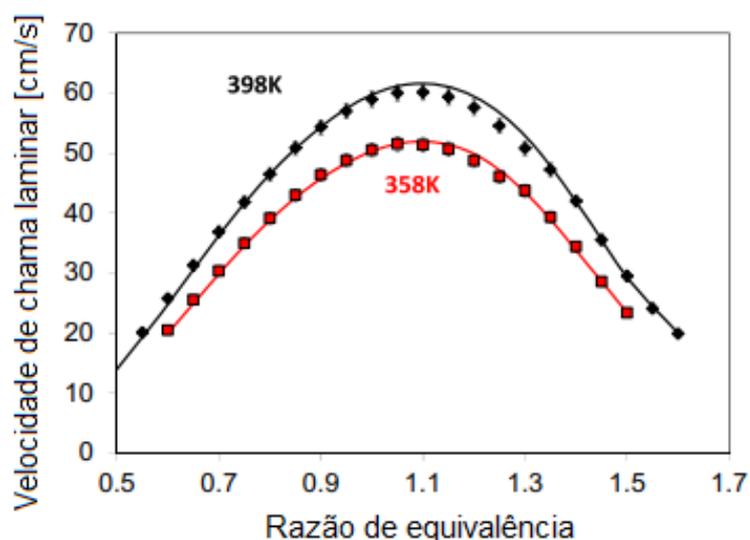
Os aromáticos são os hidrocarbonetos de maior peso molecular nos combustíveis da gasolina, situando-se na faixa de carbono C_6 a C_9 . O final do perfil de destilação da gasolina é tipicamente composto de alquilbenzenos de alto peso molecular. Os aromáticos têm altos índices de octanagem (RON 107,4 e MON 97,9), mas são normalmente limitados a menos de 30-35 vol%, devido à sua propensão para aumentar as emissões de fuligem (material particulado). Além disso, o benzeno é um conhecido cancerígeno, portanto sua concentração na gasolina é limitada a menos de um vol%. Por essas razões, os hidrocarbonetos aromáticos na gasolina combustível são limitados a tolueno, m-xileno, oxileno, (p-xileno é um produto químico valioso, não misturado à gasolina), etilbenzeno e vários isômeros de trimetilbenzeno (SARATHY; FAROOQ; KALGHATGI, 2018).

O etilbenzeno, C_8H_{10} , é o menor hidrocarboneto aromático com uma ligação

C — C na cadeia lateral, sendo uma característica estrutural típica dos componentes substitutos do n-alkilbenzeno, como o n-propilbenzeno e o n-butilbenzeno (LI *et al.*, 2011).

No trabalho de Mehl *et al.* (2015) medidos pelo método de fluxo de calor o Etilbenzeno (P99%) fornecido por Sigma-Aldrich. A incerteza na velocidade de chama laminar pode ser atribuída ao erro nas medições do fluxo de massa que pode levar a uma incerteza global de 1,5%, o erro na leitura da temperatura com termopares que podem levar a uma incerteza de cerca de 0,2 cm/s e a erros devidos diretamente a distorções da chama, como efeitos de borda, por exemplo (cerca de 0,2 cm/s). Possíveis erros relacionados à pureza do combustível são mínimos, visto que os gases utilizados são de alta pureza. Com o ar utilizado de 79% de nitrogênio e 21% de oxigênio. Na Fig. 26 exibem as velocidades de chama laminar para o Etilbenzeno nas temperaturas de 358K e 398K.

Figura 26 – Velocidade de chama laminar em função do raio de equivalência para o EtilBenzeno/Ar para temperaturas de 358K e 398K na pressão atmosférica. Os símbolos são dados experimentais e a linha simulação



Fonte – DAVIS e LAW (1998)

Na Tab. 1 é comparado os valores de RON, MON, AKI e sensibilidade (RON - MON) dos combustíveis mencionados anteriormente que serão utilizados no desenvolvimento deste trabalho em comparação com a gasolina comum.

Combustível	RON	MON	AKI	Sensibilidade
Gasolina Comum	93	82	87,50	11
Trimetilbutano	112	101,3	106,65	10,7
Ciclopentano	102,9	87,1	94,55	15,8
Diisobutileno	104,5	88,1	96,3	16,4
Etilbenzeno	107,4	97,9	102,65	9,5

Tabela 1 – Comparação de dados de RON, MON, AKI e Sensibilidade dos combustíveis de alto desempenho e gasolina comum

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve a bancada experimental desenvolvida, mostrando os materiais utilizados e também os que foram desenvolvidos internamente. Além disso, será também explicado como estes materiais estão dispostos e como estão interligados. Por fim, será descrito o procedimento de um ensaio.

3.1 BANCADA EXPERIMENTAL

3.1.1 Reator a Volume Constante

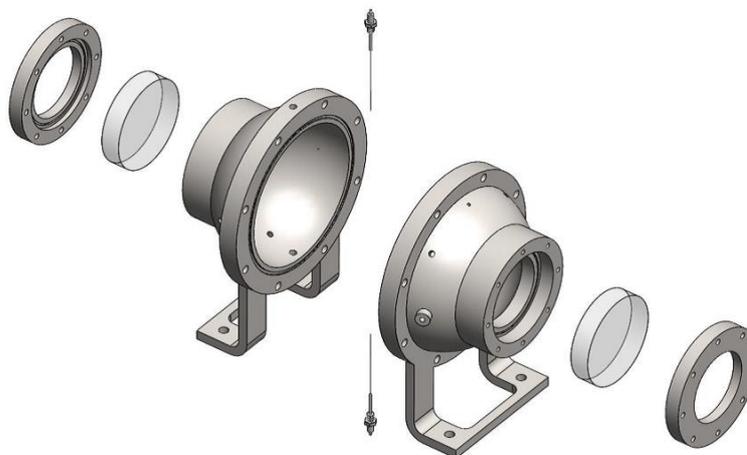
A bancada onde os experimentos foram conduzidos é separada em seis subsistemas interligados: (i) o reator propriamente dito; (ii) sistema de enchimento; (iii) sistema de esvaziamento; (iv) sistema de aquisição de dados e transdutores; (v) sistema de ignição, (vi) sistema óptico e (vii) controle de temperatura. Tais subsistemas são descritos em maiores detalhes nas próximas seções.

Bancada desenvolvida no LabCET com principal referência a bancada desenvolvida por Eisazadeh-Far na Universidade Northeastern. No intuito de melhorar a faixa de aplicabilidade do experimento, fazendo algumas alterações em relação à bancada desenvolvida por Eisazadeh-Far (2010). Raio interno aumentado, para permitir a medição de velocidades de chamas mais elevadas; O reator foi feito esférico e munido com janelas, assim permite-se a medição óptica e de pressão simultaneamente; as paredes foram elaboradas mais espessas, assim como as janelas, para permitir alcançar pressões mais elevadas; O reator abre-se em duas metades verticais, facilitando a movimentação das duas partes; A iluminação foi modificada para admitir a variação da intensidade da luz; vários acessos para instrumentação e atuação foram preparados na carcaça do reator. Na Fig. 27 é apresentado a bancada experimental

Essa descrição também pode ser encontrada no trabalho anterior de E. M. Hartmann (2014), onde o CVR foi montado para trabalhar com combustíveis gasosos. Aqui, para experimentar com combustíveis líquidos, algumas adaptações são feitas. A Fig. 28 mostra uma vista explodida do CVR laminar.

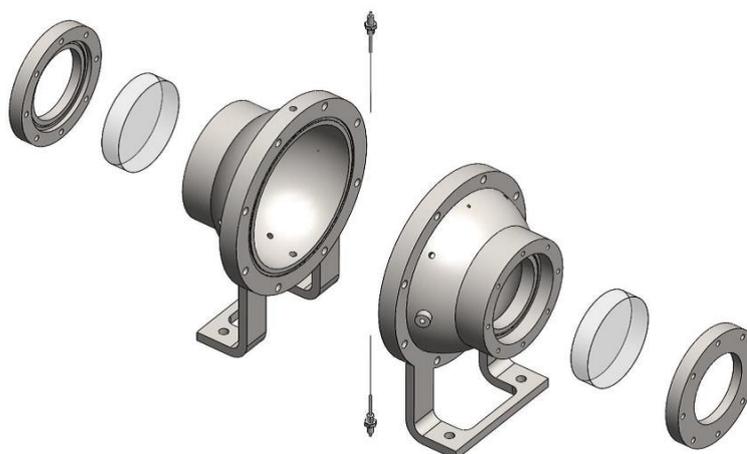
O CVR foi projetado para permitir a aquisição de dados de pressão e temperatura em função do tempo. Consiste basicamente em duas cascas semiesféricas, fundido em aço inoxidável American Iron and Steel Institute (AISI) 316, montadas através de uma junta com o-ring, formando em seu interior uma esfera com raio de 150 mm. Além disso, o reator possui dois flanges onde são colocadas janelas de quartzo paralelas e co-axiais para visualização da propagação da chama no seu interior e para permitirem a coleta de dados pelo método óptico com 75 mm de raio e 5 mm em espessura. Os hemisférios possuem ainda furos para posicionamento de transdutores de pressão e temperatura, fixação de eletrodos de ignição e eletrodos de detecção de

Figura 27 – Bancada experimental



Fonte – Do Autor

Figura 28 – Vista explodida do CVR



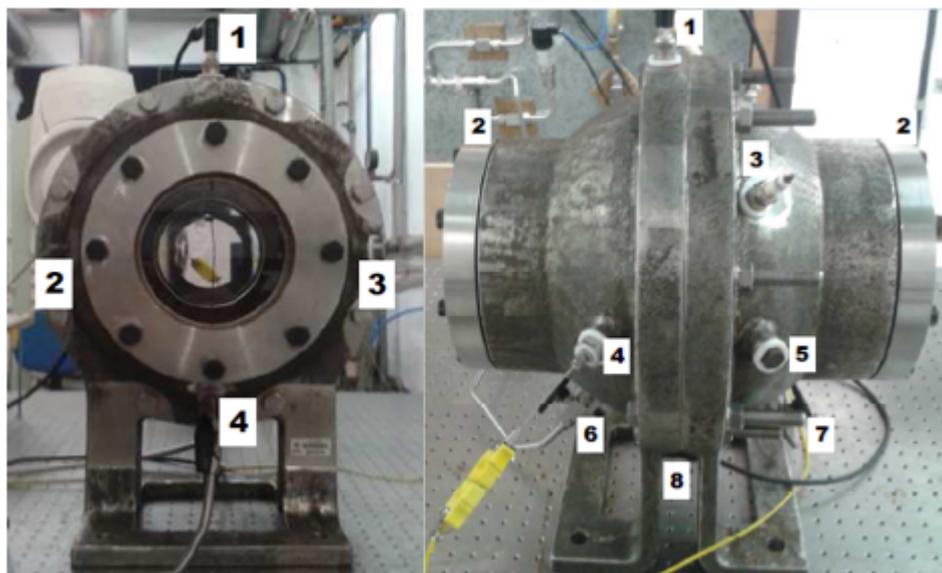
Fonte – Monteiro (2015)

chama, um orifício destinado à instalação de uma vela aquecedora, utilizada em motor diesel (a vela tem a função de introduzir um ponto quente na parede do reator e assim induzir um regime de detonação durante a combustão da mistura), e ainda dois furos para entrada e saída dos gases.

O reator tem um volume total de 14,8 L. Dimensionado para suportar pressões máximas de 35MPa. A montagem do reator foi feita por Monteiro (2013). Projetado para permitir aquisição de dados de pressão e temperatura em função do tempo. Conforme a Fig. 29 onde exhibe a sua visão frontal e lateral.

Os hemisférios são unidos por 8 parafusos M14 e cada janela de quartzo é posicionada por flanges de fixação e 8 parafusos M12.

Figura 29 – (a) Visão frontal e (b) lateral do reator de volume constante



Legenda - (a): 1 — Eletrodo de ignição superior; 2 — Transdutor de pressão piezoelétrico; 3 — Termopar; 4 — Válvula de entrada. (b) : 1 — Eletrodo de ignição superior; 2 — Flanges laterais; 3 — Via para inserção de detector de chama*; 4 — Termopar; 5 — Via para inserção de vela aquecedora*; 6 — Válvula de entrada; 7 — Válvula de saída; 8 — Eletrodo de ignição inferior.

Fonte – Hartmann (2014)

Na atual configuração do CVR na Fig. 29 (b) os pontos com *, 3 e 5, não estão mais presentes por não haver necessidade, porém o ponto 5 é substituído pela entrada de combustível a partir da seringa de injeção.

3.1.2 Sistema de aquecimento

A Fig. 29 mostra uma visão frontal e lateral do CVR, onde são cobertos por um manto de lã de rocha e uma folha de alumínio que envolve ao sistema de aquecimento do reator, representado na Fig. 30. A função principal desta envoltura é isolar o reator diminuindo a perda de calor de aquecimento para o meio ambiente. O sistema de aquecimento é composto pela distribuição de uma resistência elétrica em toda a superfície externa do reator. O sistema de aquecimento foi a fabricação de duas resistências elétricas compostas por um fio de liga cobre-níquel com 3 mm de diâmetro e 10 000 mm de comprimento cada uma. Além disso, as resistências elétricas são isoladas eletricamente por uma fita de fibra de vidro, com essas características às duas resistências elétricas ligadas em série atinge uma potência elétrica de 900 W. Para alcançar uma distribuição uniforme de temperatura na superfície do CVR, cada casca esférica é enrolada com uma resistência elétrica.

Figura 30 – CVR coberto por lã de rocha



Fonte – Do Autor

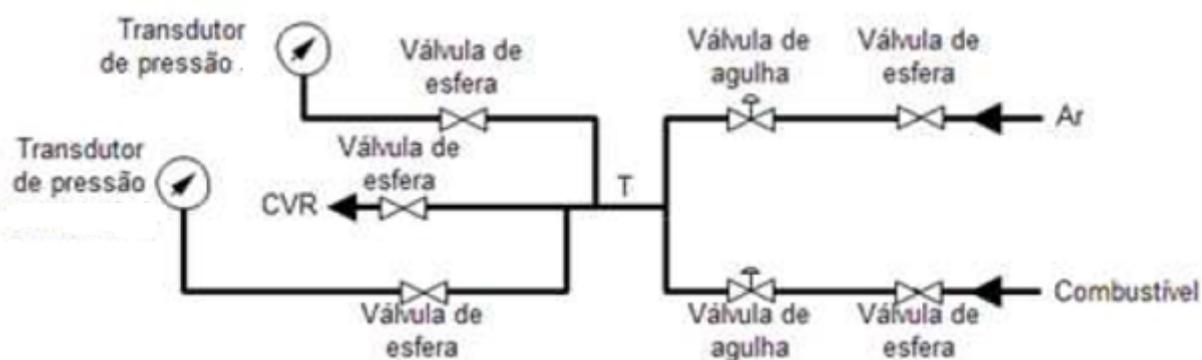
3.1.3 Sistema de enchimento e medição de pressão

O sistema de enchimento do reator é composto por tubulações de aço inoxidável de diâmetro interno de 9,53 mm (3/8 polegadas), cinco válvulas de esfera e duas válvulas agulha, e uma peça de encaixe no reator, todas em aço inoxidável.

Existem inicialmente duas entradas, uma para combustível e outra para ar comprimido. A linha de ar comprimido suporta até 810,6 kPa de pressão, e a linha de combustível tem limite máximo de 141,85 kPa de pressão. A Fig. 31 ilustra o sistema de enchimento do CVR (HARTMANN, E. M., 2014). Neste trabalho a entrada de combustível não será utilizada, já que os combustíveis utilizados são líquidos.

Pode ser observado na Fig. 31 que na entrada de cada linha se encontram uma válvula de esfera e uma válvula de agulha, nesta ordem. Em seguida as linhas convergem e passam por um único tubo “T”, onde existem duas derivações para os transdutores de pressão estática, cada uma com uma válvula de esfera. Para a leitura da pressão de ar é utilizado um transdutor com faixa de medição de 200 a 1100 kPa e para a leitura de pressão de combustível é utilizado um transdutor com faixa de medição de 0 a 200 kPa. Por fim a tubulação se conecta ao reator. As válvulas de esfera são utilizadas somente totalmente abertas ou totalmente fechadas. Elas determinam qual das duas linhas (ar ou combustível) alimentará o reator em dado

Figura 31 – Diagrama esquemático do sistema de enchimento do CVR



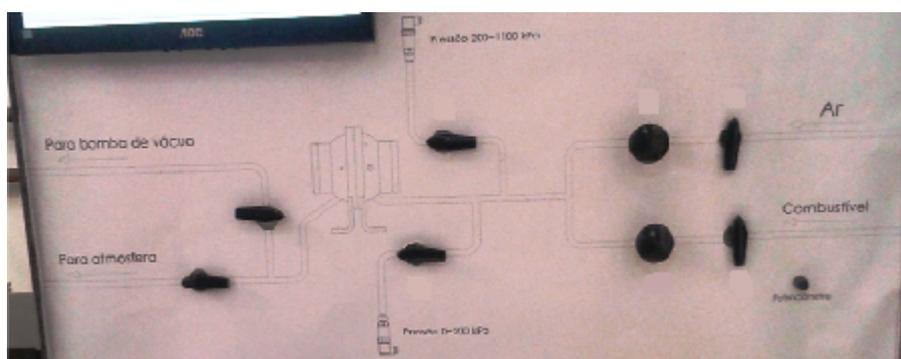
Fonte – E. M. Hartmann (2014)

momento e qual dos dois transdutores (de ar ou de combustível) irá ler a pressão. As válvulas de agulha regulam a vazão de cada gás. Conforme a leitura no transdutor de pressão elas são mais abertas ou mais fechadas para se ajustar exatamente a pressão parcial de cada um dos gases que vão formar a mistura combustível-ar desejada para cada experimento (HARTMANN, E. M., 2014).

A quinta válvula de esfera se encontra o mais próximo possível da entrada do reator e tem como função isolar o interior do CVR da linha de alimentação.

Na Fig. 32 uma foto do painel com as válvulas de esfera, de agulha e de esfera do transdutor, tanto de ar quanto de combustível.

Figura 32 – Foto do painel de comando mostrando o sistema de enchimento do CVR



Fonte – Adaptado de E. M. Hartmann (2014)

Para encher o reator com o volume de combustível desejado, uma balança e uma seringa são utilizadas, um septo permite a injeção do combustível no reator e isola o interior do reator. A balança mede no máximo 200 g com uma incerteza de $\pm 0,0002$ g. Com estes dois sistemas o usuário pode encher o reator com os valores

calculados de combustível e ar, para atender a relação de equivalência especificada, com uma incerteza aceitável.

Na bancada montada existem quatro transdutores instalados: um transdutor de pressão piezoelétrico para medição de pressão dinâmica, dois transdutores de pressão estática para medição de pressão inicial dos testes, além de um termopar para medir a temperatura inicial dos testes.

Para medição de pressão dinâmica no interior do CVR, é utilizado um transdutor de pressão piezoelétrico da marca Kistler® modelo 6041BS31. Este transdutor é largamente utilizado para medição de pressão em outros reatores de volume constante. Um material piezoelétrico converte uma variação de deformação em uma variação de carga elétrica. No caso, a variação de deformação é uma variação de pressão. Para tratamento e condicionamento do sinal do transdutor de pressão piezoelétrico, é utilizado um amplificador de carga também da marca Kistler® modelo 5018A. Este amplificador de carga converte uma variação de carga em uma variação de tensão elétrica proporcional.

3.1.4 Sistema de esvaziamento

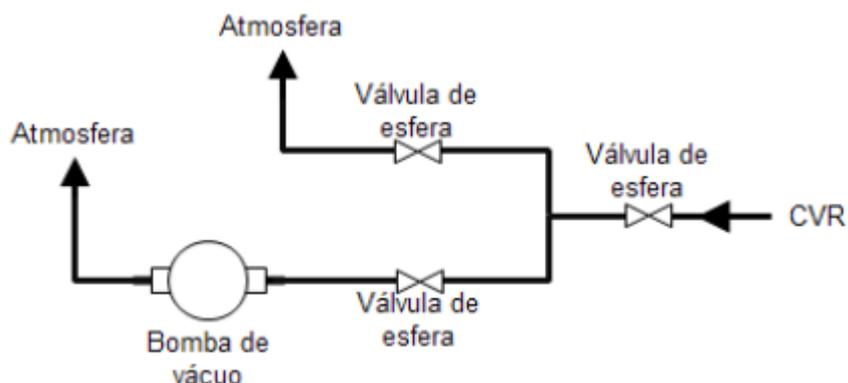
O sistema de esvaziamento, assim como o sistema de enchimento, é composto por tubos de aço inoxidável com diâmetro interno de 9,53 mm (3/8 polegadas) e a conexão com o reator também é feita pela mesma categoria de peça. Além disso, existem mais três válvulas de agulha, iguais às descritas no sistema anterior e uma bomba de vácuo.

Logo após a saída do CVR se encontra uma destas válvulas de esfera. A sua função é, como a válvula análoga no sistema de enchimento, isolar o interior do reator da linha de saída.

A linha de saída possui duas ramificações. Cada uma das ramificações possui uma válvula de esfera para direcionar o fluxo dos gases. Uma das ramificações descarrega os gases resultantes da combustão diretamente para a atmosfera, enquanto a outra é ligada a uma bomba de vácuo. A Fig. 33 ilustra o diagrama esquemático do sistema de esvaziamento do CVR.

A bomba de vácuo (Marca Edwards Modelo RV5), demonstrada na Fig. 34, permite bombear uma vazão de 6,2 m^3/h e chegar até uma pressão mínima de 0,2 mPa. Isso é importante para que o combustível injetado evapore no reator, que ocorre em baixa pressão, e para poder ser garantida a limpeza do reator, para se garantir que ao terminar um experimento todos os gases resultantes da combustão sejam retirados do CVR e uma nova mistura possa ser colocada sem haver interferência dos gases que ocupavam o espaço anteriormente. O mesmo painel de comando mostrado no sistema de enchimento é utilizado para o sistema de esvaziamento.

Figura 33 – Diagrama esquemático do sistema de esvaziamento do CVR



Fonte – E. M. Hartmann (2014)

Figura 34 – Foto da Bomba de Vacuo RV5



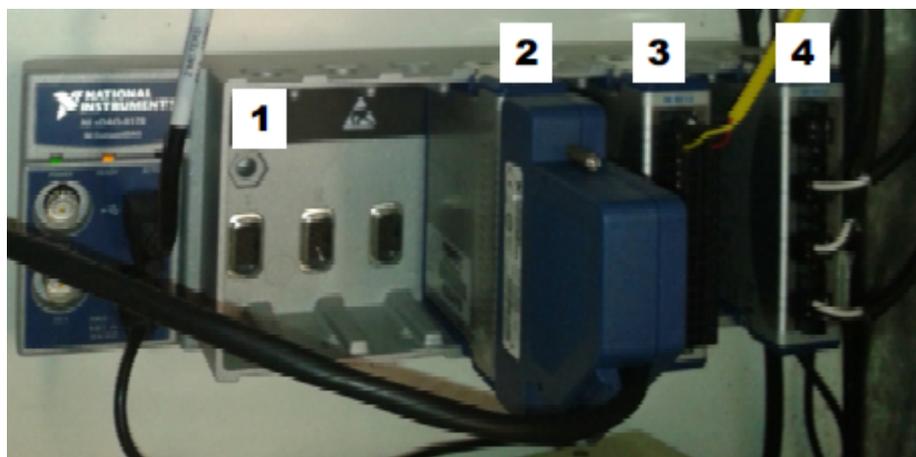
Fonte – Edwards Vacuum

3.1.5 Sistema de aquisição de dados e transdutores

Para a leitura dos transdutores da bancada é utilizado um sistema de aquisição de dados da National Instruments. Este sistema conta com um chassi com capacidade para até oito módulos para as mais diversas aplicações. Este chassi comunica-se com um PC através de comunicação via USB. Para o caso utilizado neste trabalho, são utilizados três módulos: um com quatro canais isolados de leitura de tensão analógica com faixa de medição de ± 10 V, taxa de aquisição de até 1 MS/s (milhões de amostras por segundo) por canal, resolução de 16 bits, impedância de entrada de 1 $G\Omega$ e erro máximo de 0,003 V; um com 32 canais de entrada e saída digitais com 7 μs de tempo

de resposta e um com 16 entradas para termopares com taxa de aquisição de até 75 S/s por canal. A Fig. 35 mostra o chassi e os módulos utilizados.

Figura 35 – Foto do chassi e dos módulos do sistema de aquisição de dado



1 — Chassi; 2 — Módulo de entradas e saídas digitais; 3 — Módulo para entrada de termopares; 4 — Módulo de entrada analógica.

Fonte – Hartmann (2014)

Na bancada montada existem quatro transdutores instalados: um transdutor de pressão piezoelétrico para medição de pressão dinâmica, dois transdutores de pressão estática para medição de pressão inicial dos testes, além de um termopar para medir a temperatura inicial dos testes.

Para medição de pressão dinâmica no interior do CVR, é utilizado um transdutor de pressão piezoelétrico da marca Kistler® modelo 6041BS31. Este transdutor é largamente utilizado para medição de pressão em outros reatores de volume constante. Um material piezoelétrico converte uma variação de deformação em uma variação de carga elétrica. No caso, a variação de deformação é uma variação de pressão. Para tratamento e condicionamento do sinal do transdutor de pressão piezoelétrico, é utilizado um amplificador de carga também da marca Kistler® modelo 5018A. Este amplificador de carga converte uma variação de carga em uma variação de tensão elétrica proporcional. O amplificador de carga utilizado tem saída de $\pm 10V$, compatível com o sistema de aquisição de dados. É possível variar a relação entre pressão e tensão neste amplificador, com relações de 1, 2, 5, 10, 50 e 100 bar/V. A Fig. 36 mostra o amplificador de carga utilizado.

A saída do transdutor de pressão dinâmica é ligado, por um plugue BNC, ao canal 1 do módulo de entrada analógico do sistema de aquisição de dados (Sistema de aquisição de dados (DAQ)). Além disso, o amplificador de carga é ligado ao PC através de uma porta USB, tendo internamente um conversor USB/RS-232.

Para a medição da pressão inicial de cada teste, são utilizados dois transdutores

Figura 36 – Amplificador de carga do transdutor de pressão piezoelétrico



Fonte – Kistler.com

de pressão estática. Estes transdutores são alimentados por uma fonte de tensão de 15V e suas saídas variam entre 0 e 5 V proporcionalmente à pressão lida.

3.1.6 Medição de temperatura

São utilizados 9 termopares do tipo K em todo o conjunto do CVR, com uma faixa de medição de temperatura de -200 à 1200°C. Um termopar com haste é inserido no interior do CVR e outros 8 termopares estão dispostos na carcaça na parte superior e inferior, com 4 em cada lado da meia esfera do CVR, conforme a Fig. 37. O termopar é ligado diretamente ao canal 1 do módulo de entrada para termopares do sistema de aquisição de dados.

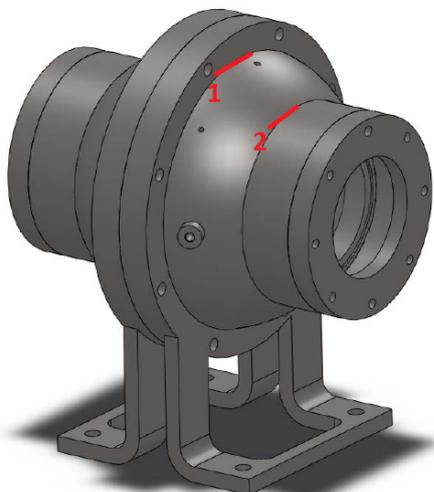
A disposição dos termopares conforme a Fig. 37, nos pontos 1 e 2 na parte superior direita da carcaça do CVR e com a mesma disposição na parte inferior com mais 2 termopares, assim como na esquerda superior e inferior.

3.1.7 Sistema de ignição

Para o início da reação da combustão é necessário a aplicação de uma energia mínima de ignição na mistura ar-combustível.

Nos processos de combustão por ignição, a técnica comumente utilizada para gerar centelha é a utilização de um autotransformador elétrico elevador de tensão. Este transformador (comumente conhecido como bobina) consiste em um núcleo ferromagnético sobre o qual encontra-se o enrolamento primário, constituído por poucas espiras

Figura 37 – Disposição dos termopares no CVR



Fonte – Do Autor

de fio grosso, e sobre este o enrolamento secundário, formado por muitas espiras de fio fino.

Para isso, foi utilizado um sistema de ignição próprio, chamado ignition box. O ignition box recebe um sinal digital oriundo do módulo de entrada/saída digital como comando para a geração da centelha. Além disso, é possível variar a energia da centelha depositada entre os eletrodos.

Para a bancada de teste, o sistema de ignição deve atender dois requisitos: a ignição deve ser sincronizável com o sistema de aquisição de dados e ser possível variar a energia da centelha depositada nos eletrodos. Além disso, para evitar possíveis interferências eletromagnéticas com outros aparelhos através da rede elétrica, o sistema de ignição é alimentado por uma bateria automotiva. Na Fig. 38 o equipamento para iniciar a ignição.

Nesta foto, pode-se observar o sinal de entrada é ligado ao canal 31 do módulo de entradas e saídas digitais do sistema de aquisição de dados.

3.1.8 Conjunto Óptico e Aquisição de Imagem

Os métodos ópticos são baseados na gravação de imagens da propagação da chama. Um dos métodos ópticos mais comuns usados para a fotografia de alta velocidade de chamas é o Método Schlieren. A configuração básica do método Schlieren consiste em uma fonte de luz pontual, espelhos e/ou lentes e uma câmera de alta velocidade. O método aproveita o gradiente do índice de refração em um fluxo, induzido pelo gradiente de temperatura.

Existem várias configurações para equipamentos do método Schlieren. Neste

Figura 38 – Foto do ignition box



Legenda: (1) liga-desliga, (2) liga-desliga da luz de fundo, (3) mostrador LCD, (4) potenciômetro de ajuste de contraste, (5) potenciômetro para ajuste de tensão do capacitor COU e (6) plugue BNC de entrada do sinal vindo do sistema de aquisição de dados.

Fonte – Hartmann (2014)

trabalho o que será usado é o tipo Z, a configuração mais popular existente sendo como o CVR de LABCET/UFSC é equipado.

Para realização do sistema, um conjunto óptico da marca Edmund Optics® composto por dois espelhos esféricos de 152,4 mm (6 pol.) de diâmetro com distância focal de 1524 mm (60 pol.) de primeira superfície aluminizada com precisão de $\lambda/8$, por uma fonte de luz (lâmpada) e por uma lâmina de corte. A Fig. 39 mostra o conjunto óptico utilizado.

Figura 39 – Conjunto óptico utilizado na bancada



Fonte – Edmund Optics (2014)

Para a aquisição de imagens, foi adquirida uma câmera digital de alta velocidade modelo Y4-S2 da marca IDT. A taxa de aquisição de imagens da câmera varia conforme a resolução utilizada. A relação entre resolução (pixels) e máxima taxa de aquisição

(Imagens por segundo (FPS) — frames por segundo) varia de 1024×1024 pixel com 4500 FPS e 128×128 com 34 000 FPS, sendo nesse trabalho utilizado 10 000 FPS.

A câmera, representada na Fig. 40, comunica-se com o PC através de comunicação USB, e possui um software proprietário para operação da mesma. Além disso, a câmera possui pacote de software (Software development kit (SDK) – Software Development kit) para operação da mesma utilizando o software LabVIEW®.

Figura 40 – Foto da câmera utilizada



Fonte – idtvision.com

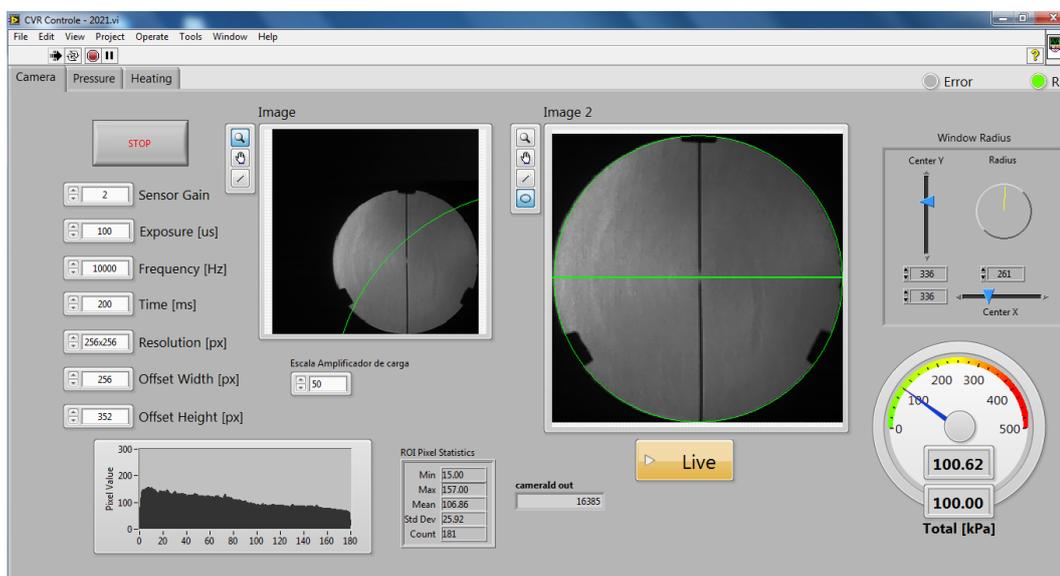
3.2 SOFTWARES DE CONTROLE DOS EXPERIMENTOS E MEDIÇÃO

Para gerenciar os testes da bancada foram utilizados dois softwares em LabVIEW®. O primeiro deles é responsável pela configuração da câmera, dos parâmetros da mistura ar-combustível e para a aquisição dos dados de pressão e imagens, chamado CVR, e o segundo é responsável pela análise das imagens geradas, chamado CVR Video Analysis.

O software já utilizado em outros trabalhos em ensaios neste mesmo CVR. Ele é dividido em três abas, uma para configuração da câmera, outra para definição dos parâmetros iniciais da mistura ar-combustível, leitura dos dados de pressão estática e dinâmica, aquisição de imagens, início da combustão e outra para modular a temperatura. Aba do software CVR, chamada Camera, na Fig. 41.

O sistema conta com três equipamentos ligados via comunicação USB ao computador: a câmera, a placa de aquisição de dados e o amplificador de carga do transdutor de pressão piezoelétrico. Ao se iniciar o software CVR sua primeira instrução é

Figura 41 – Aba de configuração da câmera do software CVR



Fonte – Do Autor

verificar se estes equipamentos estão ligados ao PC e funcionando. Esta verificação dura alguns segundos. No canto superior direito da Fig. 41 têm-se dois indicadores: o indicador Error fica cinza quando não há nenhum erro nos equipamentos ligados e fica vermelho caso exista algum problema com algum dos equipamentos. O indicador Running fica vermelho quando o software está no processo de verificação dos equipamentos e fica verde quando o software está em operação.

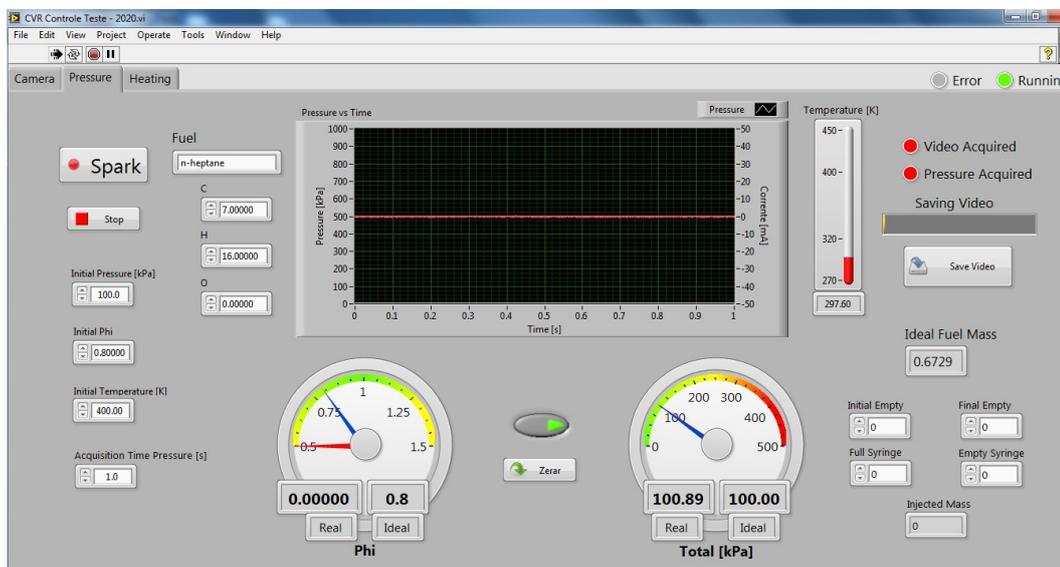
No canto superior direito existem dois botões: o botão "Live" serve para visualizar a imagem da câmera como se fosse uma câmera normal (com baixa taxa de aquisição) e o comando "Stop" serve para encerrar a execução do programa.

A segunda aba do software CVR, Fig. 42, é o responsável pela inserção dos parâmetros iniciais da mistura ar-combustível e categoria de combustível, aquisição dos dados do transdutor de pressão dinâmica e aquisição das imagens obtidas do ensaio. É o responsável pela realização dos ensaios.

Para cada ensaio existem três parâmetros iniciais para a realização de um ensaio no CVR: tipo de combustível, pressão inicial e relação ar-combustível. No canto superior esquerdo do software, existem comandos para o ajuste destes parâmetros. Também o botão "Spark" para acionar a centelha e na lateral direita para salvar o vídeo após a centelha.

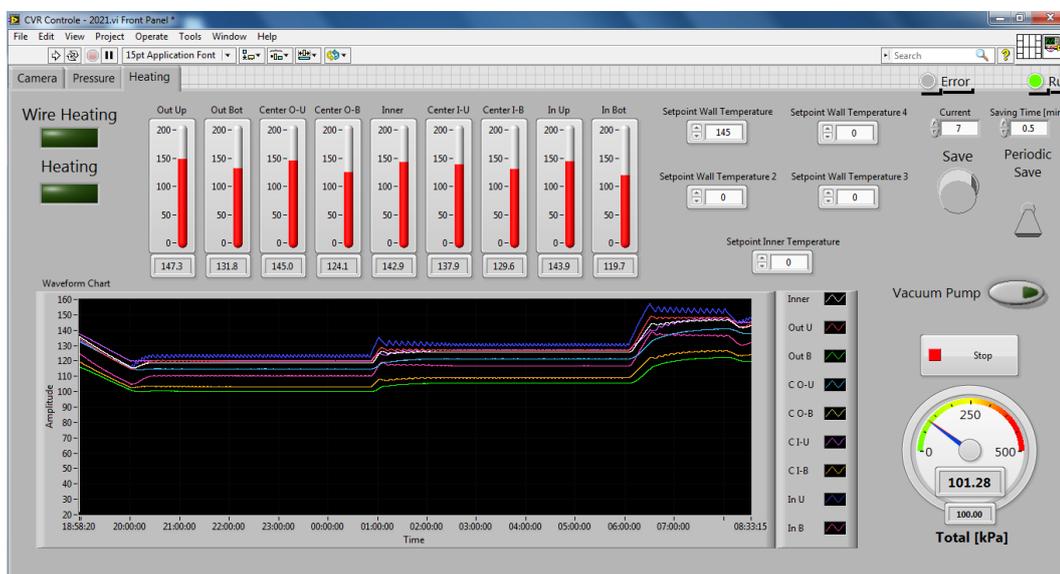
A terceira aba, a aba de temperaturas, representada na Fig. 43, onde mostra a temperatura de cada termopar e o gráfico das temperaturas, assim como o set de temperatura para ligar ou não ligar o aquecimento e o botão "Vacuum Pump" para ativar/desativar a bomba de vácuo.

Figura 42 – Aba de realização do ensaio do software CVR



Fonte – Do Autor

Figura 43 – Aba temperatura do software CVR



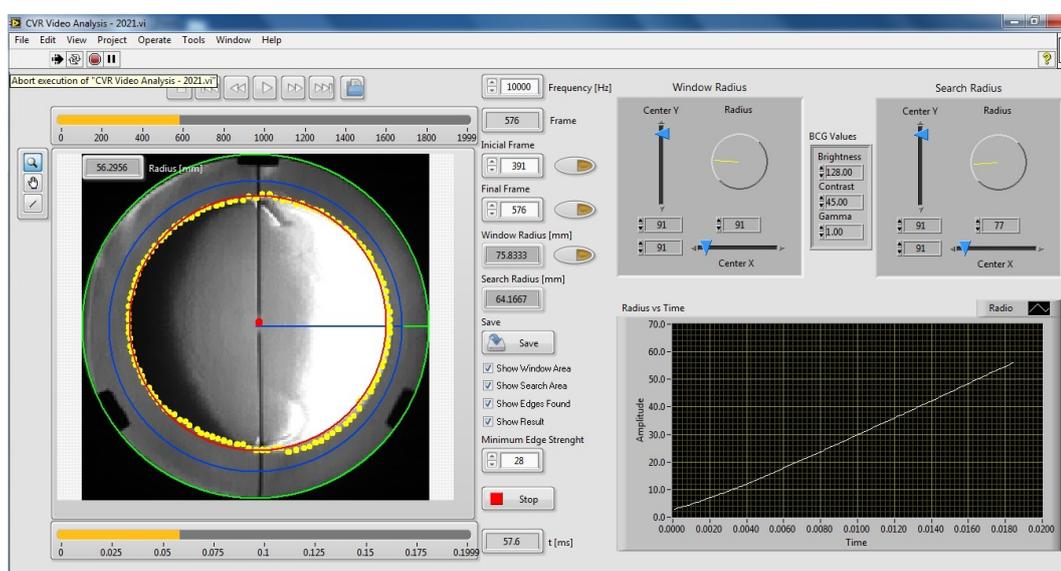
Fonte – Do Autor

3.3 CVR VIDEO ANALYSIS

Um dos resultados obtidos é a aquisição e armazenamento das imagens obtidas do ensaio, imagens que foram em formato de arquivo de vídeo, com extensão “.avi”. Existe um atraso com relação à ignição; ela não ocorre instantaneamente ao se dar o comando da centelha. Com isso, existem imagens antes da ignição e imagens após o

término do fenômeno. Ainda, mesmo durante a ocorrência do fenômeno, pode haver uma região onde a mistura torna-se turbulenta. Desde a reação torna-se turbulenta, não é mais de interesse a análise do fenômeno, para medição de velocidade de chama laminar. Com isso, a relação raio versus tempo é de interesse enquanto a reação for laminar. Por estes motivos, é necessária uma análise das imagens para se obter uma região útil, ou um intervalo de imagens útil. A Fig. 44 demonstra o painel de trabalho do software do CVR Video Analysis.

Figura 44 – Imagem do software CVR Video Analysis



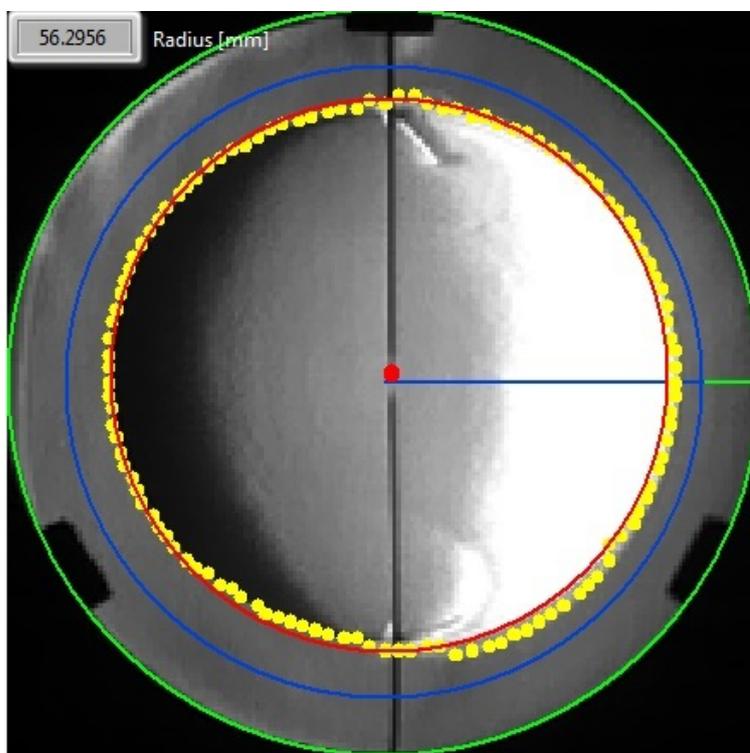
Fonte – Do Autor

No lado esquerdo do software na Fig. 44 tem-se uma janela de análise do vídeo obtido através do software CVR, mostrada ampliadamente na Fig. 45.

Em poucas palavras, o algoritmo de imagem calcula um círculo de melhor ajuste, com base na distribuição de brilho da matriz de pixels da imagem. A Fig. 45 mostra a propagação da chama de uma mistura iso-octano/ar para um $\varphi = 1$, $T = 420\text{K}$ e $P = 100\text{kPa}$, quando a imagem foi tratada usando o código de pós-processamento de imagens Labview. É possível identificar três círculos principais: o verde é o diâmetro óptico de referência externa, o azul é um círculo virtual auxiliar e o círculo vermelho, na região anular amarela, é o círculo mais adequado calculado pelo código Labview. O raio da chama é então obtido como sendo o raio do círculo vermelho.

Como foi dito, uma imagem é tratada por pixels no software. No entanto, no “mundo real” usam-se unidades de medidas adequadas. Para o caso de distância (largura, altura, raio), a unidade padrão do SI é metros (ou seus múltiplos e submúltiplos). Assim, a unidade real utilizada no CVR é mm (milímetro). Com isso, é necessário a conversão de pixels para mm. No caso do CVR utilizado no projeto, a janela de quartz

Figura 45 – Pós-processamento de imagem labview aplicado à configuração de fotografia de Schlieren



Fonte – Do Autor

tem um raio fixo de 75 mm, o máximo raio que pode-se medir. O círculo verde da Fig. 45 serve para fazer a conversão de pixels para mm. Apesar de ser esperado que todos os ensaios tenham a janela do CVR na mesma posição e com o mesmo tamanho para a aquisição de imagens, pode acontecer de se ter imagens maiores ou menores, e em posições diferentes (deslocadas), para ensaios diferentes. Assim, é possível corrigir estas diferenças através do círculo verde, mudando sua posição e seu raio. Assim, posiciona-se o círculo verde (círculo mais externo) coincidente com a janela do CVR, e atribui-se este raio, em pixels, como sendo equivalente a 75 mm, o raio da janela do CVR. Com isso, têm-se estabelecida a relação entre pixels e mm.

O princípio de análise de imagem utilizado no software é a detecção de bordas. A imagem, quando não há combustão (em regime permanente) tem a mesma intensidade de cor (escala de cinza, no caso) em toda a janela. Assim, quando ocorre algum fenômeno Schlieren na janela, a intensidade de cinza muda. O software consegue detectar esta mudança pontualmente (em cada pixel que houve uma mudança na intensidade). Como no caso do CVR o interesse é na expansão radial da chama, a análise conduzida é radial. Com isso, a partir de um círculo de interesse, o software procura bordas no interior deste círculo que definem formas circulares e estima um

raio que mais se aproxima de um círculo a partir destas bordas.

Cabe ainda ressaltar que na estimativa do raio de chama a partir das bordas detectadas existe um erro associado. As bordas detectadas não formam um círculo perfeito; o círculo vermelho é o círculo que melhor se ajusta às bordas detectadas. Para comparação da qualidade do círculo estimado, o software calcula, através do método dos mínimos quadrados, o erro entre cada borda detectada e o raio do círculo estimado. Este erro é chamado roundness e também é salvo pelo software.

Com isso, o resultado do software é uma planilha contendo, na primeira coluna tempo, na segunda coluna raio estimado (em mm) e na terceira coluna o erro roundness para cada raio. Além disso, são salvos também cada frame, em formato “.bmp”, cujo nome de cada imagem é o tempo e o raio estimado.

E. M. Hartmann (2014) avaliou o efeito de desfoque causado pela baixa resolução de pixels e relatou uma incerteza de 0,5 mm no cálculo do raio, ao usar uma câmera rápida configurada para 256 × 256 pixels de resolução e 10.000 fps (quadros por segundo) de taxa de aquisição. Podemos concluir que a principal fonte de incerteza é a resolução de pixels e uma resolução maior que 256 × 256 pixels é necessária para uma menor incerteza.

3.4 PROGRAMA PARA CÁLCULO DE VELOCIDADE DE CHAMA LAMINAR

A velocidade de chama é obtida pelo método da curva de pressão e pelo método da imagem. Pelo método da pressão, ela é calculada a partir dos dados de pressão versus tempo, enquanto pelo método da imagem, ela é calculada a partir da curva de raio versus tempo. A seguir, apresenta-se o método da imagem que é o utilizado neste trabalho para o cálculo da velocidade de chama laminar.

O método de extrapolação linear proposto por Markstein (1964) e Clavin e Nicoli (1985), que assume uma relação linear entre a velocidade de chama local (ou velocidade da frente de chama) e a taxa estiramento, aplicado em pequenas taxas de estiramento e com base na análise assintótica, tem sido amplamente utilizada para combustíveis simples. O método é altamente sensível à geometria da configuração da chama como bem quanto à metodologia utilizada para obter a evolução temporal da velocidade de propagação da frente de chama e a faixa de medição.

O método de extrapolação linear foi usado mais extensivamente na literatura por ser desenvolvido há mais tempo. Este método é usado por Bradley *et al.* (1998), Gu *et al.* (2000), Bradley, Lawes e Mansour (2009), A.P. Kelley e C.K. Law (2009), e o método de extrapolação não linear, o mais recente, é usado por A.P. Kelley e C.K. Law (2009), Broustail *et al.* (2011) e Beeckmann, Cai e Pitsch (2014).

A posição da frente de chama R_f é armazenada como função do tempo, gerando uma tabela de R_f versus tempo. A partir dessa tabela, determina-se a velocidade de

queima com referência aos gases queimados atrás da chama, S_b , segundo a Eq. (14).

$$S_b = \frac{dR_f}{dt} \quad (14)$$

A velocidade de chama laminar não esticada em relação à mistura não queimada, S_u^0 , é dado pela equação (15):

$$S_u^0 = S_b^0 \frac{\rho_b}{\rho_u} \quad (15)$$

A relação entre a densidade do gás queimado, ρ_b , e o gás não queimado, ρ_u , foi calculada, através das propriedades de reagentes e dos produtos de combustão adiabática em equilíbrio, o inverso dessa relação é o fator de expansão.

A velocidade de queima depende de efeitos de curvatura. A curvatura da chama altera a transferência de calor e massa internamente à chama, produzindo uma alteração na sua taxa de queima. Essa alteração pode ser compensada considerando o efeito da taxa de deformação κ na velocidade de chama. Para uma chama esférica, a taxa de deformação é definida pela Eq. (16).

$$\kappa = \frac{2}{R_f} \frac{dR_f}{dt} \quad (16)$$

Portanto, a partir da tabela com valores de raio da chama R_f versus tempo t , ajusta-se a equação linear, Eq. (17).

$$y = a + bx \quad (17)$$

onde temos, y na Eq. (18), x na Eq. (19), a na Eq. (20) e b na Eq. (21).

$$y = \frac{dR_f}{dt} \quad (18)$$

$$x = \frac{2}{R_f} \frac{dR_f}{dt} \quad (19)$$

$$a = \frac{\rho_u}{\rho_b} S_u \quad (20)$$

$$b = -L_b \quad (21)$$

onde L_b é o comprimento característico de Markstein (uma constante) e S_b^0 é a velocidade de queima sem efeitos de curvatura. O ajuste linear fornece o coeficiente linear a de onde se obtém a velocidade de chama laminar $S_L^0 = S_u^0$.

No método de extrapolação linear temos que os dados de velocidade de chama esticada podem ser extrapolados linearmente para esticamento zero, e assim extrapolar o valor de S_b , na Eq. (22).

$$S_b = S_b^0 - L_b K \tag{22}$$

O programa utilizado é apresentado na Fig. 46, onde ele utiliza o .txt de dados de raio e tempo gerado pelo CVR video analysis.

Figura 46 – Interface do programa para calculo de velocidade de chama laminar

```

*****
PROGRAM for laminar flame speed calculation from
time-radius data measured in Constant Volume
Reactor - CVR
LABCET, Mech. Engineering Dept., UFSC, June/2017
(Version June/2018 - Polynomial curve fitting)
*****

Time versus radius measurements must be in fileraio.txt as x and y columns.

Reading data from file "raio.txt" ....
End of file reached.
Number of lines read =          194
Finished reading data.
Last point:    1.9599999999999999E-002    59.839070000000000

Type polynomial degree (integer) and press enter:
    
```

Fonte – Do Autor

Inserir-se o intervalo raio de interesse de análise, entre o apresentado no "Last point", o fator de expansão (ρ_u/ρ_b) e o grau de polinômio de interesse. O dado gerado de interesse, Fig. 47, é a S_L não linear ($SL(NL)$) e o comprimento de Markstein (LNL).

Figura 47 – Resultado gerado pelo programa de velocidade de chama laminar

```

Final results:
Expansion ratio (rho_u/rho_b) = 6.3558000000000003

Linear curve fit:
Range: R1,R2 = 15.000000000000000 28.000000000000000
K(R1),K(R2) = 383.57651422931178 389.77087299195250
SL = flame speed [m/s] L = Markstein length [m]
SL = 544.56095945420410 L = 0.23993793578051981
Standard deviation:
SIG_SL = 0.93876736070824229 SIG_L = 3.1549775177072874E-003
Corr. coefficient: R_L = 0.98702137087237374

Non-Linear curve fit:
Range: R1,R2 = 13.499999642372131 30.800000667572021
K(R1),K(R2) = 425.14171875362354 205.94085668087696
SL = flame speed [m/s] L = Markstein length [m]
SL = 530.25186855420429 L = 0.15914450342781819
Standard deviation:
SIG_SL = 0.62094160424790846 SIG_L = 0.55770473965344400
Corr. coefficient: R_NL = 0.97782157432062300

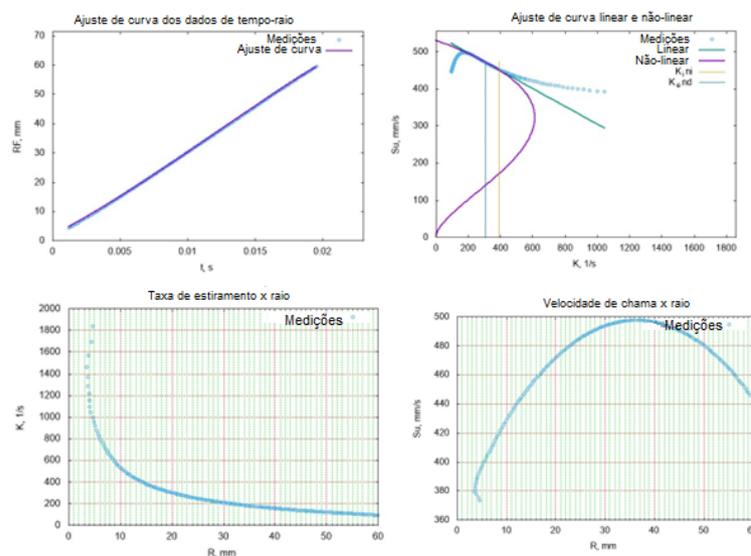
TO COPY AND PASTE:
-----
SL = laminar flame speed, mm/s
L = Markstein length, mm
SL L SIG_SL SIG_LL SLNL LNL SIG_SLNL SIG_LNL R1_1in R2_1in R1_n1in R2_n1in R01L R01NL
544.561 0.23994 0.9388E+00 0.3155E-02 530.252 0.15914 0.6269E+00 0.5577E+00 15.000 28.000 13.500 30.800 0.9870E+00 0.9778E+00
    
```

Fonte – Do Autor

Os dados gerados de velocidade de chama deve ser dividido por 10 para encontrar o valor em cm/s, com o exemplo acima a velocidade é de 53,0252 cm/s. Além dos

resultados numéricos, são gerados gráficos, Fig. 48, de ajuste de curva dos dados de tempo-raio, ajuste de curva linear e não-linear, taxa de estiramento x raio e velocidade de chama x raio.

Figura 48 – Gráficos gerados pelo programa de velocidade de chama laminar



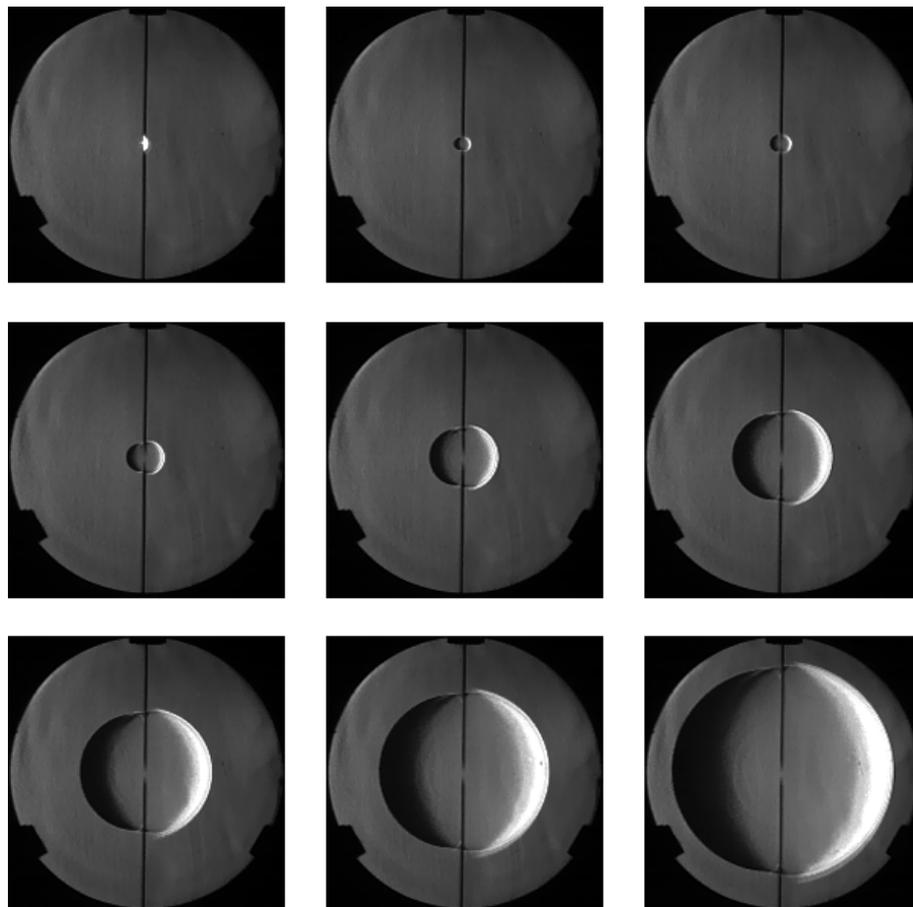
Fonte – Do Autor

Nos 4 gráficos são representados todos os instantes da chama e analisado o seu comportamento para comprovar que este ensaio pode ser utilizado, com um avanço contínuo frame a frame.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados ópticos diretamente obtidos do software CVR são imagens Schlieren da evolução da chama da reação de combustão ocorrida no interior do reator. A partir destas imagens e utilizando o software CVR Video Analysis são obtidas curvas de raio da chama versus tempo. A partir destas curvas (e de outros dados) é calculada a velocidade de chama laminar pelo método do raio (descrito na seção 3.4). Para demonstração dos resultados ópticos foram escolhidos 9 instantes de tempo de teste de iso-octano, temperatura de 398K, pressão de 100kPa e razão de equivalência 0,8, na Fig. 49, para representar a evolução da chama, que ocorre da mesma maneira em todos os outros ensaios.

Figura 49 – Imagens de evolução da chama para um ensaio no CVR nas condições de 100kPa, 398K, φ de 0,8 no iso-octano



Fonte – Do Autor

Os resultados que serão mostrados aqui são fruto de cerca de 600 ensaios, distribuídos em 6 combustíveis, sendo eles Iso-octano, N-heptano, Ciclopentano, Diisobutileno, Etilbenzeno e Trimetilbutano. Com temperaturas de 398K até 460K, pressão

de 100kPa até 300kPa e razão de equivalência de 0,7 até 1,4. Com o objetivo inicial de realizar pelo menos 3 medidas repetitivas em cada ponto de interesse, mas em alguns casos não foi possível pela quantidade de combustível disponível.

O estudo conduzido por Monteiro (2015) no CVR, avaliou a velocidade de chama laminar em iso-octano, n-heptano e outros combustíveis, em cinco diferentes temperaturas: 298K, 323K, 348K, 373K e 398K e em cada temperatura seis φ de 0,8 até 1,3 com o passo de 0,1, resultando na equação global para os combustíveis com base na temperatura e razão de equivalência.

A equação global para o iso-octane é apresentado na Eq. (23) como:

$$S_L(\varphi, T_u) = (-88,73 + 211,26\varphi - 27,06\varphi^2 - 42,59\varphi^3) \left(\frac{T_u}{398} \right)^{(5,11-7,07\varphi+3,51\varphi^2)} \quad (23)$$

Conforme o autor, o erro associado resultara em um desvio $\pm 4\%$ da referência dos valores para previsão de velocidade de chama laminar do iso-octano.

No mesmo estudo, o autor anterior também desenvolveu uma equação global para a velocidade de chama laminar de n-heptano, o ajuste global da equação obtém a Eq. (24)

$$S_L(\varphi, T_u) = (-152,59 + 409,35\varphi - 207,74\varphi^2 + 10,13\varphi^3) \left(\frac{T_u}{398} \right)^{(4,47-4,99\varphi+2,10\varphi^2)} \quad (24)$$

Um erro associado a equação de $\pm 5\%$ a partir do resultado de referência.

Essas duas equações apresentados por Monteiro (2015) podem ser comparadas com a Eq. (7) sendo o $S_{L,ref}$ uma função cúbica na temperatura de referência e o expoente da temperatura (α) uma função quadrática, ambos baseados na equivalência razão. Pode-se observar que as equações não apresentam dependência e diluição de pressão. A previsão da velocidade de chama laminar com eles apresenta uma boa concordância para medições em toda a região de inflamabilidade sendo estes resultados apresentados e em comparações com dados da literatura em seu estudo.

Os ajustes dessas equações globais foram obtidos através dos resultados obtidos no mesmo aparato experimental usado neste trabalho. Essas equações foram usadas para estimar, comparar e validar um conjunto de testes anteriores desenvolvidos com n-heptano, iso-octano a uma temperatura de 398K e pressão de 100kPa. Além disso, com os resultados experimentais, uma equação global foi obtida seguindo um procedimento de ajuste semelhante, obtendo-se uma equação com a dependência da pressão, e permitindo lidar com os testes realizados em diferentes pressões, e a comparação entre os diferentes combustíveis.

Assim como no trabalho de Monteiro (2015) o ajuste de curva para relacionar a velocidade de chama e razão de equivalência um polinômio de terceiro grau, como na

Eq. (25):

$$S_L(\varphi) = a + b\varphi + c\varphi^2 + d\varphi^3 \quad (25)$$

O parâmetro de dependência da temperatura, α , dependente da razão de equivalência, é do modelo de curva quadrática conforme a Eq. (26)

$$\alpha(\varphi) = e + f\varphi + g\varphi^2 \quad (26)$$

O parâmetro de dependência da pressão, β , dependente da razão de equivalência, assim como o parâmetro da temperatura, é do modelo de curva quadrática conforme a Eq. (27)

$$\beta(\varphi) = h + i\varphi + j\varphi^2 \quad (27)$$

Substituindo a Eq. (25), (26) e (27) na Eq. (7), resultando na Eq. (28), como a equação geral dos combustíveis, que será necessário o cálculo dos parâmetros de "a" até "j":

$$S_L(\varphi, T, P) = (a + b\varphi + c\varphi^2 + d\varphi^3) \left(\frac{T}{T_u} \right)^{(e+f\varphi+g\varphi^2)} \left(\frac{P}{P_u} \right)^{(h+i\varphi+j\varphi^2)} \quad (28)$$

Na Tab. 2 é apresentado a quantidade de ensaios realizados de iso-octano para geração de gráficos e equações em suas respectivas condições. E no Apêndice A é exibido todos os dados experimentais para o iso-octano.

φ	398K 100kPa	398K 300kPa	420K 100kPa	420K 150kPa	420K 200kPa	420K 300kPa	460K 100kPa	460K 150kPa	460K 200kPa
0,7	0	0	3	0	0	0	0	0	0
0,8	3	3	3	3	3	3	3	3	3
0,9	3	3	3	0	0	0	0	0	0
1,0	3	3	3	3	3	3	3	3	3
1,1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
1,2	3	3	3	0	0	0	0	0	0
1,3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
1,4	3	3	3	0	0	0	0	0	0

(T) Temperaturas, (P) Pressões e (φ) Razão de equivalência.

Tabela 2 – Quantidades de experimentos realizados para iso-octano

Na Tab. 3 é apresentado a quantidade de ensaios realizados de n-heptano para geração de gráficos e equações em suas respectivas condições. E no Apêndice B é exibido todos os dados experimentais para o n-heptano.

A Fig. 50 apresenta os valores da velocidade da chama laminar obtidos por medidas experimentais no equipamento CVR para iso-octano e n-heptano em temperatura de 398K e pressão 100kPa para diferentes razões de equivalência, variando de

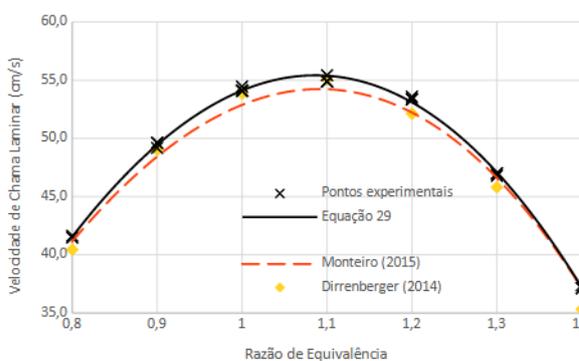
φ	398K 100kPa	398K 300kPa	420K 100kPa	420K 150kPa	420K 200kPa	420K 300kPa	460K 100kPa	460K 200kPa
0,7	0	0	3	0	0	0	3	0
0,8	3	3	3	3	3	3	0	3
0,9	3	3	3	0	0	0	0	0
1,0	3	3	3	3	3	3	3	3
1,1	3	3	3	3	3	3	3	3
1,2	3	3	3	0	0	0	0	0
1,3	3	3	3	3	3	3	3	3
1,4	3	3	3	0	0	0	0	0

(T) Temperaturas, (P) Pressões e (φ) Razão de equivalência.

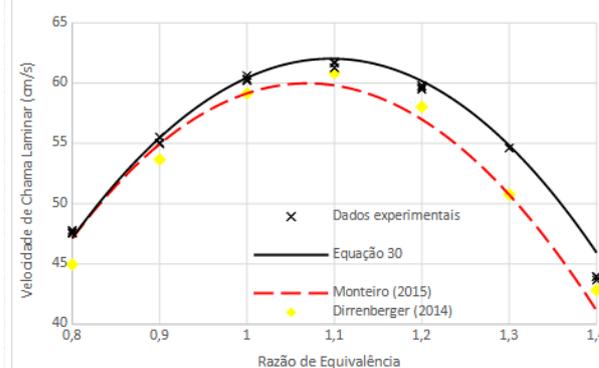
Tabela 3 – Quantidades de experimentos realizados para n-heptano

$\varphi = 0,7$ a $1,4$, os resultados experimentais para ambos os componentes são comparados com a S_L estimado pela Eq. (23) e Eq. (24) apresentado por Monteiro (2015) e os resultados experimentais obtidos por Dirrenberger *et al.* (2014). Apresentando também os erros das medições e os erros estimados usando as equações globais ajustadas (representadas pelas linhas tracejadas nas figuras).

Figura 50 – Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar de (a) iso-octano e (b) n-heptano entre Monteiro (2015), Dirrenberger *et al.* (2014) e os dados deste trabalho na temperatura de 398K e pressão de 100kPa.



(a) Iso-octano



(b) N-heptano

Fonte – Do Autor

Os resultados desses testes anteriores apresentaram uma boa concordância para os dois combustíveis, principalmente para o iso-octano, que praticamente se situou na faixa de erro da equação e próximo aos resultados experimentais de Dirrenberger *et al.* (2014). Para o n-heptano houve diferença nas medidas para $\varphi = 1,3$, que ficou acima do limite superior do erro da equação e também os resultados experimentais do autor citado anteriormente, porém, conforme o aumento da razão de equivalência, os resultados deste estudo retorna a uma melhor concordância com o

resultado experimental de Dirrenberger *et al.* (2014), e dentro dos limites dos valores previstos pela Eq. (23).

Esses testes foram realizados para analisar o comportamento do reator sendo usados para validar o alinhamento dos aparatos experimentais, bem como os sistemas de controle de temperatura e pressão. Com a validação, foi possível realizar os experimentos propostos para este estudo, também, para obter e utilizar as equações para prever e viabilizar a comparação entre os resultados dos combustíveis.

Com os resultados experimentais obtidos para iso-octano e n-heptano, foi feito um ajuste e como resultado, as equações globais para essas espécies com dependência de temperatura, pressão e equivalência razão são apresentados aqui pela Eq. (29), Eq. (30), para cada espécie, respectivamente, conforme segue

$$S_L(\varphi, T_u, P_u) = (-100.9 + 232.6 \cdot \varphi - 22.1 \cdot \varphi^2 - 51.2 \cdot \varphi^3) \left(\frac{T_u}{420} \right)^{(5.36 - 6.79 \cdot \varphi + 3.02 \cdot \varphi^2)} \left(\frac{P_u}{1} \right)^{(-0.73 + 1.0 \cdot \varphi - 0.47 \cdot \varphi^2)}, \quad (29)$$

$$S_L(\varphi, T_u, P_u) = (-127.0 + 328.58 \cdot \varphi - 115.9 \cdot \varphi^2 - 20.3 \cdot \varphi^3) \left(\frac{T_u}{420} \right)^{(6.88 - 10.64 \cdot \varphi + 5.18 \cdot \varphi^2)} \left(\frac{P_u}{1} \right)^{(-0.84 + 1.72 \cdot \varphi - 1.0 \cdot \varphi^2)}, \quad (30)$$

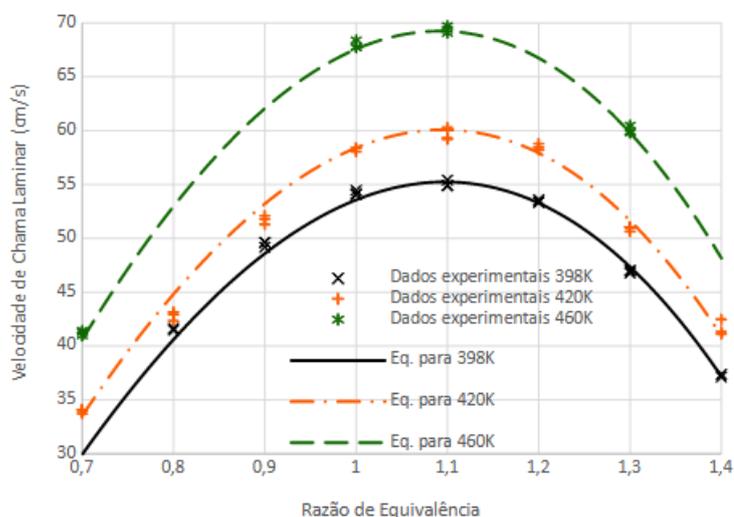
A equação para iso-octano Eq. (29), e para N-Heptano Eq. (30) apresenta um desvio de $\pm 3,5\%$ e $\pm 4,5\%$, respectivamente, na previsão baseada nos resultados experimentais.

Com o aumento da temperatura de ensaio a velocidade de chama laminar também aumenta proporcionalmente na sua respectiva razão de equivalência, assim como no termo da Temperatura na Eq. (29) de iso-octano, zerando a variação de pressão. Na Fig. 51 fica evidente esse comportamento representado por ensaios em 398K, 420K e 460K na pressão de 100kPa e razão de equivalência de 0,7 até 1,4.

Os dados experimentais e a equação calculada, Eq. (29), tiveram um bom comportamento, porém dois pontos se destacam pela maior diferença, os dois na temperatura de 420K, nas razões de equivalência de 0,8 e 0,9, com o desvio chegando em 2,58% e 1,84% respectivamente, enquanto os demais desvios ficam em torno de 1%.

Com o aumento da pressão temos a redução da velocidade de chama laminar, na Fig. 52 temos duas perspectivas em relação à equação do iso-octano, Eq. (29), para os testes realizados em 3 diferentes pressões, 100kPa, 150kPa e 200kPa, em

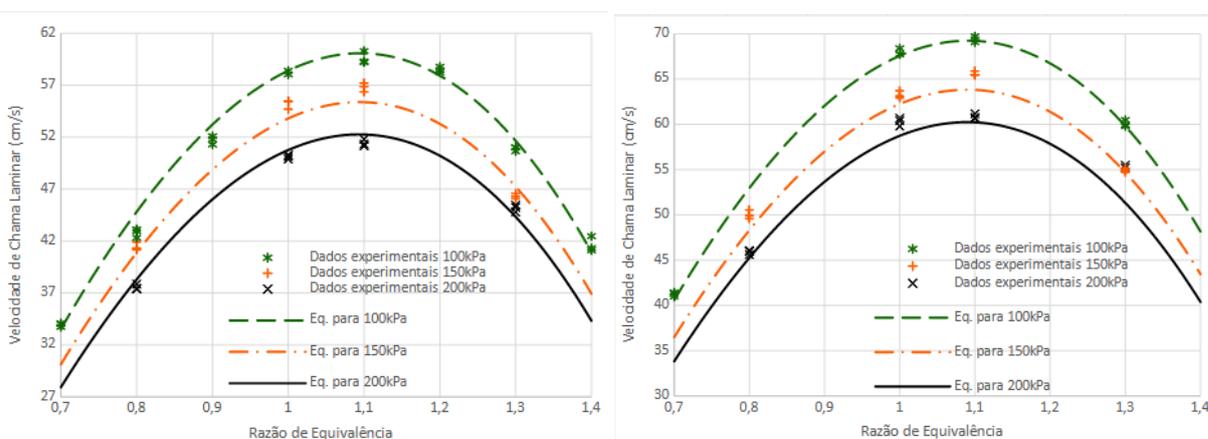
Figura 51 – Gráfico de comparação de Velocidade de Chama Laminar em 100kPa e temperaturas de 398K, 420K e 460K em iso-octano



Fonte – Do Autor

(a) mantendo a temperatura de 420K, eliminando o fator da temperatura na equação, que tem sua base também em 420K, e em (b) mesmo mantendo fixo a temperatura de 460K os dois termos da equação são utilizados e o comportamento se mantém, em descer a curva de velocidade em relação à pressão de 100kPa, mesmo havendo o aumento de temperatura, em relação ao gráfico (a).

Figura 52 – Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar nas pressões de 100kPa, 150kPa e 200kPa nas temperaturas de 420K (a) e 460K (b) em iso-octano



(a) Iso-octano 420K

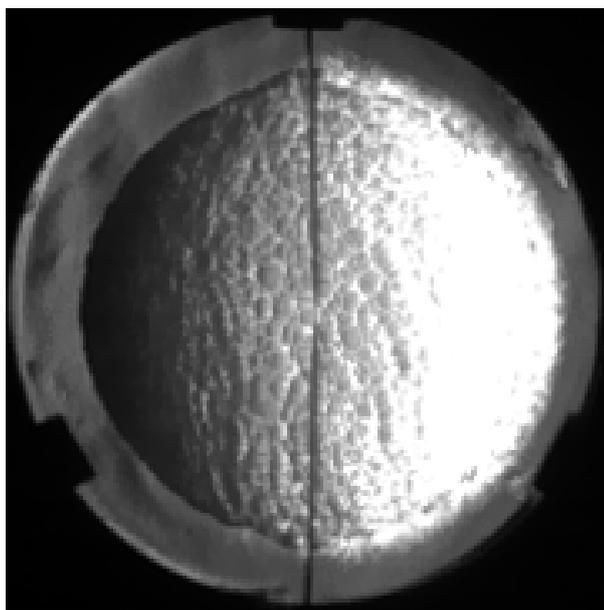
(b) Iso-octano 460K

Fonte – Do Autor

No Gráfico (a) da 52 na pressão de 150kPa e razão de equivalência de 1,1

o desvio chega em 1,79%, sendo o ponto que mais destoa do ajuste de curva na comparação na temperatura de 420K. Na curva de pressão de 200kPa em 460K, no gráfico (b) da 52, o ponto 1,3 não acompanha a curva, a média experimental é de 55,28 cm/s enquanto aplicando na Eq. (29) o valor é de 51,31 cm/s, com um valor experimental de cerca de 4 cm/s acima do esperado pela equação, com o principal motivo de enrugamento da chama, conforme visto na Fig. 53.

Figura 53 – Chama de iso-octano em temperatura de 460K, pressão 200kPa e razão de equivalência de 1,3



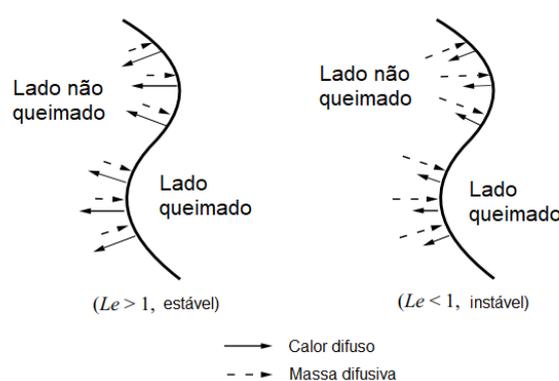
Fonte – Do Autor

A esfera da chama da Fig. 53 apresenta-se totalmente enrugado e em seu lado direito apresenta um meio anel de sombra que se perpetua por todo o decorrer da chama que pode influenciar no software Analysis Images. A chama enrugada geralmente acontece em razões de equivalência elevada, 1,3 e 1,4. Todos os ensaios deste trabalho tem o tempo de cerca de 5 minutos para o combustível se "acomodar" no vácuo e 15 minutos para mistura com o ar. Em testes para tentativa de melhoria do enrugamento, chegou a ser dobrado os tempos, porém manteve o comportamento.

A superfície da chama começa a enrugar devido à instabilidade termodifusiva e a propagação da frente de chama se desvia daquela de uma chama laminar. A influência do número de Lewis no enrugamento da chama. Existem três modos de instabilidade celular intrínseca, ou seja, instabilidade difusional-térmica, instabilidade hidrodinâmica e instabilidade impulsionada pela flutuabilidade. Instabilidades hidrodinâmicas são causadas pela diferença de densidade da mistura queimada e não queimada, e são observadas em chamas que se desenvolvem a uma pressão suficientemente

grande da mistura não queimada. As instabilidades causadas pela flutuabilidade são induzidas por uma força corporal, como a gravidade. Instabilidades difusivo-térmicas, causadas por desequilíbrios de massa e difusão de calor, explicam essa diferença. A chama inicialmente plana deve ser perturbada, em segmentos convexos e côncavos alternados em direção à mistura não queimada, esta perturbação é causada pela interação com os eletrodos. A Fig. 54 representa os efeitos do número de Lewis nas instabilidades.

Figura 54 – Esquema mostrando o mecanismo de instabilidade celular difusional-térmica



Fonte – Adaptado de C. L. Law (2006)

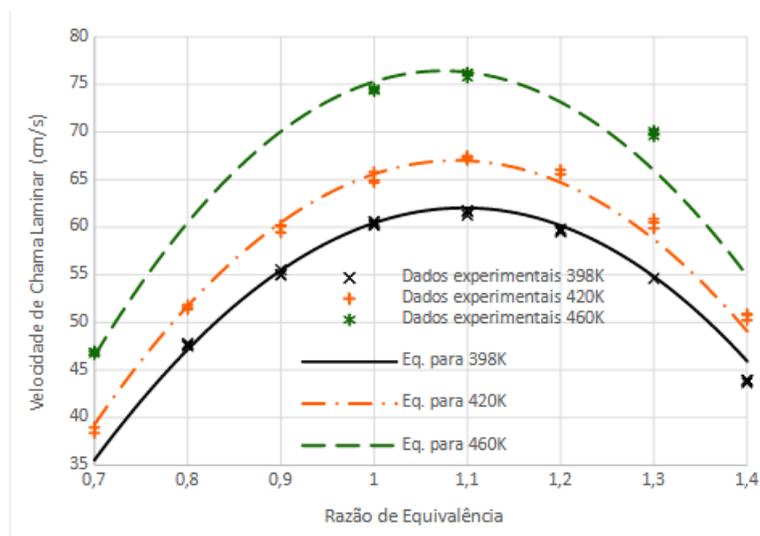
Os segmentos côncavo e convexo são regidos pelos mecanismos de estiramento da chama. Para uma chama $Le > 1$, a queima é intensificada no segmento côncavo e enfraquecida no segmento convexo, levando ao alisamento das rugas. Consequentemente, tal chama é celularmente estável. Por outro lado, pelo mesmo raciocínio, uma chama $Le < 1$ é celularmente instável.

Assim como o comportamento observado no iso-octano, e o esperado para a velocidade de chama laminar em geral, o aumento de temperatura nos ensaios de n-heptano a curva de velocidade de chama laminar também se eleva, na Fig. 55 os ensaios de pressão 100kPa e as temperaturas de 398K, 420K e 460K são comparados.

O ajuste de curva teve uma excelente concordância com os dados experimentais na pressão de 100kPa com diferenças percentuais abaixo de 1,0, exceto na razão de equivalência 1,3 na temperatura 460K com diferença até 3,7%. A velocidade de chama laminar aumentou proporcionalmente com o termo da temperatura na Eq. (30), $(T/T_U)^\alpha$.

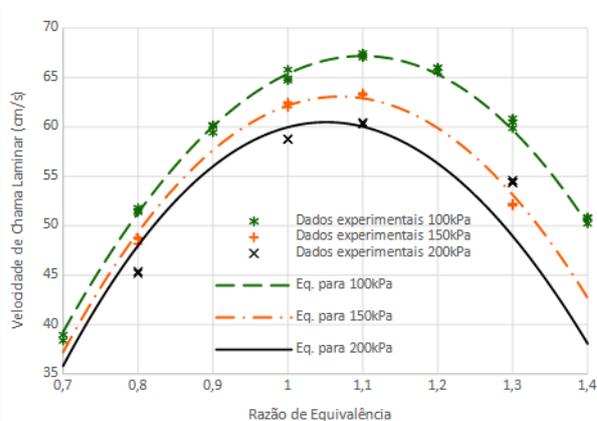
Conforme esperado, e mesmo comportamento com o caso do iso-octano, o aumento da pressão no n-heptano a velocidade de chama rebaixa a curva de velocidade de chama laminar, na Fig. 57 há duas comparações, uma temperatura de 420K e 3 pressões de 100kPa, 150kPa e 200kPa e o segundo caso de 460K e 2 pressões de 100kPa e 200kPa.

Figura 55 – Gráfico de comparação de Velocidade de Chama Laminar em 100kPa e temperaturas de 398K, 420K e 460K em n-heptano

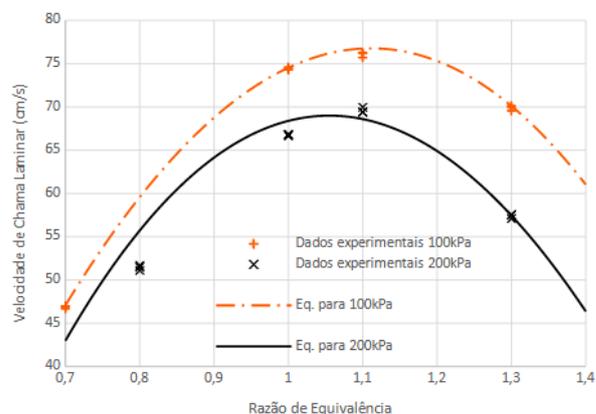


Fonte – Do Autor

Figura 56 – Comparação da velocidade de chama laminar nas pressões de 100kPa, 150kPa e 200kPa nas temperaturas de 420K (a) e 460K (b) em n-heptano



(a) N-heptano 420K



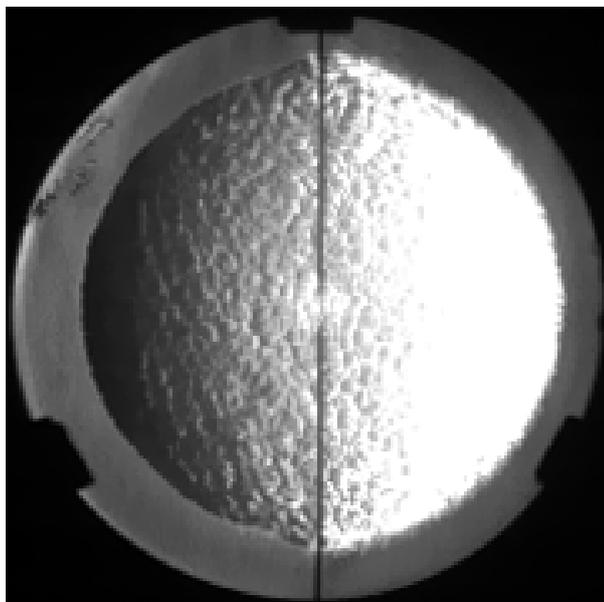
(b) N-heptano 460K

No gráfico (a) da Fig. 57 na razão de equivalência de 1,3 a velocidade de chama laminar experimental na pressão de 150kPa aparece com uma média 52,14 cm/s e na pressão de 200kPa com a média de 54,44 cm/s, não seguindo a normalidade visto nos outros pontos. Aplicando na Eq. (30) a razão de equivalência 1,3, temperatura de 420K e as pressões de 150kPa e 200kPa, as velocidades encontradas são de 52,98 cm/s e 48,68 cm/s, respectivamente. Uma diferença de cerca de 6 cm/s do experimental e do previsto pela equação para a pressão de 200kPa deve-se pelo fato do enrugamento da chama pelo elevado razão da equivalência, constatado na Fig. 57.

No gráfico (b) da Fig. 57 a diferença nos pontos em 1,3 aparenta alta discrepân-

cia na pressão de 100kPa com 3,7% e na pressão de 200kPa com 4,5%, e pelo mesmo motivo apresentado anteriormente, nas altas razões de equivalência o enrugamento prejudica a análise de chama.

Figura 57 – Ensaio de n-heptano na pressão de 200kPa, temperatura 460K e $\varphi = 1,3$



Fonte – Do Autor

A Fig. ??, assim como a Fig. 53, são razões de equivalência 1,3, em pressão elevada, 200kPa, e altas temperaturas, 460K. Uma causa do enrugamento é o tempo de permanência na mistura do combustível/ar, um tempo maior tende a reduzir. O reator não é perfeitamente isolado, um tempo maior para mistura de 15 minutos padrão de todos os ensaios, poderia influenciar na pressão do ensaio, sendo menor que o esperado.

Após analisar o comportamento do equipamento CVR com os combustíveis conhecidos de literatura, iso-octano e n-heptano, podemos partir para os combustíveis sem muitos dados na literatura. Para aferir que todos os ensaios de ciclopentano, diisobutileno, etilbenzeno e trimetilbutano estarão seguindo um padrão como os testes anteriores, será realizado um teste ao início do dia de teste e ao seu fim de um combustível já conhecido seu valor de velocidade de chama laminar.

O ciclopentano ensaiado também em três pressões e duas temperaturas, na temperatura de 420K e pressão 100kPa realizado nas razões de equivalência de 0,7 a 1,4 com um passo de 0,1. Na pressão de 150kPa as extremidades (0,8 e 1,3) e os pontos centrais (1,0 e 1,1) foram avaliados, semelhante ao 200kPa. Na temperatura de 460K e nas duas pressões (100kPa e 200kPa) foi avaliado em 0,8, 1,0, 1,1 e 1,3. Devido à disponibilidade de combustível e ao fato que os valores centrais e laterais podem

mostrar a tendência do comportamento da velocidade da chama nestas condições.

Na Tab. 4 é apresentado a quantidade de ensaios realizados de ciclopentano para geração de graficos e equações em suas respectivas condições. E no Apêndice C é exibido todos os dados experimentais para o ciclopentano.

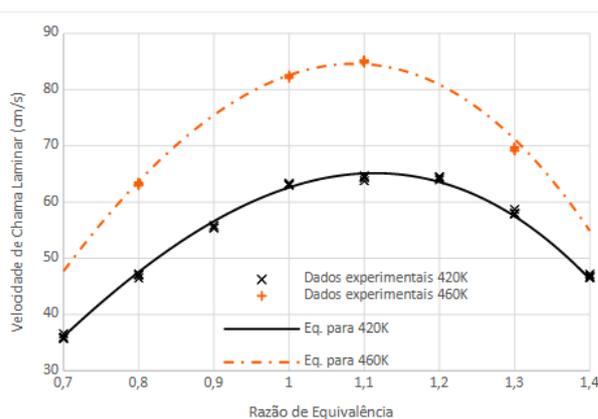
φ	420K 100kPa	420K 150kPa	420K 200kPa	460K 100kPa	460K 200kPa
0,7	4	0	0	0	0
0,8	4	4	4	4	3
0,9	4	0	0	0	0
1,0	4	4	4	4	3
1,1	4	4	4	4	3
1,2	4	0	0	0	0
1,3	4	4	4	4	3
1,4	4	0	0	0	0

(T) Temperaturas, (P) Pressões e (φ) Razão de equivalência.

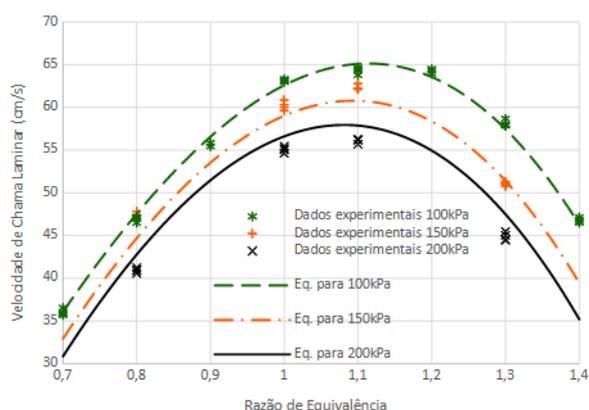
Tabela 4 – Quantidades de experimentos realizados para ciclopentano

Gerando dois gráficos na Fig. 58 em (a) mantendo fixo a pressão de 100kPa e gerando duas curvas com temperaturas de 420K e 460K e em (b) com todos os ensaios em temperatura de 420K e aplicando três pressões, 100kPa, 150kPa e 200kPa.

Figura 58 – (a) Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar de ciclopentano na pressão de 100kPa e nas temperaturas de 420K e 460K. (b) Comparação da velocidade de chama laminar de ciclopentano na temperatura 420K e nas pressões 100kPa, 150kPa e 200kPa.



(a) Ciclopentano 100kPa



(b) Ciclopentano 420K

O Ciclopentano (C_5H_{10}) na Fig. 58 em (a) teve um comportamento de velocidade de chama laminar em 420K e 100kPa semelhante ao iso-octano (C_8H_{18}) e n-heptano (C_7H_{16}) localizando-se entre elas. Já com sua temperatura elevada em 460K, é mantido o perfil esperado da em elevar a velocidade com o aumento de temperatura. No caso dos combustíveis iso-octano e n-heptano, na razão de equivalência de

1,1 a diferença de velocidade de chama laminar entre 420K, iso-octano (59,59 cm/s) e n-heptano (67,24 cm/s), e 460K, iso-octano (69,39 cm/s) e n-heptano (76,04 cm/s), está em 10 cm/s e 9 cm/s, respectivamente, e no caso do Ciclopentano com uma diferença de 21 cm/s, sendo 64,30 cm/s em 420K e 85,00 cm/s em 460K.

Com os dados de Ciclopentano, nas duas temperaturas disponíveis, 420K e 460K, e às três pressões de 100kPa, 150kPa e 200kPa, um ajuste de curva utilizando a Eq. (28) com auxílio do *Solve* do *Excel* gerou-se a equação Eq. (31) com um erro máximo de $\pm 3,5 \%$.

$$S_L(\varphi, T_u, P_u) = (-70,66 + 138,83 \cdot \varphi + 78,66 \cdot \varphi^2 - 84,38 \cdot \varphi^3) \left(\frac{T_u}{420} \right)^{(-0,99+9,36 \cdot \varphi-5,23 \cdot \varphi^2)} \left(\frac{P_u}{100} \right)^{(-1,06+1,98 \cdot \varphi-1,06 \cdot \varphi^2)}, \quad (31)$$

A equação tem uma menor diferença para os dados experimentais na temperatura de 420K e pressão de 100kPa com no máximo $\pm 1,3\%$. O ponto com maior discrepância, que chega em 3,11%, é em 420K, 150kPa e razão de equivalência de 0,8, em que sua média experimental é de 47,34 cm/s e pela Eq. (31) 44,57 cm/s.

Na Tab. 5 é organizado algumas médias experimentais nas razões de equivalência 0,8, 1,0, 1,1 e 1,3 nas temperaturas (T) e pressões (P) indicadas no cabeçalho da tabela para o Ciclopentano.

φ	T420 P100	T420 P150	T420 P200	T460 P100	T460 P200
0,8	46,94	47,34	40,93	63,19	56,43
1,0	63,14	60,19	55,07	82,35	75,09
1,1	64,30	62,34	55,97	85,00	76,36
1,3	58,11	51,06	44,87	69,40	60,72

Obs: Temperatura em K; Pressão em kPa; Velocidades de chama em cm/s

Tabela 5 – Ciclopentano - média de S_L experimental

A maior velocidade é identificada no φ 1,1, levemente superior ao φ 1,0 e suas extremidades possuem os menos valores, mas uma mistura muito mais rica possui uma velocidade maior que uma mais pobre. Ao comparar a coluna 2 (Temperatura 420K e Pressão de 100kPa) com a coluna 4 (Temperatura 460K e P100kPa) aumenta a S_L em até cerca de 21 cm/s, também comparando as colunas que mantem fixo a temperatura e aumenta a pressão reduz a S_L , na velocidade em φ 0,8, temperatura 420K e pressão de 150kPa a média experimental é de 47,34 cm/s enquanto pela eq. (31) a velocidade é de 44,57 cm/s, sendo esta velocidade não seguindo o padrão ao elevar a pressão reduz a velocidade, ao mesmo tempo que todos os outros pontos seguiram o comportamento previsto.

O Diisobutileno ensaiado também em quatro pressões e duas temperaturas, na temperatura de 420K e pressão 100kPa realizado nas razões de equivalência de 0,7 a 1,4 com um passo de 0,1. Na pressão de 150kPa as extremidades (0,8 e 1,3) e os pontos centrais (1,0 e 1,1) foram avaliados, semelhante ao 200kPa e 300kPa. Na temperatura de 460K e nas três pressões (100kPa, 150kPa e 200kPa) foi avaliado as extremidades, em 100kPa, 0,7, 1,0 e 1,3, em 150kPa, 0,8, 1,1 e 1,3 e em 200kPa 0,8, 1,1 e 1,3.

Na Tab. 6 é apresentado a quantidade de ensaios realizados de diisobutileno para geração de gráficos e equações em suas respectivas condições. E no Apêndice D é exibido todos os dados experimentais para o diisobutileno.

φ	420K 100kPa	420K 150kPa	420K 200kPa	420K 300kPa	460K 100kPa	460K 150kPa	460K 200kPa
0,7	4	0	0	0	4	0	0
0,8	4	2	1	4	0	1	1
0,9	4	0	0	0	0	0	0
1,0	4	2	2	4	4	0	0
1,1	4	2	1	4	0	1	1
1,2	4	0	0	0	0	0	0
1,3	4	2	1	4	4	1	1
1,4	4	0	0	0	0	0	0

(T) Temperaturas, (P) Pressões e (φ) Razão de equivalência.

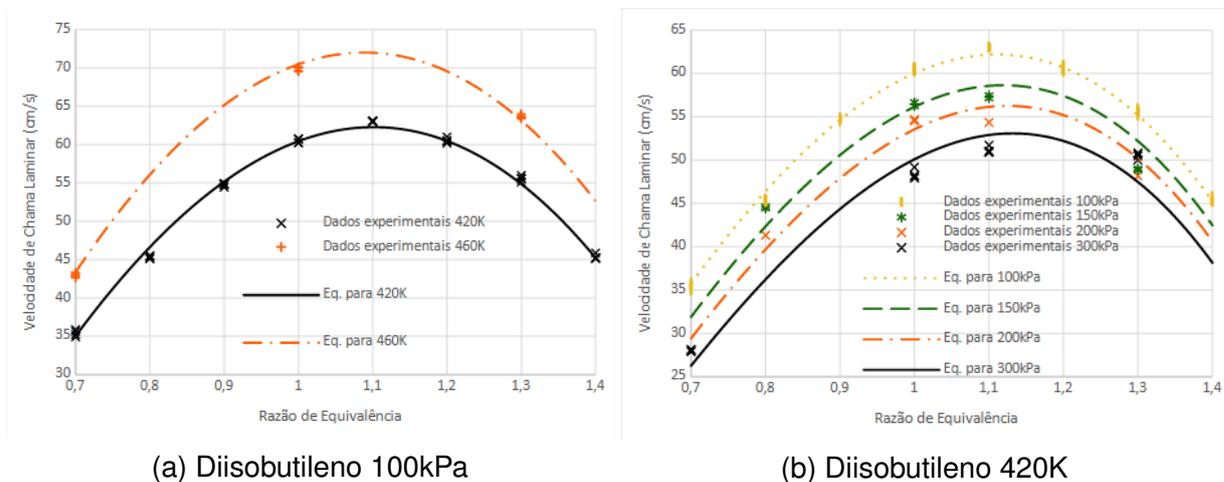
Tabela 6 – Quantidades de experimentos realizados para diisobutileno

O Combustível foi selecionada para este estudo por ser de fundamental importância para avaliar o comportamento do componente puro, sendo um importante aditivo usado para formular substitutos de convencionais gasolina, aqui n-heptano e iso-octano. Na Fig. 59 há dois gráficos comparando o comportamento do combustível com o (a) aumento da temperatura mantendo a pressão constante e (b) aumentando a pressão mantendo a temperatura constante.

No gráfico (a) da Fig. 59 os dados na pressão em 100kPa tiveram um bom comportamento em relação aos dados calculados com a equação (31), com um erro máximo de 1,6%. No gráfico (b) a pressão de 150kPa na razão de equivalência 1,3 o erro é de 3,4% para os dois ensaios realizados nessa configuração. Na pressão de 200kPa somente um ensaio foi realizado na razão de equivalência 1,3, com um erro de 2,0%. Na pressão de 300kPa foi possível realizar mais ensaios, manteve-se um bom comportamento nos ensaios nas razões de equivalência 0,7, 1,0 e 1,1, em 1,3 a velocidade de chama ficou acima do esperado pela equação (31), 3,3%, com o aumento da pressão a velocidade chama diminuiu, o não perfeito isolamento do CVR pode ter ocasionado os ensaios em 1,3 e 300kPa uma perda de pressão maior, auxiliado com o enrugamento da chama.

Os experimentos nas pressões 150kPa e 200kPa e nas temperaturas 420K

Figura 59 – (a) Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar de Diisobutileno na pressão de 100kPa e nas temperaturas de 420K e 460K. (b) Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar de Diisobutileno na temperatura 420K e nas pressões 100kPa, 150kPa, 200kPa e 300kPa.



e 460K esses testes foram desenvolvidos sem replicação devido à disponibilidade de combustível. Para uma primeira análise, os resultados foram consistentes com o que foi previsto pela equação. Os autores esperam desenvolver mais testes no futuro, para melhorar os coeficientes das equações e compará-los com os resultados experimentais.

Com os dados de Diisobutileno, nas duas temperaturas disponíveis, 420K e 460K, e às quatro pressões de 100kPa, 150kPa, 200kPa e 300kPa, um ajuste de curva utilizando a Eq. (28) com auxílio do *Solve* do *Excel* gerou-se a equação Eq. (32).

$$S_L(\varphi, T_u, P_u) = (-74,29 + 164,41 \cdot \varphi + 35,75 \cdot \varphi^2 - 65,86 \cdot \varphi^3) \left(\frac{T_u}{420} \right)^{(8,44-12,32 \cdot \varphi+5,45 \cdot \varphi^2)} \left(\frac{P_u}{100} \right)^{(-0,90+1,25 \cdot \varphi-0,51 \cdot \varphi^2)} \quad (32)$$

Além disso, a equação para o Diisobutileno (Eq. (32)) apresenta um desvio de $\pm 3,5 \%$ na previsão da velocidade de chama laminar com base nos resultados experimentais. O Diisobutileno tem um comportamento acima do iso-octano e abaixo do n-heptano, mas com uma tendência mais próxima do iso-octano.

Na Tab. 7 é organizado algumas médias experimentais nas razões de equivalência 0,8, 1,0, 1,1 e 1,3 nas temperaturas (T) e pressões (P) indicadas no cabeçalho da tabela para o Diisobutileno.

No Diisobutileno os dados obtidos seguem o padrão esperado de redução da S_L para aumento da pressão e seu aumento acompanhado do aumento da temperatura. Na pressão de 300kPa é onde mais destoa do esperado pela sua equação

φ	T420 P100	T420 P150	T420 P200	T420 P300	T460 P100	T460 P150	T460 P200
0,8	45,30	44,53	41,31	36,09*	56,01*	51,95	47,79
1,0	60,47	56,45	54,60	48,36	69,81	64,78*	61,81*
1,1	63,02	57,31	54,35	51,15	71,10*	67,78	64,85
1,3	55,55	48,93	48,16	50,50	63,64	59,01	58,87

Obs: Temperatura em K; Pressão em kPa; Velocidades de chama em cm/s

* Dados obtidos pela Eq. (32)

Tabela 7 – Diisobutileno - média de S_L experimental

com cerca de 2 cm/s nas 3 velocidades apresentada. A maior velocidade se encontra na maior temperatura e menor pressão de ensaio no φ de 1,1, sendo pela eq. (32) 71,10 cm/s. Alguns pontos de interesse não foram realizados ensaios na quantidade mínima esperada (3) ou nos pontos esperados pelo término do combustível de teste. E este combustível foi apresentado no COBEM 2021, Anexo A, com título "Temperature and pressure sensitivity of the laminar flame speed of diisobutylene/air mixtures".

O Etilbenzeno ensaiado também em três pressões e duas temperaturas, na temperatura de 420K e pressão 100kPa realizado nas razões de equivalência de 0,7 a 1,4 com um passo de 0,1. Na pressão de 150kPa as extremidades (0,8 e 1,3) e o ponto central 1,1 foram avaliados, semelhante ao 200kPa. Na temperatura de 460K a pressão de 100kPa nos pontos de 0,7, 1,0 e 1,3.

Na Tab. 8 é apresentado a quantidade de ensaios realizados de etilbenzeno para geração de gráficos e equações em suas respectivas condições. E no Apêndice E é exibido todos os dados experimentais para o etilbenzeno.

φ	420K 100kPa	420K 150kPa	420K 200kPa	460K 100kPa
0,7	4	0	0	4
0,8	4	3	3	0
0,9	4	0	0	0
1,0	4	0	3	4
1,1	4	3	3	0
1,2	4	0	0	0
1,3	4	3	3	4
1,4	4	0	0	0

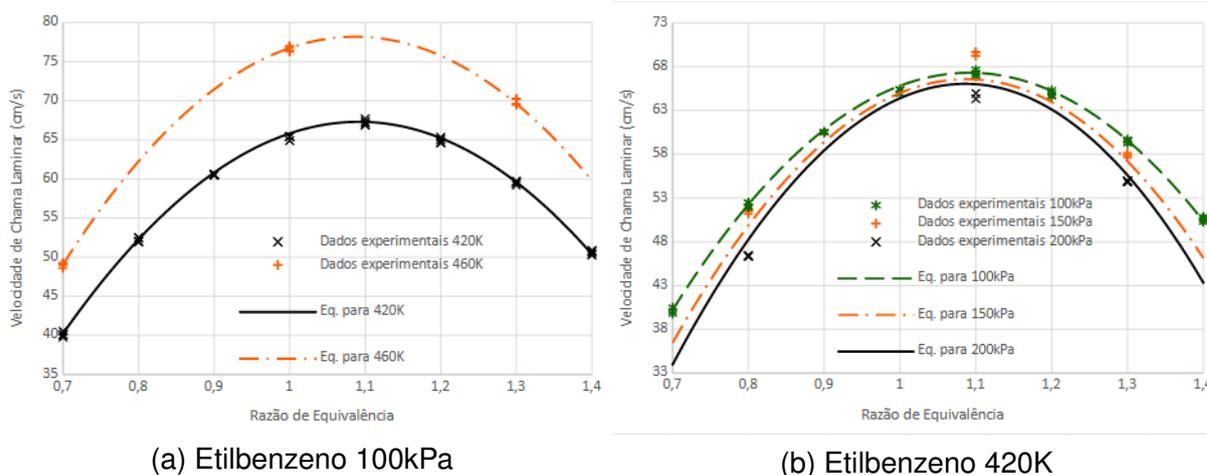
(T) Temperaturas, (P) Pressões e (φ) Razão de equivalência.

Tabela 8 – Quantidades de experimentos realizados para etilbenzeno

Gerado os dois gráficos na Fig. 60 em (a) mantendo fixo a pressão de 100kPa e gerando duas curvas com temperaturas de 420K e 460K e em (b) com todos os ensaios em temperatura de 420K e aplicando três pressões, 100kPa, 150kPa e 200kPa.

O Etilbenzeno (C_8H_{10}) na Fig. 60 em (a) teve um comportamento de velocidade de chama laminar em 420K e 100kPa semelhante ao n-heptano (C_7H_{16}) localizando-se

Figura 60 – (a) Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar de Etilbenzeno na pressão de 100kPa e nas temperaturas de 420K e 460K. (b) Comparação da velocidade de chama laminar de Etilbenzeno na temperatura 420K e nas pressões 100kPa, 150kPa e 200kPa.



bem próximas, com diferenças de menos de 1 cm/s. Já com sua temperatura elevada em 460K, é mantido o perfil esperado da em elevar a velocidade com o aumento de temperatura e novamente ele tem um comportamento semelhante ao n-heptano, com a velocidade diferenciando em menos de 2 cm/s.

Com os dados de Etilbenzeno, nas duas temperaturas disponíveis, 420K e 460K, e às três pressões de 100kPa, 150kPa e 200kPa, um ajuste de curva utilizando a Eq. (28) com auxílio do *Solve* do *Excel* gerou-se a equação Eq. (33) com um erro máximo de $\pm 3,0\%$.

$$S_L(\varphi, T_u, P_u) = (-141,52 + 380,19 \cdot \varphi - 170,81 \cdot \varphi^2 - 2,03 \cdot \varphi^3) \left(\frac{T_u}{420} \right)^{(5,47 - 6,86 \cdot \varphi + 3,06 \cdot \varphi^2)} \left(\frac{P_u}{100} \right)^{(-1,87 + 3,50 \cdot \varphi - 1,65 \cdot \varphi^2)}, \quad (33)$$

A equação tem uma menor diferença para os dados experimentais na temperatura de 420K e pressão de 100kPa com no máximo $\pm 0,9\%$. O ponto com maior discrepância, que chega em 2,9%, é em 420K, 150kPa e razão de equivalência de 1,1, em que sua média experimental é de 69,51 cm/s e pela Eq. (33) 66,74 cm/s. Pelo Gráfico (b) da Fig. 59 fica evidenciado o comportamento anormal do ponto na razão de equivalência de 1,1 na pressão de 150kPa em que ele fica acima do 1,1 na pressão de 100kPa.

Na Tab. 9 é organizado algumas médias experimentais nas razões de equivalência 0,8, 1,0, 1,1 e 1,3 nas temperaturas (T) e pressões (P) indicadas no cabeçalho da tabela para o Etilbenzeno.

φ	T420 P100	T420 P150	T420 P200	T460 P100
0,8	52,23	51,43	46,38	62,38*
1,0	65,29	65,19*	64,74*	76,61
1,1	67,25	69,51	64,75	78,07*
1,3	59,51	57,87	54,90	69,87

Obs: Temperatura em K; Pressão em kPa; Velocidades de chama em cm/s
* Dados obtidos pela Eq. (33)

Tabela 9 – Etilbenzeno - média de S_L experimental

Assim como nos combustíveis anteriores apresentados, o comportamento característico do aumento da temperatura as S_L aumentam e o inverso ocorre com o aumento da pressão. A maior S_L como esperado é no φ 1,1 na temperatura de 460K e pressão de 100kPa pela eq. (33) é de 78,07, as outras duas velocidades medidas nessa mesma pressão e temperatura acompanham o esperado pela equação, no φ de 1,0 a equação nos fornece 76,65 cm/s e o experimental médio 76,61 cm/s e no φ de 1,3 a equação resulta em 69,74 cm/s e o experimental 69,87 cm/s.

O Trimetilbutano foi ensaiado em duas temperaturas, 420K e 460K, e em três pressões, 100kPa, 150kPa e 200kPa. Na temperatura de 420K e pressão de 100kPa foi realizado nas razões de equivalência de 0,7 a 1,4 no passo de 0,1. Na mesma temperatura e nas pressões de 150kPa e 200kPa as extremidades de 0,8 e 1,3 e os pontos centrais 1,0 e 1,1. Na temperatura de 460K na pressão de 100kPa com os pontos de 0,7, 1,0, 1,1 e 1,3 e na pressão de 200kPa com os experimentos em 0,8 a 1,3 com o passo de 0,1.

Na Tab. 10 é apresentado a quantidade de ensaios realizados de ciclopentano para geração de gráficos e equações em suas respectivas condições. E no Apêndice F é exibido todos os dados experimentais para o trimetilbutano.

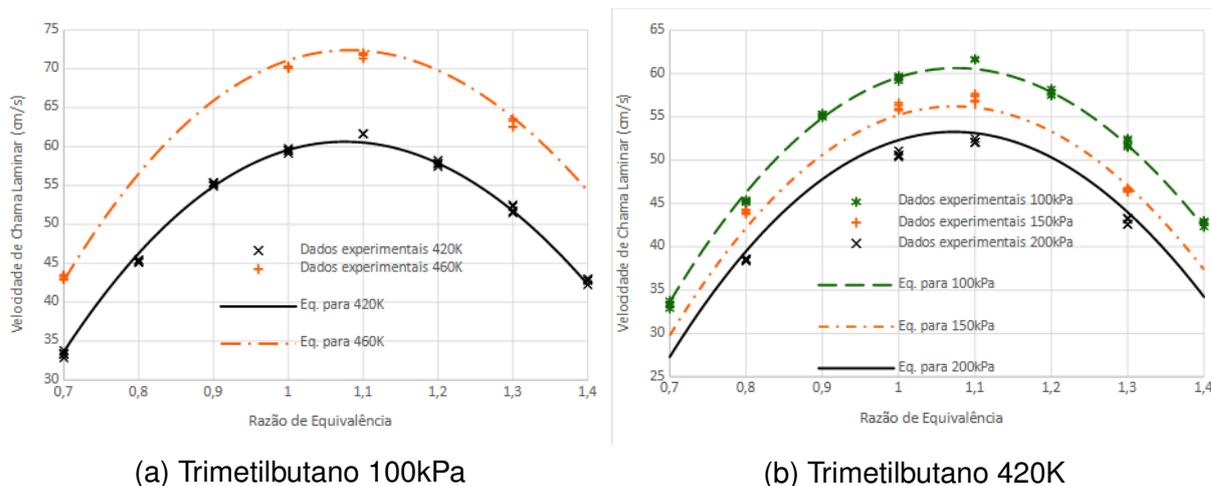
φ	420K 100kPa	420K 150kPa	420K 200kPa	460K 100kPa	460K 200kPa
0,7	4	0	0	4	0
0,8	4	4	4	0	3
0,9	4	0	0	0	1
1,0	4	4	4	4	3
1,1	4	4	4	4	3
1,2	4	0	0	0	1
1,3	4	4	4	4	3
1,4	4	0	0	0	0

(T) Temperaturas, (P) Pressões e (φ) Razão de equivalência.

Tabela 10 – Quantidades de experimentos realizados para ciclopentano

A Fig. 61 apresenta dois gráficos, (a) mantendo fixo a pressão de 100kPa e gerando duas curvas com temperaturas de 420K e 460K e em (b) com todos os ensaios em temperatura de 420K e aplicando três pressões, 100kPa, 150kPa e 200kPa.

Figura 61 – (a) Gráfico de comparação da velocidade de chama laminar de Trimetilbutano na pressão de 100kPa e nas temperaturas de 420K e 460K. (b) Comparação da velocidade de chama laminar de Trimetilbutano na temperatura 420K e nas pressões 100kPa, 150kPa e 200kPa.



O Trimetilbutano (C_7H_{16}) na Fig. 61 em (a) e (b) teve um comportamento de velocidade de chama laminar semelhante ao iso-octano (C_8H_{18}) em todas as curvas, em 420K, combinado com 100kPa, 150kPa, 200kPa e 460K e 100kPa.

Com os dados de Trimetilbutano, nas duas temperaturas disponíveis, 420K e 460K, e às três pressões de 100kPa, 150kPa e 200kPa, um ajuste de curva utilizando a Eq. (28) com auxílio do *Solve* do *Excel* gerou-se a equação Eq. (34) com um erro máximo de $\pm 2,5\%$.

$$S_L(\varphi, T_u, P_u) = (-180,41 + 476,26 \cdot \varphi - 260,53 \cdot \varphi^2 + 24,25 \cdot \varphi^3) \left(\frac{T_u}{420} \right)^{(8,51 - 12,75 \cdot \varphi + 6,15 \cdot \varphi^2)} \left(\frac{P_u}{100} \right)^{(-1,21 + 1,97 \cdot \varphi - 0,94 \cdot \varphi^2)}, \quad (34)$$

A equação tem uma menor diferença para os dados experimentais na temperatura de 420K e pressão de 100kPa com no máximo $\pm 1,3\%$. O ponto com maior discrepância, que chega em 2,25%, é em 460K, 200kPa e razão de equivalência de 1,1, em que sua média experimental é de 65,56 cm/s e pela Eq. (34) 63,54 cm/s.

Na Tab. 11 é organizado algumas médias experimentais nas razões de equivalência 0,8, 1,0, 1,1 e 1,3 nas temperaturas (T) e pressões (P) indicadas no cabeçalho da tabela para o Trimetilbutano.

As velocidades apresentadas na Tabela 11 seguem o comportamento esperado para variação de pressão, temperatura e razão de equivalência. O Trimetilbutano tem sua maior velocidade de 71,72 cm/s, estimado pela equação por 72,15 cm/s, cerca de 0,6% de diferença e maiores diferenças, como dito antes, nas maiores pressões, por

φ	T420 P100	T420 P150	T420 P200	T460 P100	T460 P200
0,8	45,24	44,04	38,50	56,78*	47,85
1,0	59,47	56,15	50,64	70,14	62,29
1,1	61,64	57,15	52,16	71,72	65,56
1,3	51,99	46,55	42,93	62,98	55,12

Obs: Temperatura em K; Pressão em kPa; Velocidades de chama em cm/s

* Dados obtidos pela Eq. (34)

Tabela 11 – Trimetilbutano - média de S_L experimental

não garantir que a pressão interna do CVR esteja como indicado, porque o transdutor de pressão mede pré-entrada da câmara.

Uma observação importante dos resultados baseados na sensibilidade à temperatura e pressão da velocidade da chama laminar para todos os resultados apresentados aqui é que para uma pressão fixa, a Velocidade de Chama Laminar aumenta com a temperatura, pois altas temperaturas aumentam as reações de dissociação que produzem radicais livres. Esses radicais iniciam a reação de combustão, razão pela qual a velocidade de propagação da chama aumenta (GLASSMAN; YETTER, 2008). O aumento da pressão inicial em uma temperatura fixa leva a uma diminuição no LFS. Em altas pressões, a reação de recombinação $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ reduz a concentração do átomo H portanto, compete com a reação inicial, produzindo os radicais livres O e OH por meio da seguinte reação $H + O_2 \rightarrow O + OH$. Este processo tende a reduzir a taxa de oxidação geral e inibir a reação de combustão. Assim, a velocidade da chama diminui (GLASSMAN; YETTER, 2008).

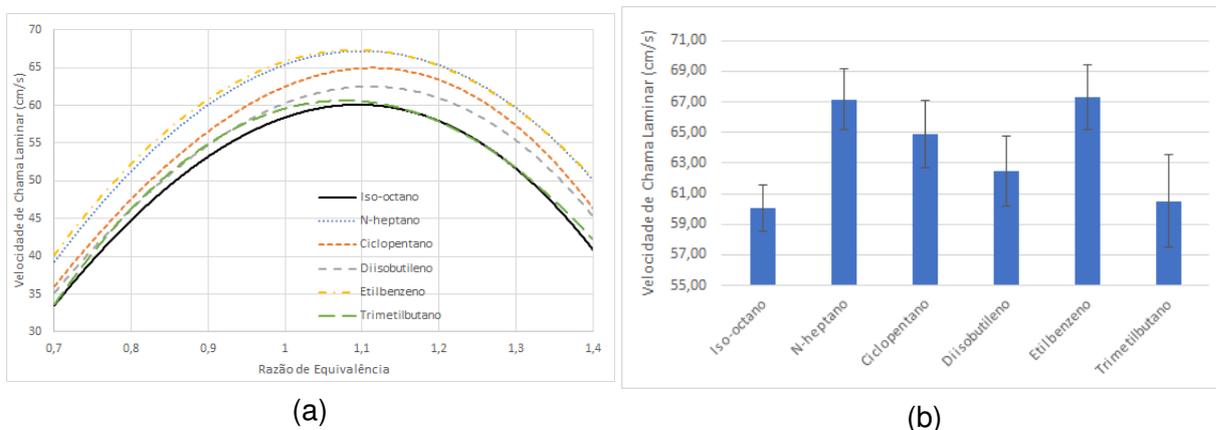
Os 6 combustíveis na pressão de 100kPa e temperatura de 420K foram agrupados em um gráfico (a), na Fig. 62, com sua velocidade de chama laminar nas razões de equivalência de 0,7 a 1,4. E no segundo gráfico (b) a comparação passa a ser em uma razão de equivalência específica, a 1,1, com sua barra de erro.

Dos 6 combustíveis ensaiados nas condições $P = 100kPa$ e $T = 420K$, o Iso-octano é o que possui a menor velocidade de chama laminar no geral e o Etilbenzeno com a maior velocidade de chama laminar. O iso-octano e o Trimetilbutano tiveram um comportamento semelhante, enquanto o N-heptano tem o comportamento parecido com o Etilbenzeno. Entre essas 4 curvas temos o Ciclopentano com velocidade maior que o Diisobutileno.

Na Fig. 62 (b) os valores de Velocidade carregam a barra de erro das equações, no ponto escolhido de razão de equivalência 1,1, com o limite inferior do Iso-octano, 57,97 cm/s, e o limite superior do N-heptano, 70,2 cm/s. Os erros na condição $T = 420K$, $P = 100kPa$ e $\varphi = 1,1$ tendem a ser menor de 1%.

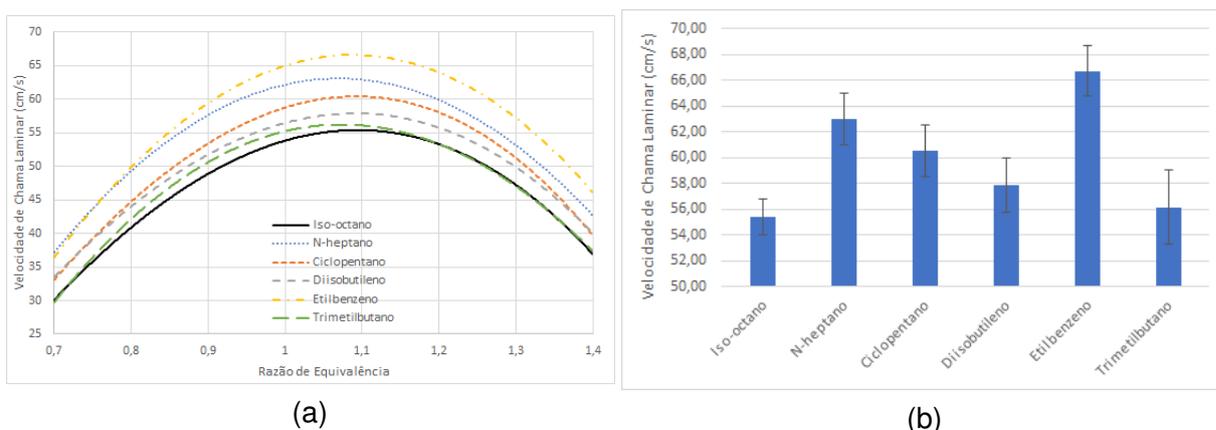
Mudando a configuração dos combustíveis, subindo a pressão para 150kPa e mantendo a temperatura de 420K gerando o gráfico (a) na Fig. 63, assim como no gráfico (b) mantendo a razão de equivalência 1,1.

Figura 62 – Gráfico de comparação das velocidades de chama laminar na pressão de 100kPa e temperatura de 420K, em (a) a curva de todos os combustíveis e em (b) o gráfico de barras na razão de equivalência de 1,1



Fonte – Do Autor

Figura 63 – Gráfico de comparação das velocidades de chama laminar na pressão de 150kPa e temperatura de 420K, em (a) a curva de todos os combustíveis e em (b) o gráfico de barras na razão de equivalência de 1,1



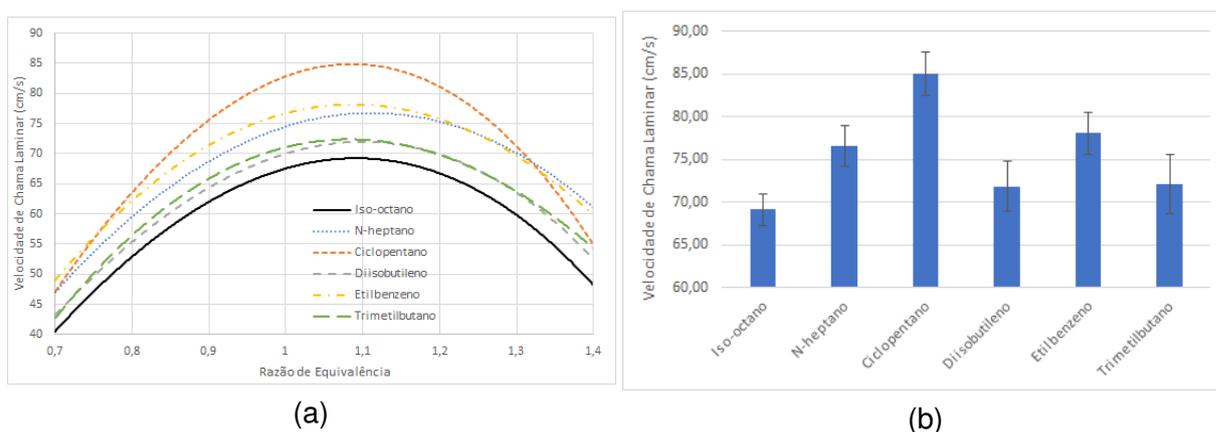
Fonte – Do Autor

Com o aumento da pressão as curvas da velocidade de chama laminar tendem a reduzir, no gráfico (a) da Fig. 63, o Etilbenzeno reduziu sua velocidade menos que o N-heptano, os dois que estavam com velocidades similares. Nos 2 combustíveis de menor velocidade, Iso-octano e Trimetilbutano, se mantem com o mesmo comportamento. O Ciclopentano se aproxima nas extremidades, razão de equivalência 0,7 e 1,4, do Diisobutileno, mas no centro se mantém.

No ponto central 1,1, no gráfico (b) os 5 combustíveis reduziram cerca de 4,5 cm/s e o etilbenzeno 0,56 cm/s sendo o combustível com menor redução da velocidade. A maior velocidade fica com o Etilbenzeno com 66,74 cm/s e o iso-octano o menor com 55,42 cm/s.

Mantendo os combustíveis na pressão de 100kPa e elevando a temperatura para 460K e gerando o gráfico (a) na 64 e também no gráfico (b) com a razão de equivalência 1,1.

Figura 64 – Gráfico de comparação das velocidades de chama laminar na pressão de 100kPa e temperatura de 460K, em (a) a curva de todos os combustíveis e em (b) o gráfico de barras na razão de equivalência de 1,1



Fonte – Do Autor

No gráfico (a), da Fig. 64, o Iso-octano se mantém na menor velocidade de chama laminar com o aumento da temperatura, o Trimetilbutano tem um leve aumento da velocidade, elevando-se para semelhante ao Diisobutileno. O Ciclopentano possui sua velocidade central maior que os demais combustíveis, enquanto suas extremidades se assemelham ao Etilbenzeno.

Na razão de equivalência 1,1, no gráfico (b), o Ciclopentano alcança a velocidade de 85,05 cm/s e a menor velocidade com o Iso-octano em 69,14 cm/s. Com a barra de erros, os combustíveis Trimetilbutano, Diisobutileno e N-heptano podem estar na mesma velocidade.

Os coeficientes α e β , coeficientes de temperatura e pressão respectivamente, identificados na Eq. (25) e (26), são equações dependentes da razão de equivalência, φ .

As Eq. (35) à (40), são as equações de Alpha (α) para os combustíveis Iso-octano (Eq. (35)), N-heptano (Eq. (26)), Ciclopentano (Eq. (37)), Diisobutileno (Eq. (38)), Etilbenzeno (Eq. (39)) e Trimetilbutano (Eq. (40)).

$$\alpha = 5,36 - 6,79 \cdot \varphi + 3,02 \cdot \varphi^2, \quad (35)$$

$$\alpha = 6,88 - 10,64 \cdot \varphi + 5,18 \cdot \varphi^2, \quad (36)$$

$$\alpha = -0,99 + 9,36 \cdot \varphi - 5,23 \cdot \varphi^2, \quad (37)$$

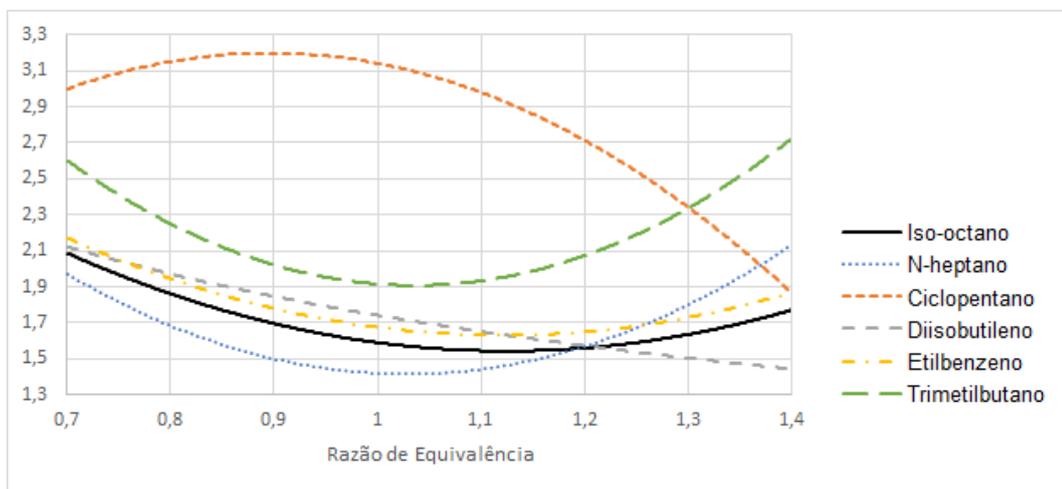
$$\alpha = 5,74 - 6,96 \cdot \varphi + 2,86 \cdot \varphi^2, \quad (38)$$

$$\alpha = 5,47 - 6,86 \cdot \varphi + 3,06 \cdot \varphi^2, \quad (39)$$

$$\alpha = 8,51 - 12,75 \cdot \varphi + 6,15 \cdot \varphi^2, \quad (40)$$

Com as equações anteriores, (35) à (40), aplicando o φ de 0,7 a 1,4 gerando as curvas do gráfico na Fig. 65. A curva esperada é uma polinomial de grau 2 positiva, ou seja, com concavidade para cima.

Figura 65 – Gráfico das curvas de α para os combustíveis ensaiados neste trabalho



As curvas de Iso-octano, N-heptano, Diisobutileno, Etilbenzeno e Trimetilbutano seguiram o esperado com sua concavidade para cima, todos os dados ficam acima do coeficiente α calculado de 1,3. As extremidades na razão de equivalência de 0,7 e 1,4 possuem a maior influência na parte $(T/T_U)^\alpha$ da Eq. (28), elevando a velocidade de chama laminar, onde tem os maiores valores de α chegando em até 2,7 no trimetilbutano, nas razões de equivalência central próximos a 1,0 a menor influência da temperatura, com n-heptano com o menor valor próximo a 1,4.

Uma curva que destoa das demais é a do Ciclopentano com sua concavidade para baixo. Mesmo com seu comportamento anormal em um contexto geral para as curvas de α , seus valores do coeficiente estão acima do valor 1, então com o aumento da temperatura na Eq. (31) a Velocidade de Chama Laminar aumentará.

As Eq. (41) à (46), são as equações de Beta (β) para os combustíveis Iso-octano (Eq. (41)), N-heptano (Eq. (42)), Ciclopentano (Eq. (43)), Diisobutileno (Eq. (44)), Etilbenzeno (Eq. (45)) e Trimetilbutano (Eq. (46)).

$$\beta = -0,73 - 1,0 \cdot \varphi - 0,47 \cdot \varphi^2, \quad (41)$$

$$\beta = -0,84 + 1,72 \cdot \varphi - 1,0 \cdot \varphi^2, \quad (42)$$

$$\beta = -1,08 + 2,01 \cdot \varphi - 1,08 \cdot \varphi^2, \quad (43)$$

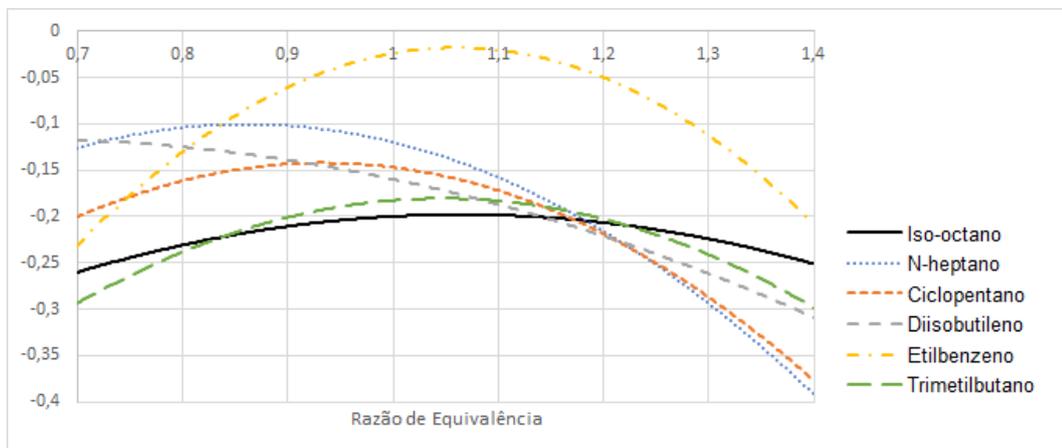
$$\beta = -0,25 + 0,42 \cdot \varphi - 0,33 \cdot \varphi^2, \quad (44)$$

$$\beta = -1,87 + 3,50 \cdot \varphi - 1,65 \cdot \varphi^2, \quad (45)$$

$$\beta = -1,21 + 1,97 \cdot \varphi - 0,94 \cdot \varphi^2, \quad (46)$$

Com as equações anteriores, (41) à (46), aplicando o φ de 0,7 a 1,4 gerando as curvas do gráfico na Fig. 66. A curva esperada é uma polinomial de grau 2 negativa, ou seja, com concavidade para baixo.

Figura 66 – Gráfico das curvas de β para os combustíveis ensaiados neste trabalho



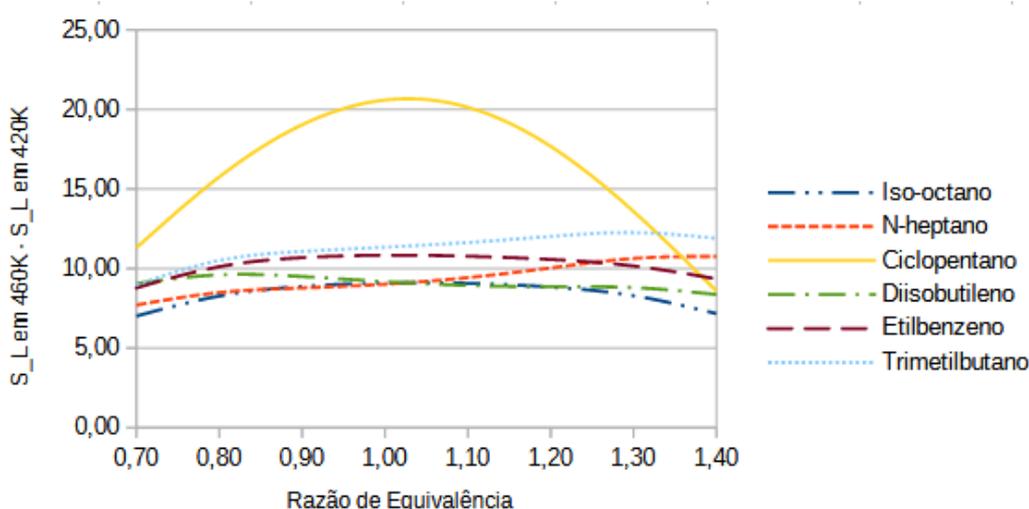
Todas as curvas se comportam conforme o esperado, com sua concavidade para baixo, e todos os seus resultados ao longo dos ensaios em 0,7 a 1,4 com coeficiente negativo, então a parte da pressão $(P/P_U)^\beta$ da Eq. (28) com o aumento da pressão sempre influenciará para redução da velocidade de chama independente da razão de equivalência. Observa-se também a influência da pressão sendo menor que a influência da temperatura pelos coeficientes gerados no gráfico de α (Fig. 65) e β (Fig. 66). Em β nos combustíveis ensaios de próximo a 0 até -0,4.

A concavidade é mais acentuada no Etilbenzeno devido a seus coeficientes de maior valor unitário (Eq. (45)) comparado com as outras equações, refletindo que a pressão tem menor influência nas razões de equivalência próximas ao 1 e 1,1 e maior influência nesse combustível nas extremidades próximas de 0,7 e 1,4. Nos demais

combustíveis tem uma influência semelhante na razão de equivalência de 1,2, com o coeficiente próximo a -0,2. As razões de 0,9 e 1, tem seu valor de coeficiente mais próximo de 0, ou seja, ponto mais alto da equação. E o ponto mais baixo no φ de 1,4 que seria o que ocorre a menor influência na velocidade de chama laminar.

Com o aumento da temperatura, conseqüentemente aumenta a S_L , na Fig. 67 compara-se as diferenças das velocidades para o aumento de 40K, entre 420K e 460K, na pressão de 100kPa.

Figura 67 – Gráfico das diferenças de Velocidade de Chama Laminar para as temperaturas de 420K e 460K na pressão de 100kPa gerados pelas equações

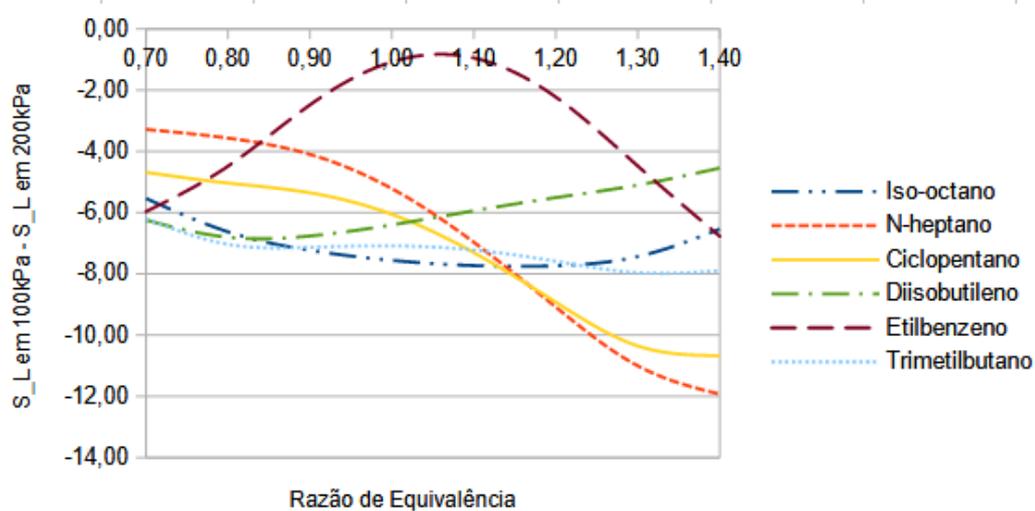


A diferença para os combustíveis iso-octano, n-heptano, diisobutileno, etilbenzeno e trimetilbutano fica entre 7 à 12 cm/s, já o ciclopentano é o combustível mais influenciado pelo aumento da temperatura, chegando em 20,59 cm/s.

Para o aumento da pressão, espera-se o aumento da S_L , na Fig. 68 compara-se as diferenças de velocidade para as pressões de 100kPa e 200kPa na temperatura de 420K.

A redução da S_L para iso-octano, diisobutileno e trimetilbutano fica entre 5 a 8 cm/s para todas as razões de equivalência. Para o n-heptano e ciclopentano em razões de equivalência menor de 1,0 a diferença fica entre 2 e 6 cm/s e combustões mais ricas com uma redução entre 6 a 12 cm/s. E o etilbenzeno em seus extremos de razão de equivalência, 0,7 e 1,4, o aumento da pressão reduz a velocidade em cerca de 6 cm/s, enquanto para razões próximas a estequiometria, 1,0 e 1,1 com menos de 1 cm/s.

Figura 68 – Gráfico das diferenças de Velocidade de Chama Laminar para as pressões de 100kPa e 200kPa na temperatura de 420K gerados pelas equações



5 CONCLUSÃO

5.1 CONCLUSÕES GERAIS

O presente estudo investiga a influência da temperatura, pressão e razão de equivalência na S_L em combustíveis de alta performance ciclopentano, diisobutileno, etilbenzeno e trimetilbutano, e nos PRFs iso-octano e n-heptano, em um reator de volume constante para diferentes condições.

Os testes preliminares com as PRFs mostraram consistência com os resultados apresentados na literatura e resultados obtidos neste mesmo aparato experimental em outro estudo.

Os resultados experimentais mostraram que para uma pressão fixa, o aumento da temperatura provoca um aumento na S_L , refletindo a influência da temperatura neste parâmetro, apresentando uma variação semelhante entre os combustíveis avaliados. Para os testes com temperatura fixa e pressão variável, observou-se que o aumento da pressão resulta em valores menores de velocidades de chama laminar. Os testes refletiram a sensibilidade da S_L à variação desses parâmetros.

Equações globais para ciclopentano, diisobutileno, etilbenzeno, trimetilbutano, n-heptano e misturas de iso-octano / ar sem diluição foram obtidas em função da temperatura, pressão e razão de equivalência. As equações apresentaram boa concordância com os resultados experimentais. Além disso, os valores previstos de S_L utilizando a equação global para ciclopentano, diisobutileno, etilbenzeno, trimetilbutano, em condições diferentes das utilizadas para o ajuste da equação, foram comparados com resultados experimentais nessas condições, que apresentaram boa concordância entre eles.

Os expoentes de temperatura (α) apresentam um comportamento semelhante, exceto o ciclopentano que apresentou a curva inversa do esperado e dos outros combustíveis e no expoente da pressão (β) apresentaram um comportamento próximo com o Etilbenzeno destoando um pouco das outras curvas.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, as seguintes sugestões são apresentadas:

- Investigar outras razões de equivalência nas mesmas condições deste trabalho;
- Melhorar o banco de dados com mais pontos nessas condições;
- Utilizar mais dados experimentais para melhorar o ajuste das equações globais;
- Comparar os dados com mecanismos de cinética química;

- Buscar outros polinômios para o ajuste dos coeficientes exponenciais de temperatura e pressão para prever o S_L em diferentes condições;
- Comparar outras correlações para a velocidade de chama laminar que envolvam a variação de temperatura e pressão.

Em termos de melhorias para o aparato experimental, sugere-se melhorar o sistema de aquecimento, isolamento térmico, sistema de vedação o sistema para injeção de combustível de modo a garantir testes em pressões iniciais maiores e obter dados para velocidades de chama laminar com maior confiabilidade.

REFERÊNCIAS

- AL RASHIDI, M. J.; MEHL, M.; PITZ, W. J.; MOHAMED, S.; SARATHY, S. M. Cyclopentane combustion chemistry. Part I: Mechanism development and computational kinetics. **Combustion and Flame**, v. 183, p. 358–371, set. 2017.
- ANDREWS, G.E.; BRADLEY, D. Determination of burning velocities: A critical review. **Combustion and Flame**, v. 18, n. 1, p. 133–153, fev. 1972.
- ANP. Nova gasolina automotiva será obrigatória a partir de hoje. **Agencia Nacional do Petroleo**, 2022.
- ASTM-D2700. Método de teste padrão para número de octanas do motor de ignição por faísca Fuel. **ASTM International**, www.astm.org, 2019.
- ASTMD-2699. Método de teste padrão para pesquisa do número de octanas do motor de ignição por faísca Fuel. **ASTM International**, www.astm.org, 2019.
- ATEF, N.; ISSAYEV, G.; MOHAMED, S. Y.; NAJJAR, A.; WANG, Z.; WANG, J.; FAROOQ, A.; SARATHY, S. M. Chemical kinetic study of triptane (2,2,3-trimethylbutane) as an anti-knock additive. **Combustion and Flame**, v. 210, p. 399–412, dez. 2019.
- BEECKMANN, J.; CAI, L.; PITSCH, H. Experimental investigation of the laminar burning velocities of methanol, ethanol, n-propanol, and n-butanol at high pressure. **Fuel**, v. 117, p. 340–350, jan. 2014.
- BRADLEY, D.; HICKS, R.A.; LAWES, M.; SHEPPARD, C.G.W.; WOOLLEY, R. The Measurement of Laminar Burning Velocities and Markstein Numbers for Iso-octane–Air and Iso-octane–n-Heptane–Air Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures in an Explosion Bomb. **Combustion and Flame**, v. 115, p. 126–144, 1-2 out. 1998.
- BRADLEY, D.; LAWES, M.; MANSOUR, M.S. Explosion bomb measurements of ethanol–air laminar gaseous flame characteristics at pressures up to 1.4MPa. **Combustion and Flame**, v. 156, n. 7, p. 1462–1470, jul. 2009.
- BROUSTAIL, G.; SEERS, P.; HALTER, F.; MORÉAC, G.; MOUNAIM-ROUSSELLE, C. Experimental determination of laminar burning velocity for butanol and ethanol iso-octane blends. **Fuel**, v. 90, p. 1–6, 1 jan. 2011.
- CANCINO, L. R. **Análise de Equilíbrio, Cinética Química da Ignição Térmica e Propagação de Chama Plana Laminar de Misturas de Hidrocarbonetos Leves com Ar**. 2004. Dissertação (Mestrado) – UFSC.

CHEN, Z. On the accuracy of laminar flame speeds measured from outwardly propagating spherical flames: Methane/air at normal temperature and pressure. **Combustion and Flame**, v. 162, n. 6, p. 2442–2453, jun. 2015.

CLAVIN, P.; NICOLI, C. Effect of heat losses on the limits of stability of premixed flames propagating downwards. **Combustion and Flame**, v. 60, p. 1–14, 1 abr. 1985.

COELHO, F. J. V. S. **Medição da velocidade de chama plana laminar de misturas metano/ar e gás natural/ar utilizando o método de fluxo de calor**. 2014. Dissertação – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

DABELSTEIN, W. **Automotive Fuels**. [S.l.]: Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007.

DAVIS, S. G.; LAW, C.K. Determination of and Fuel Structure Effects on Laminar Flame Speeds of C 1 to C 8 Hydrocarbons. **Combustion Science and Technology**, v. 140, n. 1-6, p. 427–449, dez. 1998.

DIRRENBERGER, P.; GLAUDE, P.A.; BOUNACEUR, R.; LE GALL, H.; CRUZ, A. Pires da; KONNOV, A.A.; BATTIN-LECLERC, F. Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol. **Fuel**, v. 115, p. 162–169, jan. 2014.

EISAZADEH-FAR, K. **Burning speeds, flame kernel formation and flame structure of bio-jet and JP8 fuels at high temperatures and pressures**. 2010. Tese (Doutorado) – Northeastern University.

FARRELL, J. T.; HOLLADAY, J.; WAGNER, R. **Co-Optimization of Fuels Engines: Fuel Blendstocks with the Potential to Optimize Future Gasoline Engine Performance; Identification of Five Chemical Families for Detailed Evaluation**. Golden, CO (United States), abr. 2018. Disponível em: <http://www.osti.gov/servlets/purl/1434413/>.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A. **Combustion**. Edição: Joel Stein. 4th editio. Londres: Elsevier, 2008. P. 794. ISBN 978-0-12-088573-2.

GU, X.J.; HAQ, M.Z.; LAWES, M.; WOOLLEY, R. Laminar burning velocity and Markstein lengths of methane–air mixtures. **Combustion and Flame**, v. 121, p. 41–58, 1-2 abr. 2000.

HARTMANN, E. M. **Instrumentação e Operacionalização de um Reator de Volume Constante para Medição de Velocidade de Chama Laminar**. 2014. F. 210. Dissertação (Mestrado) – UFSC.

HARTMANN, R. M. **Análise da Propagação de chamas pré-misturadas em Reator de Volume Constante**. 2009. Tese (Doutorado) – Univerisade Federal de Santa Catarina.

HUANG, Z; ZHANG, Y; ZENG, K; LIU, B; WANG, Q; JIANG, D. Measurements of laminar burning velocities for natural gas–hydrogen–air mixtures. **Combustion and Flame**, v. 146, n. 1-2, p. 302–311, jul. 2006.

KAISER, E. W.; SIEGL, W. O.; COTTON, D. F.; ANDERSON, R. W. Effect of fuel structure on emissions from a spark-ignited engine. 3. Olefinic fuels. **Environmental Science Technology**, v. 27, n. 7, p. 1440–1447, jul. 1993.

KELLEY, A.P.; LAW, C.K. Nonlinear effects in the extraction of laminar flame speeds from expanding spherical flames. **Combustion and Flame**, v. 156, p. 1844–1851, 9 set. 2009.

KUMAR, R.; SINGHAL, A.; KATOCH, A.; C, S. Kumar. Experimental Investigations on Laminar Burning Velocities of n-Heptane + Air Mixtures at Higher Mixture Temperatures Using Externally Heated Diverging Channel Method. **Energy Fuels**, v. 34, p. 2405–2416, 2020.

LAW, C. L. **Combustion physics**. [S.l.]: Princeton University, 2006.

LI, Y.; CAI, J.; ZHANG, L.; YANG, J.; WANG, Z.; QI, F. Experimental and modeling investigation on premixed ethylbenzene flames at low pressure. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 1, p. 617–624, 2011.

MACHADO, G. B. **Metodologias para Desenvolvimentos de Combustíveis e Determinação da Velocidade de Propagação de Chama em Motores de Ignição por Centelha**. 2012. Tese de Doutorado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

MARKSTEIN, G. **Nonsteady flame propagation**. [S.l.]: Advisory Group for Aeronautical Research e Development, 1964.

MEHL, M.; HERBINET, O.; DIRRENBERGER, P.; BOUNACEUR, R.; GLAUDE, P.; BATTIN-LECLERC, F.; PITZ, W. J. Experimental and modeling study of burning velocities for alkyl aromatic components relevant to diesel fuels. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35, n. 1, p. 341–348, 2015.

METGHALCHI, M.; KECK, J.C. Laminar burning velocity of propane-air mixtures at high temperature and pressure. **Combustion and Flame**, v. 38, p. 143–154, jan. 1980.

MIRANDA, J. P. F. **Análise de erros de medição em um reator de volume constante utilizando a simulação de monte carlo**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal de Santa Catarina.

MONTEIRO, J. O. D. **Laminar Flame Speed of Fuel Mixtures Applied to Spark Ignition Internal Combustion Engines**. 2015. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

MONTEIRO, J. O. D. **Medição de Velocidade de Chama Laminar de Misturas de Gás Natural e Ar em Reator de Volume Constante**. 2013. F. 68. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina.

NAGY, J. et al. Explosion development in a spherical vessel. **US Bureau of Mines Report, No. 7279**, 1969.

PATÍÑO, M. A. M. **Medição da Velocidade de Chama Laminar de Misturas de Gás Natural e Ar em Reator de Volume Constante**. 2017. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.

PETROBRAS. **Gasolina - Informações técnicas**. [S./], 2021.

RANZI, E.; FRASSOLDATI, A.; GRANA, R.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; KELLEY, A.P.; LAW, C.K. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 4, p. 468–501, ago. 2012.

SARATHY, S.M.; FAROOQ, A.; KALGHATGI, G. T. Recent progress in gasoline surrogate fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 65, p. 67–108, mar. 2018.

SETTLES, G. S. **Schlieren and Shadowgraph Techniques**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. ISBN 978-3-642-63034-7.

TAKASHI, H.; KIMITOSHI, T. Laminar Flame Speeds of Ethanol, N-Heptane, Isooctane air Mixture. **FISITA 2006 student congress**, v. 19, p. 181–186, 2006.

TREESE S. A.; JONES, D. S.; Peter R. Pujado. Handbook of Petroleum Processing. **Springer International Publishing**, 2015.

URNS, S. **An Introduction to Combustion: Concepts and Applications**. 3. ed. [S./]: McGraw-Hill Education, 2011. P. 752.

VAREA, E.; MODICA, V.; VANDEL, A.; RENO, B. Measurement of laminar burning velocity and Markstein length relative to fresh gases using a new postprocessing procedure: Application to laminar spherical flames for methane, ethanol and isooctane/air mixtures. **Combustion and Flame**, v. 159, n. 2, p. 577–590, fev. 2012.

WU, F.; KELLEY, A. P.; LAW, C. K. Laminar flame speeds of cyclohexane and mono-alkylated cyclohexanes at elevated pressures. **Combustion and Flame**, v. 159, p. 1417–1425, 4 2012.

WU, Y. **Experimental Investigation of Laminar Flame Speeds of Kerosene Fuel and Second Generation Biofuels in Elevated Conditions of Pressure and Preheat Temperature**. 2017. Tese (Doutorado) – Normandie Université.

Apêndices

APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS DE ISO-OCTANO

Razão de equivalência (Φ); Temperatura (T_u [K]); Pressão (P_u [kPa]); Razão de equivalência real (Φ); Velocidade de Chama - Não linear (S(NL) [cm/s]); Comprimento de Markstein - Não linear (cm).

Phi	Tu [K]	Pu [kPa]	phi	S(NL)	L(NL)
0,8	397,97	100,00	0,8023	41,6284	0,3330
	397,97	100,19	0,8012	41,4787	0,3397
	397,87	99,99	0,8002	41,4763	0,3443
0,9	397,98	100,12	0,9009	49,6256	0,2643
	397,97	100,00	0,9003	49,1823	0,2646
	398,01	100,02	0,9010	49,6140	0,2661
1	397,96	100,08	0,9995	54,0599	0,2218
	397,94	100,03	0,9995	54,1396	0,2218
	398,00	100,08	1,0009	54,4539	0,2223
1,1	397,96	100,12	1,0985	54,8706	0,1785
	397,97	100,08	1,1006	54,9210	0,1757
	397,98	100,02	1,1008	55,4199	0,1835
1,2	397,98	100,01	1,2024	53,5858	0,1451
	397,98	100,01	1,2038	53,3815	0,1422
	397,96	100,07	1,2026	53,3390	0,1433
1,3	397,92	100,04	1,3010	47,0171	0,0830
	397,99	100,03	1,3009	46,7875	0,0785
	397,92	99,99	1,2998	46,9725	0,0704
1,4	398,00	100,09	1,4009	37,3818	-0,0233
	397,98	100,03	1,4006	37,1405	-0,0444
	398,00	100,05	1,4027	37,1325	-0,0386
0,8	398,03	300,27	0,7999	32,4451	0,2546
	397,97	300,07	0,8039	32,9872	0,2518
	397,98	300,56	0,7996	32,2799	0,2453
0,9	397,98	300,48	0,8997	39,0404	0,1884
	397,85	300,15	0,8987	39,1062	0,1771
	398,02	300,11	0,8997	39,3309	0,2002
1	397,95	301,39	0,9953	43,1912	0,1715
	398,02	299,94	1,0009	43,6241	0,1744
	398,01	299,94	1,0000	43,7765	0,1655
1,1	397,98	299,90	1,1005	44,7024	0,1291
	398,00	300,11	1,0994	45,3151	0,1487
	398,02	300,07	1,0995	45,0253	0,1522
1,2	398,02	300,52	1,1985	43,8440	0,1357
	397,98	300,23	1,1987	43,9130	0,1369
	398,00	300,23	1,1995	43,3996	0,1260
1,3	398,00	300,19	1,2992	44,7881	0,2365
	398,05	300,27	1,2988	44,6452	0,2439
	398,00	300,36	1,2986	44,9442	0,2376
0,7	419,94	100,00	0,7015	34,0362	0,4210
	419,99	100,04	0,7025	34,0794	0,4222
	419,94	99,99	0,7031	33,7309	0,4252
0,8	419,98	100,04	0,8008	42,3139	0,3280
	420,00	100,08	0,7992	42,9289	0,3205
	419,99	100,00	0,8005	43,1350	0,3275
0,9	419,99	100,08	0,9000	51,7796	0,2591
	419,90	100,12	0,9012	52,0887	0,2672
	419,98	100,16	0,8992	51,2933	0,2602
1	419,99	100,11	0,9985	58,0421	0,2195
	420,00	100,06	1,0025	58,3876	0,2255
	420,01	100,02	1,0017	58,3686	0,2242

1,1	419,99	100,14	1,0985	59,1988	0,1872
	420,01	100,12	1,0986	60,2847	0,1872
	419,89	100,18	1,0976	59,2938	0,1738
1,2	420,01	100,04	1,2036	58,7809	0,1411
	419,99	100,10	1,2003	58,2134	0,1318
	420,02	100,12	1,2014	58,4427	0,1380
1,3	420,00	99,97	1,3005	51,0336	0,0575
	419,94	100,07	1,2989	50,9875	0,0640
	420,01	100,08	1,3008	50,6323	0,0439
1,4	420,02	100,14	1,3992	42,4616	-0,0306
	419,98	100,12	1,4001	41,1040	-0,0419
	419,97	100,07	1,4020	41,3200	-0,0471
0,8	420,03	150,07	0,8020	41,2883	0,2635
	420,02	150,45	0,8009	41,1699	0,2675
	419,91	150,32	0,8055	41,9084	0,2707
1	420,00	150,24	0,9979	55,4671	0,1875
	419,99	150,24	0,9984	54,6861	0,1753
	420,02	150,11	0,9982	55,4358	0,1887
1,1	419,94	151,11	1,0982	56,3587	0,1369
	420,02	150,20	1,0992	56,8524	0,1454
	420,03	150,32	1,0975	57,1951	0,1572
1,3	419,98	151,48	1,2864	46,5665	0,0281
	419,99	150,16	1,2983	46,2910	0,0543
	420,03	150,36	1,2953	46,0701	-0,0055
0,8	420,02	200,62	0,7972	37,3743	0,2032
	419,99	199,96	0,7955	37,4530	0,1855
	420,01	200,96	0,7986	37,8419	0,2156
1	419,95	200,13	0,9972	50,1227	0,1363
	419,86	200,21	1,0002	50,2916	0,1352
	420,00	200,17	0,9994	49,8810	0,1386
1,1	420,02	200,25	1,0992	51,1480	0,0782
	419,98	200,21	1,0994	51,7988	0,1028
	420,02	200,33	1,0994	51,3380	0,0857
1,3	420,07	200,13	1,3018	45,2389	0,1144
	419,93	200,21	1,2981	44,7893	0,0545
	419,98	200,25	1,2983	45,4490	0,0981
0,8	420,01	300,36	0,7993	34,7755	0,2305
	419,98	300,36	0,7992	34,9737	0,2173
	419,95	300,23	0,7990	34,7858	0,2202
1	419,97	300,48	0,9979	47,2878	0,1629
	420,01	300,19	0,9994	47,7010	0,1685
	419,99	299,90	1,0012	47,2267	0,1583
1,1	420,05	300,11	1,0997	49,5158	0,1298
	419,69	300,15	1,0987	48,8314	0,1327
	420,03	300,07	1,1001	48,8657	0,1213
1,3	420,02	300,11	1,3003	49,1281	0,2155
	419,96	300,27	1,2984	48,4495	0,2156
	419,98	300,32	1,2983	49,1577	0,2175
0,8	460,00	100,04	0,7016	41,4427	0,4285
	460,00	100,05	0,7007	40,9809	0,4274
	460,01	100,06	0,7022	41,2751	0,4300
1	460,06	100,09	0,9987	67,7364	0,2037
	459,95	100,03	0,9978	68,4025	0,2326

	460,01	100,01	1,0020	67,7505	0,2027
1,1	459,93	100,19	1,0993	69,7326	0,1685
	459,97	100,23	1,0998	69,0608	0,1500
	459,97	100,27	1,0963	69,3871	0,1341
	460,00	100,35	1,2961	59,9351	0,0447
1,3	460,01	100,31	1,2945	60,4927	0,0552
	459,71	100,14	1,2982	59,7932	0,0733
	460,04	150,45	0,7991	49,5766	0,2730
0,8	460,02	150,11	0,7997	50,5408	0,2862
	460,05	150,32	0,7983	49,9267	0,2802
	459,94	151,32	0,9906	63,1247	0,1745
1	459,65	150,24	0,9985	63,6897	0,1899
	459,99	150,40	1,0000	62,9145	0,1493
	460,00	150,24	1,0997	65,8747	0,1591
1,1	459,80	150,53	1,0952	65,4656	0,1533
	459,93	150,49	1,0960	65,4375	0,1524
	459,94	150,65	1,2934	54,7079	0,0559
1,3	459,98	150,24	1,2987	55,1262	0,0707
	459,88	150,36	1,2966	54,9109	0,0287
	459,89	200,50	0,7976	45,9497	0,2482
0,8	459,97	200,17	0,7987	46,0642	0,2480
	459,81	200,29	0,7985	45,6103	0,2447
	460,05	200,25	1,0002	60,3936	0,1775
1	460,02	200,42	0,9977	59,8033	0,1563
	460,01	200,09	1,0001	60,6864	0,1954
	459,94	200,38	1,0991	60,7603	0,1165
1,1	459,37	200,33	1,0958	61,1711	0,1359
	459,97	200,25	1,0983	60,6419	0,1183
	459,95	200,42	1,2984	55,1907	0,1261
1,3	459,87	200,42	1,2968	55,1741	0,1378
	460,01	202,53	1,2834	55,4879	0,1093

APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS DE N-HEPTANO

Razão de equivalência (Φ); Temperatura (T_u [K]); Pressão (P_u [kPa]); Razão de equivalência real (Φ); Velocidade de Chama - Não linear (S(NL) [cm/s]); Comprimento de Markstein - Não linear (cm).

Phi	Tu [K]	Pu [kPa]	phi	S(NL)	L(NL)
0,8	397,95	99,95	0,8034	47,6196	0,2887
	397,98	100,06	0,7985	47,5199	0,2881
	397,90	100,11	0,8023	47,7960	0,2920
0,9	397,92	100,02	0,8994	55,0474	0,2405
	397,74	100,03	0,8987	54,9639	0,2373
	398,00	100,04	0,9011	55,5252	0,2371
1	398,00	100,05	1,0023	60,3516	0,1916
	398,01	100,05	0,9993	60,1867	0,1952
	397,96	100,12	0,9994	60,6175	0,2009
1,1	398,02	100,10	1,1031	61,6474	0,1605
	398,02	100,09	1,1010	61,7481	0,1683
	397,99	100,03	1,1018	61,2739	0,1663
1,2	398,02	100,02	1,1901	59,4865	0,1183
	398,00	100,07	1,2003	59,6293	0,1194
	398,01	100,05	1,1995	59,8028	0,1319
1,3	398,04	100,02	1,3008	54,6116	0,0795
	397,97	100,06	1,2983	54,6268	0,0857
	398,00	100,00	1,2996	54,5994	0,0817
1,4	398,01	99,99	1,4002	43,6679	-0,0179
	398,01	100,05	1,4008	43,9314	-0,0006
	398,02	100,35	1,3976	43,9644	0,0189
0,8	398,02	300,07	0,8019	37,3286	0,2067
	398,02	300,44	0,7987	36,7486	0,2006
	398,01	300,52	0,7984	36,7366	0,1739
0,9	398,02	300,11	0,8997	44,6479	0,1415
	398,05	300,27	0,8994	45,0651	0,1666
	398,02	300,07	0,8998	45,1392	0,1697
1	398,02	300,07	0,9996	50,1468	0,1658
	398,07	300,36	0,9990	50,0718	0,1551
	398,02	300,27	0,9990	49,9210	0,1616
1,1	398,02	300,48	1,0978	52,3279	0,1480
	398,00	300,27	1,0988	51,8515	0,1233
	398,03	300,15	1,1004	51,8299	0,1359
1,2	398,01	300,23	1,1989	50,7100	0,1320
	398,00	300,03	1,1998	50,6118	0,1417
	398,04	299,98	1,2008	50,8619	0,1522
1,3	397,99	300,15	1,2993	53,5701	0,2352
	398,03	300,23	1,2984	53,4440	0,2119
	398,02	299,94	1,2999	53,0815	0,2333
0,7	420,03	100,03	0,7025	38,9691	0,3539
	419,93	100,01	0,6985	38,3774	0,3586
	420,00	99,99	0,7005	38,3617	0,3538
0,8	419,89	100,08	0,7986	51,5374	0,3090
	420,03	100,04	0,8037	51,3797	0,3093
	420,02	100,03	0,7992	51,8075	0,3102
0,9	420,00	100,34	0,8978	59,4221	0,2469
	420,01	100,03	0,8970	60,0717	0,2462
	420,00	100,02	0,8978	60,2053	0,2463
1	420,02	100,87	0,9926	64,6888	0,2050
	420,00	100,03	0,9999	64,9205	0,1999
	420,03	100,01	0,9998	65,7938	0,2104

1,1	420,02	100,01	1,0998	67,2390	0,1782
	419,93	99,98	1,1011	67,4659	0,1806
	419,94	100,06	1,1011	67,0254	0,1715
1,2	419,97	100,12	1,1982	65,5470	0,1410
	420,02	100,12	1,1992	66,0112	0,1485
	419,98	100,00	1,2010	65,9652	0,1551
1,3	420,05	100,18	1,2988	59,8652	0,1082
	420,01	100,09	1,3009	60,8622	0,1102
	420,00	100,14	1,3008	60,4806	0,1027
1,4	419,99	100,09	1,3992	50,8746	0,0368
	420,01	100,07	1,3979	50,7762	0,0223
	419,93	100,05	1,4010	50,2212	-0,0064
0,8	419,98	150,16	0,7996	48,6546	0,2355
	419,93	150,36	0,7972	48,1670	0,2806
	420,03	150,36	0,7977	48,7907	0,3007
1	420,03	150,36	0,9998	61,9665	0,1701
	419,98	150,24	0,9978	62,3396	0,1820
	419,98	150,28	1,0000	62,4952	0,1752
1,1	419,98	150,36	1,1012	63,4049	0,1415
	419,95	150,28	1,1003	63,2875	0,1427
	420,07	150,36	1,0972	63,2208	0,1253
1,3	420,04	150,11	1,2990	52,0216	-0,0225
	419,95	150,74	1,2924	52,2293	0,0081
	419,93	150,36	1,2964	52,1716	0,0247
0,8	420,02	200,29	0,7988	45,1888	0,2391
	420,02	200,04	0,7999	45,2159	0,2306
	420,08	200,21	0,7996	45,3800	0,2334
1	420,03	200,25	0,9992	58,7945	0,1624
	420,02	200,38	0,9984	58,7875	0,1664
	420,05	200,42	0,9984	58,7363	0,1667
1,1	419,93	200,46	1,0969	60,4609	0,1354
	420,00	200,62	1,0965	60,2678	0,1289
	419,91	200,21	1,0977	60,2774	0,1337
1,3	419,98	200,42	1,2973	54,3879	0,1364
	420,04	200,21	1,2987	54,5864	0,1363
	420,04	200,33	1,2976	54,3560	0,1314
0,8	419,97	300,11	0,7995	40,7788	0,2020
	420,03	300,07	0,7995	40,9381	0,2204
	420,00	300,23	0,7993	41,0830	0,1980
1	419,97	299,82	0,9996	55,4460	0,1576
	419,98	299,90	1,0001	55,7800	0,1610
	420,01	299,98	1,0004	55,8135	0,1650
1,1	419,82	300,32	1,0988	55,6865	0,1066
	420,03	300,36	1,0983	55,9332	0,1133
	419,96	300,23	1,0991	56,2185	0,1082
1,3	419,99	300,07	1,2993	57,5040	0,1914
	420,01	299,98	1,2997	58,2112	0,2251
	420,00	300,03	1,2996	57,8908	0,2123
0,7	460,01	100,23	0,6969	46,9798	0,4476
	459,94	100,10	0,6982	46,8826	0,3722
	459,97	100,16	0,7000	46,6705	0,3795
1	460,00	100,12	0,9976	74,2806	0,1743
	459,93	100,14	0,9998	74,3842	0,1754

	460,04	100,43	0,9956	74,5753	0,2279
1,1	460,03	100,35	1,0994	76,2526	0,1733
	459,92	100,43	1,0935	75,6975	0,1736
	460,04	100,52	1,0940	76,1894	0,1752
1,3	460,04	100,09	1,3006	69,5377	0,1167
	459,99	100,45	1,2950	70,1312	0,0836
	460,06	100,42	1,2974	69,9243	0,1135
0,8	459,79	200,17	0,8022	51,4832	0,2502
	460,02	200,42	0,7982	51,1082	0,2341
	459,97	200,33	0,7999	51,6837	0,2456
1	460,02	200,29	0,9989	66,6505	0,1893
	460,03	200,29	0,9994	66,8470	0,1837
	459,82	200,54	0,9960	66,8266	0,1899
1,1	459,95	200,21	1,0991	69,3875	0,1565
	460,02	200,21	1,0992	69,9530	0,1804
	460,05	200,25	1,0994	69,4299	0,1601
1,3	460,00	200,29	1,2954	57,0994	0,1117
	460,08	200,25	1,2984	57,4877	0,1141
	460,01	200,21	1,2998	57,5599	0,1223

APÊNDICE C – DADOS EXPERIMENTAIS DE CICLOPENTANO

Razão de equivalência (Φ); Temperatura (T_u [K]); Pressão (P_u [kPa]); Razão de equivalência real (Φ); Velocidade de Chama - Não linear (S(NL) [cm/s]); Comprimento de Markstein - Não linear (cm).

Phi	Tu [K]	Pu [kPa]	phi	S(NL)	L(NL)
0,7	420,02	100,04	0,7019	35,7999	0,3527
	419,90	100,84	0,6952	35,6843	0,3476
	420,02	99,98	0,7029	35,9843	0,3536
	420,01	100,15	0,7023	36,5580	0,3565
0,8	419,96	100,07	0,8018	47,1349	0,2834
	420,01	100,00	0,7997	46,4818	0,2784
	419,99	100,03	0,7990	46,9712	0,2825
	419,98	100,09	0,7985	47,1816	0,2828
0,9	419,97	100,13	0,8986	55,8484	0,2311
	419,99	100,09	0,9009	55,8536	0,2260
	419,99	99,96	0,9028	55,4382	0,2314
	420,01	100,01	0,9023	55,3927	0,2304
1	419,99	99,98	1,0028	63,0610	0,1933
	420,00	100,18	0,9980	62,9748	0,2048
	420,00	100,14	1,0001	63,2009	0,2143
	419,98	100,23	0,9969	63,3347	0,2104
1,1	419,97	100,26	1,0958	63,7755	0,1647
	419,85	100,08	1,1002	64,6462	0,1644
	419,98	100,02	1,1012	64,4682	0,1614
	420,02	100,15	1,0983	64,3224	0,1624
1,2	420,01	99,98	1,2001	64,2702	0,1405
	419,97	100,42	1,1974	64,3142	0,1341
	419,97	100,19	1,2029	64,5182	0,1377
	420,04	100,07	1,1986	63,9342	0,1621
1,3	420,01	100,15	1,3000	57,8510	0,0694
	420,00	100,03	1,2993	58,0135	0,0662
	419,89	100,15	1,2973	58,6807	0,0660
	420,03	100,44	1,2954	57,9029	0,0568
1,4	420,07	100,21	1,3983	46,8653	0,0328
	419,99	100,00	1,4022	47,1689	-0,0655
	419,98	100,03	1,4018	46,4855	0,0453
	419,96	100,05	1,4000	46,6523	-0,0165
0,8	420,03	150,24	0,8029	46,9978	0,2264
	420,01	150,32	0,8007	47,1220	0,2472
	419,98	150,28	0,8016	47,8207	0,2438
	419,99	150,16	0,8007	47,4076	0,2417
1	420,03	150,11	1,0041	60,3012	0,1720
	419,94	150,24	1,0021	60,8511	0,1841
	419,96	150,20	0,9977	59,6231	0,1649
	419,90	150,03	0,9994	59,9985	0,1860
1,1	420,00	150,36	1,0974	62,2420	0,1430
	420,04	150,53	1,0963	62,7898	0,1659
	420,05	150,16	1,0988	62,1041	0,1367
	420,05	150,57	1,0960	62,2218	0,1574
1,3	419,76	150,36	1,2993	51,1527	0,0838
	420,03	151,11	1,2912	51,3246	0,0762
	419,91	150,91	1,3029	51,0133	0,0606
	419,94	150,24	1,2995	50,7665	0,0652
0,8	420,04	200,83	0,7971	40,9831	0,1422
	420,02	200,25	0,8012	40,5836	0,1380
	420,01	200,29	0,8007	41,2458	0,1404
	419,99	200,42	0,7997	40,8935	0,1229

1	419,78	200,13	0,9986	55,0278	0,1316
	419,96	200,17	1,0009	55,4475	0,1330
	419,97	200,17	1,0015	55,1628	0,1283
	419,93	200,29	0,9976	54,6301	0,1032
1,1	420,02	200,25	1,0993	55,6914	0,0980
	419,97	200,21	1,0992	55,7408	0,0779
	419,91	200,25	1,0989	56,2931	0,1089
	419,99	200,32	1,0990	56,1532	0,1151
1,3	419,96	200,46	1,2971	45,0457	-0,0234
	419,94	200,33	1,2987	45,4545	-0,0100
	420,05	199,96	1,3020	44,5249	-0,0871
	419,89	200,46	1,2975	44,4697	-0,0457
0,8	459,99	100,10	0,7990	63,2007	0,3197
	459,90	100,43	0,7992	63,4483	0,3109
	460,07	100,56	0,7982	63,2094	0,3211
	459,82	100,27	0,7981	62,9066	0,3187
1,0	459,99	100,27	1,0048	82,0235	0,2291
	460,00	100,14	1,0021	82,3622	0,2392
	459,70	100,64	0,9963	82,5324	0,2498
	460,03	100,27	0,9996	82,4645	0,2391
1,1	459,97	100,64	1,0923	85,2211	0,2295
	460,00	100,23	1,0975	85,1262	0,2402
	460,01	100,43	1,1014	84,9087	0,2313
	459,98	100,52	1,1011	84,7338	0,2343
1,3	459,97	100,14	1,3007	69,6039	0,1109
	459,97	100,19	1,3000	69,2062	0,1225
	460,05	100,39	1,2995	69,7170	0,1315
	460,02	100,39	1,2973	69,0748	0,1081
0,8	459,95	200,33	0,8010	56,3082	0,2522
	460,05	200,58	0,7973	56,2727	0,2552
	459,93	200,75	0,7967	56,7019	0,2780
1,0	459,89	200,38	0,9993	75,0431	0,2066
	460,06	200,25	1,0003	75,0973	0,1964
	459,98	200,50	0,9991	75,1385	0,2120
1,1	459,98	200,91	1,0969	76,2483	0,1702
	460,05	200,71	1,0968	76,3931	0,1974
	460,01	200,38	1,0977	76,4501	0,1619
1,3	460,01	200,42	1,2994	60,4611	0,1255
	459,97	200,29	1,2998	60,9830	0,1164
	459,88	200,67	1,2942	60,7201	0,1072

APÊNDICE D – DADOS EXPERIMENTAIS DE DIISOBUTILENO

Razão de equivalência (Φ); Temperatura (T_u [K]); Pressão (P_u [kPa]); Razão de equivalência real (Φ); Velocidade de Chama - Não linear (S(NL) [cm/s]); Comprimento de Markstein - Não linear (cm).

Phi	Tu [K]	Pu [kPa]	phi	S(NL)	L(NL)
0,7	419,99	100,43	0,7003	35,8624	0,4033
	419,95	100,23	0,6986	35,2153	0,4065
	419,99	100,14	0,7005	34,9206	0,4086
	419,82	100,14	0,7002	35,6263	0,4111
0,8	420,01	101,25	0,7906	45,1188	0,3143
	419,98	100,23	0,7978	45,4076	0,3190
	420,02	100,09	0,8007	45,5154	0,3138
	420,00	100,48	0,7981	45,1629	0,3189
0,9	420,01	100,13	0,8991	54,7163	0,2618
	420,01	100,40	0,9000	54,4294	0,2612
	420,00	100,22	0,9018	54,9381	0,2591
	419,98	100,14	0,9002	54,7937	0,2646
1	420,00	100,18	0,9977	60,2603	0,2276
	419,97	100,21	1,0033	60,6660	0,2181
	419,97	100,06	1,0011	60,2039	0,2243
	420,00	100,02	1,0018	60,7629	0,2185
1,1	420,00	100,02	1,1023	63,0720	0,1823
	419,98	100,04	1,0994	62,9526	0,1915
	419,95	100,03	1,1008	63,0502	0,1879
	419,90	100,03	1,0993	63,0004	0,1919
1,2	419,98	100,14	1,2017	60,1744	0,1433
	420,01	100,11	1,1996	60,5352	0,1477
	419,80	100,00	1,1986	60,3990	0,1444
	419,99	100,21	1,1986	60,9823	0,1537
1,3	420,00	100,08	1,2989	55,1096	0,0803
	419,97	100,10	1,2985	55,9698	0,0942
	420,02	100,05	1,3003	55,6209	0,1048
	419,98	100,11	1,2996	55,4968	0,0815
1,4	420,01	100,14	1,4004	45,2671	-0,0105
	419,96	100,11	1,4008	45,1286	0,0008
	419,99	100,08	1,3996	45,2596	0,0089
	420,00	99,99	1,4012	45,8459	0,0187
0,8	420,00	150,07	0,7994	44,6534	0,2792
	419,92	150,20	0,7981	44,4069	0,2973
1	419,79	151,36	0,9931	56,2176	0,1757
	420,00	150,36	0,9969	56,6803	0,1705
1,1	420,06	150,11	1,1001	57,4826	0,1092
	420,01	150,16	1,1003	57,1305	0,1031
1,3	420,02	150,20	1,2989	49,0300	0,0300
	420,04	150,24	1,2987	48,8310	0,0145
0,8	420,04	200,21	0,8008	41,3140	0,2236
1	420,02	200,38	0,9979	54,6953	0,1462
	420,03	200,42	0,9985	54,5036	0,1731
1,1	420,01	200,09	1,1010	54,3484	0,0688
1,3	420,01	200,29	1,2979	48,1632	0,0815
0,7	420,01	300,52	0,6985	28,0134	0,2975
	420,00	300,15	0,7003	27,8891	0,2889
	420,00	300,40	0,6989	27,8845	0,2935
	419,99	300,27	0,6996	28,1484	0,2785
1,0	419,96	300,23	0,9989	49,1770	0,0987
	419,61	300,27	0,9979	48,1229	0,1002
	420,00	300,44	0,9983	48,2273	0,1116

	419,97	300,27	0,9989	47,9130	0,0969
1,1	419,99	300,36	1,0986	50,9566	0,0894
	419,97	300,19	1,0992	51,0606	0,1133
	420,00	300,77	1,0968	51,7090	0,1403
	420,01	300,19	1,0991	50,8703	0,0903
1,3	419,98	300,56	1,2970	50,8204	0,1856
	419,99	300,56	1,2973	50,6995	0,1705
	420,00	300,15	1,2993	50,0050	0,1720
	420,00	300,94	1,2954	50,4853	0,1740
0,7	459,98	100,23	0,6998	43,2786	0,3968
	460,02	100,27	0,6981	42,8520	0,3999
	459,98	100,97	0,6941	42,9800	0,3818
	459,98	100,23	0,6996	42,6119	0,3953
1,0	459,98	100,39	0,9961	69,9965	0,2019
	459,97	100,43	1,0010	69,6133	0,2058
	459,98	100,31	0,9960	69,5173	0,1556
	460,03	100,39	0,9962	70,1120	0,1926
1,3	460,01	100,60	1,2935	63,9563	0,0827
	459,90	100,23	1,3005	63,5819	0,0828
	459,97	100,19	1,3003	63,3869	0,0473
	459,99	100,43	1,3004	63,6364	0,0630
0,8	460,03	150,61	0,7973	51,9466	0,2667
1,1	460,01	150,11	1,1010	67,7823	0,1210
1,3	459,96	150,32	1,2970	59,0120	0,0141
0,8	460,00	200,38	0,7985	48,8663	0,2286
1,1	459,97	200,62	1,0965	64,8502	0,1271
1,3	460,02	200,33	1,2993	58,8670	0,0739

APÊNDICE E – DADOS EXPERIMENTAIS DE ETILBENZENO

Razão de equivalência (Φ); Temperatura (T_u [K]); Pressão (P_u [kPa]); Razão de equivalência real (Φ); Velocidade de Chama - Não linear (S(NL) [cm/s]); Comprimento de Markstein - Não linear (cm).

Phi	Tu [K]	Pu [kPa]	phi	S(NL)	L(NL)
0,7	419,97	99,99	0,7042	40,5035	0,3498
	420,04	100,03	0,6997	39,7778	0,3544
	420,02	100,10	0,6981	40,0684	0,3554
	420,06	100,05	0,6984	40,1017	0,3534
0,8	419,92	100,00	0,8001	51,9208	0,2858
	420,04	100,18	0,8034	52,0608	0,2868
	420,02	99,97	0,8016	52,4920	0,2858
	420,03	99,98	0,8040	52,4586	0,2830
0,9	420,02	99,96	0,8983	60,5670	0,2474
	420,04	100,08	0,9029	60,6118	0,2354
	420,02	100,22	0,8979	60,5594	0,2321
	419,99	100,27	0,8985	60,4505	0,2399
1	420,01	100,02	0,9986	64,8908	0,2108
	419,99	100,03	0,9979	65,4479	0,2156
	419,84	100,08	0,9981	65,3939	0,2048
	419,81	99,99	0,9991	65,4125	0,2050
1,1	420,03	100,12	1,0979	66,8817	0,1702
	420,02	100,27	1,0968	67,6784	0,1848
	420,02	99,98	1,1001	67,0914	0,1821
	419,99	100,01	1,0985	67,3333	0,1844
1,2	419,97	100,08	1,1970	65,3312	0,1417
	419,98	99,98	1,1994	64,7430	0,1477
	419,95	100,10	1,1983	64,5941	0,1321
	420,04	100,04	1,1977	65,0446	0,1447
1,3	420,03	100,25	1,2966	59,2234	0,0927
	419,99	100,04	1,2985	59,5701	0,0915
	420,01	100,04	1,2987	59,7154	0,1006
	420,06	100,24	1,2967	59,5270	0,1097
1,4	420,03	100,01	1,3979	50,8480	0,0332
	419,94	100,03	1,3976	50,2588	0,0156
	420,04	100,14	1,3975	50,7378	0,0367
	420,04	100,02	1,4008	50,4991	0,0074
0,8	419,94	150,86	0,7945	51,1776	0,3046
	420,03	150,20	0,8002	51,4581	0,3099
	420,00	150,32	0,8004	51,6672	0,2944
1,1	420,03	150,49	1,0983	69,6724	0,2136
	419,97	150,20	1,0978	69,2074	0,2333
	419,97	150,24	1,0990	69,6585	0,2296
1,3	420,01	150,20	1,2982	57,8551	0,1577
	420,02	150,16	1,2970	57,6135	0,1398
	419,97	150,28	1,2958	58,1296	0,1369
0,8	420,06	200,04	0,7995	46,3746	0,2517
	420,02	200,50	0,7979	46,3088	0,2608
	420,02	200,38	0,7989	46,4443	0,2600
1,1	420,04	200,79	1,0957	64,9434	0,2229
	420,02	200,17	1,0992	64,9617	0,2123
	420,03	200,54	1,0970	64,3383	0,2230
1,3	420,01	200,33	1,2970	54,9454	0,1647
	419,86	200,38	1,2983	54,8003	0,1512
	420,00	200,46	1,2974	54,9554	0,1762
0,7	459,96	100,02	0,7013	49,2515	0,3651
	459,96	100,00	0,6989	48,9280	0,3650

0,7	459,95	100,18	0,6995	49,1592	0,3611
	459,93	100,04	0,7004	48,5746	0,3609
1	459,99	100,14	0,9987	76,7682	0,2119
	460,03	100,00	0,9982	76,4001	0,2098
	460,00	100,21	0,9976	76,2776	0,2168
	459,99	100,05	1,0002	77,0027	0,2203
1,3	460,03	100,05	1,3005	70,2519	0,1253
	459,97	100,15	1,2984	69,5721	0,1048
	460,02	100,05	1,2984	69,4482	0,1073
	460,04	100,31	1,2959	70,1957	0,1207

APÊNDICE F – DADOS EXPERIMENTAIS DE TRIMETILBUTANO

Razão de equivalência (Φ); Temperatura (T_u [K]); Pressão (P_u [kPa]); Razão de equivalência real (Φ); Velocidade de Chama - Não linear (S(NL) [cm/s]); Comprimento de Markstein - Não linear (cm).

Phi	Tu [K]	Pu [kPa]	phi	S(NL)	L(NL)
0,7	420,01	99,97	0,7026	33,7913	0,4111
	420,11	100,30	0,6990	32,8484	0,4235
	419,98	100,05	0,7024	33,4281	0,4102
	419,99	100,26	0,7012	33,2611	0,3712
0,8	419,99	100,08	0,7994	45,3165	0,3023
	420,00	100,08	0,8013	45,0880	0,2980
	420,00	100,30	0,7990	45,4448	0,3062
	419,82	99,99	0,8014	45,1173	0,3130
0,9	420,00	100,01	0,9014	55,3160	0,2756
	420,01	100,10	0,8998	55,3935	0,2819
	420,00	100,18	0,8983	54,9111	0,2851
	420,01	100,06	0,8987	55,0893	0,2841
1	420,01	100,15	1,0012	59,1318	0,2088
	420,00	100,02	1,0018	59,5442	0,2100
	420,00	100,09	1,0003	59,7464	0,2135
	420,01	100,22	0,9978	59,4514	0,2141
1,1	419,98	100,12	1,1018	61,5834	0,1898
	420,00	100,02	1,1010	61,6796	0,1894
	420,01	100,04	1,1006	61,6554	0,1965
	420,02	100,01	1,1023	61,6538	0,1941
1,2	420,00	100,03	1,1962	57,8914	0,1187
	420,01	100,01	1,1970	57,7393	0,1227
	420,00	100,05	1,1988	58,2288	0,1219
	420,03	99,99	1,2019	57,4302	0,1107
1,3	420,01	100,01	1,3005	51,7023	0,0596
	420,02	100,01	1,3025	52,3011	0,0684
	420,04	100,01	1,3039	51,4724	0,0499
	420,03	100,03	1,3007	52,4917	0,0555
1,4	420,00	100,00	1,4015	42,9888	-0,0400
	420,01	100,28	1,3977	42,2484	-0,0460
	420,02	100,02	1,4018	42,9726	-0,0430
	420,01	100,05	1,3980	42,7571	-0,0288
0,8	420,03	150,24	0,8012	44,2033	0,2774
	419,95	150,11	0,8032	44,2469	0,2726
	419,98	150,49	0,7978	43,7565	0,2760
	420,01	150,16	0,8000	43,9473	0,2782
1	419,98	150,32	0,9989	55,9194	0,1766
	419,98	150,65	0,9950	55,7371	0,1697
	420,03	150,16	1,0000	56,3310	0,1818
	420,07	150,11	1,0007	56,6208	0,1850
1,1	419,99	150,28	1,0986	56,7487	0,1016
	419,42	150,49	1,0979	57,3586	0,1404
	419,78	150,32	1,0985	57,6371	0,1369
	420,01	150,36	1,0979	56,8542	0,1264
1,3	420,03	150,45	1,2979	46,5047	-0,0138
	419,72	150,40	1,2970	46,7572	0,0228
	420,05	150,20	1,2981	46,3229	-0,0092
	419,97	150,45	1,2970	46,6235	0,0191
0,8	419,99	200,04	0,8001	38,4724	0,1995
	420,01	200,21	0,8012	38,3541	0,1843
	419,80	200,12	0,7988	38,5448	0,1846
	420,06	200,17	0,8002	38,6320	0,1880

1,0	420,00	200,38	0,9995	50,5282	0,1015
	420,01	200,13	0,9998	50,5994	0,1235
	420,00	200,21	0,9992	51,0676	0,1361
	419,99	200,13	1,0005	50,3758	0,1160
1,1	419,83	200,33	1,0974	52,0730	0,0819
	419,99	200,46	1,0975	52,0107	0,0972
	419,98	200,79	1,0979	52,0743	0,0947
	420,00	200,33	1,0983	52,4701	0,0924
1,3	419,94	200,38	1,2977	42,6364	-0,0587
	419,99	200,54	1,2989	43,2964	-0,0325
	419,92	200,17	1,2969	42,5911	-0,0318
	420,02	200,42	1,2974	43,2024	-0,0345
0,7	460,00	100,12	0,7035	43,3053	0,4215
	460,01	100,26	0,7015	42,9789	0,4255
	460,03	100,01	0,7021	43,4803	0,4200
	460,03	100,57	0,7004	42,8703	0,4254
1	460,04	100,15	1,0013	70,0776	0,2218
	460,00	100,21	1,0015	70,3209	0,2250
	460,04	100,03	1,0017	70,0799	0,2205
	459,98	100,12	0,9997	70,0799	0,2205
1,1	459,93	100,48	1,0993	71,3058	0,1945
	459,84	100,02	1,1052	71,8289	0,1993
	459,97	100,27	1,0950	72,0200	0,2079
	460,02	100,52	1,0991	71,7271	0,2035
1,3	459,97	100,14	1,3022	63,2825	0,1013
	459,95	100,10	1,3048	62,5438	0,0766
	460,01	100,14	1,2988	63,5702	0,0990
	460,02	100,18	1,2977	62,5186	0,0756
0,8	460,07	200,29	0,7977	47,9030	0,2587
	460,03	200,71	0,7987	47,5240	0,2415
	460,07	200,29	0,8022	48,1134	0,2633
0,9	459,79	200,12	0,8992	57,6686	0,2293
1	459,99	200,04	0,9999	62,2572	0,1956
	460,01	200,41	0,9989	62,1289	0,1835
	460,01	200,62	0,9992	62,4981	0,1902
1,1	459,99	200,58	1,0981	65,7769	0,1838
	460,04	201,33	1,0936	65,7668	0,1861
	460,02	200,29	1,1006	65,1355	0,1608
1,2	460,01	200,25	1,2016	60,5909	0,1263
1,3	460,04	200,46	1,2993	55,0203	0,1261
	459,97	200,42	1,2998	55,4011	0,1382
	460,07	200,13	1,3022	54,9522	0,1227

Anexos

**ANEXO A – ARTIGO APRESENTADO NO COBEM 2021 - TEMPERATURE AND
PRESSURE SENSITIVITY OF THE LAMINAR FLAME SPEED OF
DIISOBUTYLENE/AIR MIXTURES**



COB-2021-2270

TEMPERATURE AND PRESSURE SENSITIVITY OF THE LAMINAR FLAME SPEED OF DIISOBUTYLENE/AIR MIXTURES

Christian de Araujo

Jônatas Vicente

Amir Antônio Martins de Oliveira Jr.

Combustion and Thermal Systems Engineering Laboratory, Department of Mechanical Engineering, Technology Center, Federal University of Santa Catarina - LabCET/EMC/CTC/UFSC, Campus João David Ferreira Lima, Trindade, Florianópolis, SC, Brazil.
eng.chrisaraujo@gmail.com, jonatas.vicente@labcet.ufsc.br, amir.oliveira@gmail.com

Ana Carolina Bueno Bontorin

Anderson Rouge dos Santos

CENPES - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. M. de Mello, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.
ana.bontorin@petrobras.com.br, andersonrouge@petrobras.com.br

Abstract. Diisobutylene is a hydrocarbon containing two isomers, 2,4,4-trimethyl-1-pentene and 2,4,4-trimethyl-2-pentene, which is representative of the branched alkenes gasoline, and to elucidate its role as an octane rating booster it is important to evaluate its combustion characteristics like laminar flame speed (LFS). The present study aims to investigate the influence of temperature, pressure, and equivalence ratio on the LFS of diisobutylene/air mixtures. Measurements were obtained in a constant volume reactor (CVR) for initial temperatures of $T_u = 420$ and 460 K, initial pressures of $p_u = 1, 1.5,$ and 2 bar, and equivalence ratios of $\phi = 0.7$ up to $\phi = 1.4$. The results presents highest LFS value for the conditions evaluated was observed for equivalence ratio of $\phi = 1.0$ and $\phi = 1.1$. The increase in temperature presented an average increase in the LFS for the fuels of $S_L = 8.7$ cm/s, on the other hand, the increase of $p = 0.5$ bar in the base scenario presented a decrease at the LFS of $S_L = 4.2$ cm/s, and an increase of $p = 1$ bar presented a decrease of $S_L = 6.7$ cm/s. The conclusions of this work rely on the influence of the temperature and pressure in the LFS. The increase in temperature results in higher values of LFS, and an increase in pressure results in the opposite, reducing the LFS. Through this work, global equations for the fuels were obtained with good agreement with the experimental results.

Keywords: Diisobutylene, Antiknock additive, Laminar flame speed, Constant volume reactor, Primary reference fuels.

1. INTRODUCTION

The range of alternative fuels available or under development, generally showing considerable variation in their chemical compositions, has renewed the interest in the measurement methods for laminar flame speed (LFS). Laminar flame speed is a main physical-chemical characteristic of the fuel-oxidant mixtures. It affects heat release, flammability limits, flame stability, and emissions, (Law, 2010). One of the interests of the LFS measurement is to obtain reliable data to test and improve the chemical kinetics mechanisms available, besides to characterize the behavior of the burning characteristics and compose a more consistent database regarding the fuel, (Coelho, 2014).

Due to the complexity of the combustion phenomena, there are difficulties regarding controlling and standardizing the basic experiments for measure the LFS, including correlations methodologies. These controls seek to ensure, among others, completely laminar conditions, isolating secondary phenomena. Thus, there are limited experimental data for pure fuel components, surrogates, and commercial fuels consisting of many chemical species, such as gasoline. Data from experimental results are even scarcer for high temperature and pressure, which are typical conditions in internal combustion engines (ICE's), as an example.

In the automotive industry and engineering, the knowledge about the LFS provides the necessary information to estimate the rate of fuel consumption, efficiency, and gas emissions on ICE. The capacity for the precise measurement is also essential to the turbulent combustion modeling and chemical kinetics mechanisms validation for conventional and alternative fuels, and on the possibility to use simplified models for the combustion on ICE's modeling, besides to the comprehension about the combustion phenomena in high pressure and temperature, (Varea *et al.*, 2012).

An important additive used to increase antiknock resistance and performance of gasoline is the Diisobutylene (DIB), which is one such high-performing hydrocarbon containing two isomers, 2,4,4-trimethyl-1-pentene (α -DIB - C_8H_{16}) and 2,4,4-trimethyl-2-pentene (β -DIB - C_8H_{16}), a representative of the branched alkenes gasoline, with a molecular formulation as C_8H_{16} , (Yin *et al.*, 2019). To elucidate its role as an octane rating booster it is important to evaluate its

combustion characteristics like laminar flame speed, thus allowing improved formulations for real fuels and surrogates.

The present study aims to investigate the influence of temperature, pressure, and equivalence ratio on the laminar flame speed of diisobutylene/air mixtures. Measurements of LFS were obtained in a constant volume reactor (CVR) for different conditions, being initial temperatures of 420 and 460 K, initial pressures of 1, 1.5, and 2 bar, and equivalence ratios from $\phi = 0.7$ to $\phi = 1.4$. These sets of temperatures and pressures allow understanding the temperature and pressure influence on diisobutylene LFS and comparison with literature data for n-heptane and iso-octane, which are the reference species for octane rating, as well as gasoline surrogates. Besides, a study developed by Kaiser *et al.* (1993), evaluating the gas emissions of an ICE with two fuels, pure diisobutylene and a surrogate of gasoline and diisobutylene, presented similarities in the gas emissions between the combustion of diisobutylene and iso-octane, which enhances the comparison with these primary reference fuels (PRF's).

2. EQUIPMENT AND MEASUREMENT PRINCIPLE OF LAMINAR FLAME SPEED

2.1 Experiment and data treatment

Figure 1 presents the experimental apparatus developed by (Hartmann, 2014; Monteiro, 2015). The CVR consists of two stainless-steel hemispheres that form a sphere with a diameter of utmost 300 mm and a volume of 14.8 liters. The windows are made of quartz and have a diameter of 190 mm, which after attached to the reactor with a flange permits the view of a diameter of 150 mm. They are mounted parallel to each other, one in each hemisphere. The CVR is instrumented with thermocouples K type at the wall and at an internal position 75 mm from the center, static and dynamic pressure sensors, injection septum, spark plugs, and filling/emptying piping systems. The heating system provides a maximum power of 1200 W. The test procedure is described in detail by Monteiro (2015).

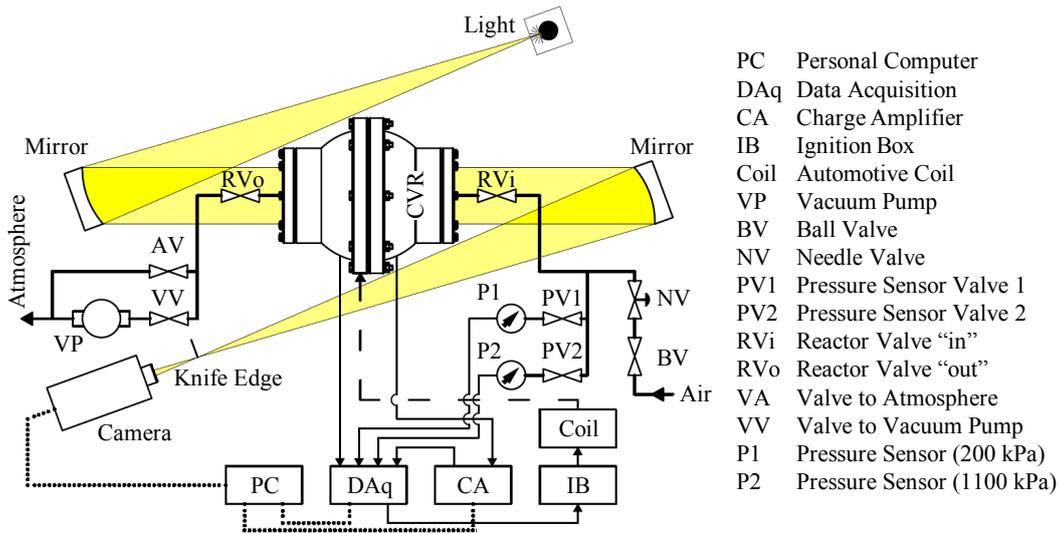


Figure 1: Rendering of the experimental apparatus. Adapted from Monteiro (2015).

The flame visualization is based in the Schlieren method, where the basic configuration consists of a punctual light source, mirrors and/or lens, and a high speed camera. The method uses the refraction index gradient in a flux, induced by the temperature gradient, (Settles, 2001). The CVR installed at the LabCET uses the Schlieren method Z type, which uses two oppositely tilted parabolic concave mirrors.

Figure 2 presents typical radius and pressure versus time measured in the reactor for a mixture of iso-octane and air, at equivalence ratio $\phi = 1.002$, unburned pressure $p_u = 100.1$ kPa, unburned temperature $T_u = 398.3$ K. The mass of iso-octane injected in this condition is $m_f = 0.8479$ g. The measured laminar flame velocity is $S_L = 52.40$ cm/s and the burned Markenstein length is $L_b = 1.017$ mm (Monteiro, 2015).

Given the final measured values of laminar flame speed S_L obtained for a given fuel/air mixture, they are usually correlated to equivalence ratio ϕ , unburned pressure p_u , and unburned temperature T_u , using different semi-empiric equations. Metghalchi and Keck (1982) developed a series of experiments and proposes a flame speed correlation in the form of Eq. (1), which presented a remarkable agreement with results and has wide application.

$$S_L = S_{L,ref} \left(\frac{T_u}{T_{ref}} \right)^{n_T} \left(\frac{p_u}{p_{ref}} \right)^{n_p} (1 - d_1 Y_{dil})^{d_2} \quad (1)$$

where, $S_{L,ref}(\phi, T_{ref}, p_{ref})$ is the reference LFS for a given fuel expressed as polynomial function at the reference temperature and pressure. The exponents n_T and n_p are adjusted by linear regression of experimental curves and expressed as

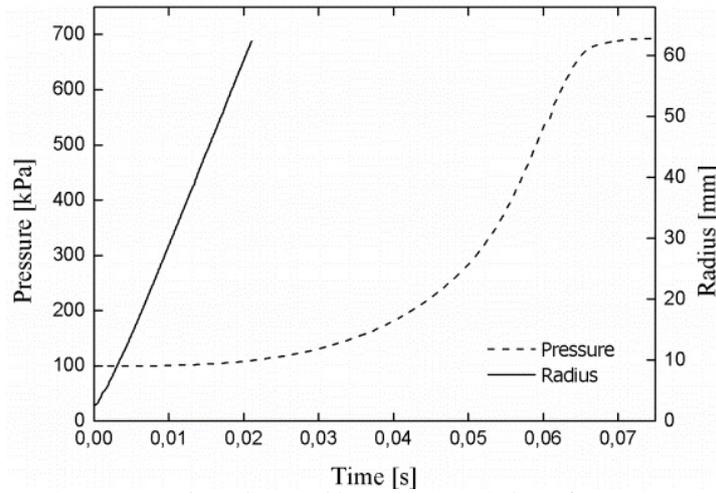


Figure 2: Flame radius R_F and pressure p for a flame of iso-octane and air at $\phi = 1,002$, $p_u = 100,1$ kPa, and $T_u = 398,3$ K. The measured LFS is $S_L = 52,40$ cm/s and the burned Markenstein length is $L_b = 1,017$ mm. Monteiro (2015).

linear or quadratic functions of the equivalence ratio. In this equation, Y_{dil} is the mass fraction of an inert in the reactant fuel/air mixture, when there is no diluent in the fuel/air mixture, $Y_{dil} = 0$.

A study conducted by Monteiro (2015) on this CVR apparatus, evaluating the LFS of n-heptane, iso-octane, and other fuels, using five temperature levels: 298 K, 323 K, 348 K, 373 K, and 398 K and in each temperature level, six equivalence ratio levels from $\phi = 0.8$ to $\phi = 1.3$, resulted in the global fitting equation for these fuels based on the temperature and equivalence ratio.

The global equation for n-heptane is presented by Eq. (2) as follows

$$S_L(\phi, T_u) = (-152.59 + 409.35 \cdot \phi - 207.74 \cdot \phi^2 + 10.13 \cdot \phi^3) \left(\frac{T_u}{398} \right)^{(4.47 - 4.99 \cdot \phi + 2.10 \cdot \phi^2)} \quad (2)$$

According to the author, using Eq. (4.6), the error associated will result in a deviation of $\pm 5\%$ from the reference value for the LFS prediction of n-heptane.

In the same study, the previous author also developed a global equation to the LFS of iso-octane, the global fitting equation obtained is presented by Eq. (3) as

$$S_L(\phi, T_u) = (-88.73 + 211.26 \cdot \phi - 27.06 \cdot \phi^2 - 42.59 \cdot \phi^3) \left(\frac{T_u}{398} \right)^{(5.11 - 7.07 \cdot \phi + 3.51 \cdot \phi^2)} \quad (3)$$

This equation will result in a deviation of $\pm 4\%$ from the reference value,

These two equations presented by Monteiro (2013), can be compared with Eq. (1), being the $S_{L,ref}$ a cubic function at the reference temperature, and the exponent of temperature (n_T) a quadratic function, both based on the equivalence ratio. It can be observed that the equations do not present pressure dependence and dilution. The prediction of the LFS with them presents a good agreement to measurements in the entire flammability region, being these results presented and compared with data from the literature in his study.

The fittings of these global equations were obtained through the results obtained at the same experimental apparatus used in this work. These equations were used to estimate, compare and validate a set of previous tests developed with n-heptane, iso-octane at a temperature of 398 K, and pressure of 1 bar (temperature and pressure used in the fitting). Moreover, with the experimental results, a global equation was obtained following a similar procedure of fitting, obtaining an equation with the dependence of the pressure, and allowing to handle the tests performed at different pressures, and the comparison between the different fuels.

2.2 Outwardly propagating laminar premixed flame

Figure 3 presents a Schlieren image of a spherical, outwardly propagating, laminar, premixed flame and also a sector of the flame with the references o. The ignitors are positioned in the center of the reactor and at this time instant the flame surface has a radius R_F . The burned mixture occupies the region within the flame surface, at $r < R_F$, and the unburned mixture lays outside the flame surface, at $r > R_F$. In this figure, the velocities of the unburned and burned mixtures are u_u and u_b , and the unburned and burned flame speeds are S_u and S_b , respectively. All velocities are assumed normal to the flame surface.

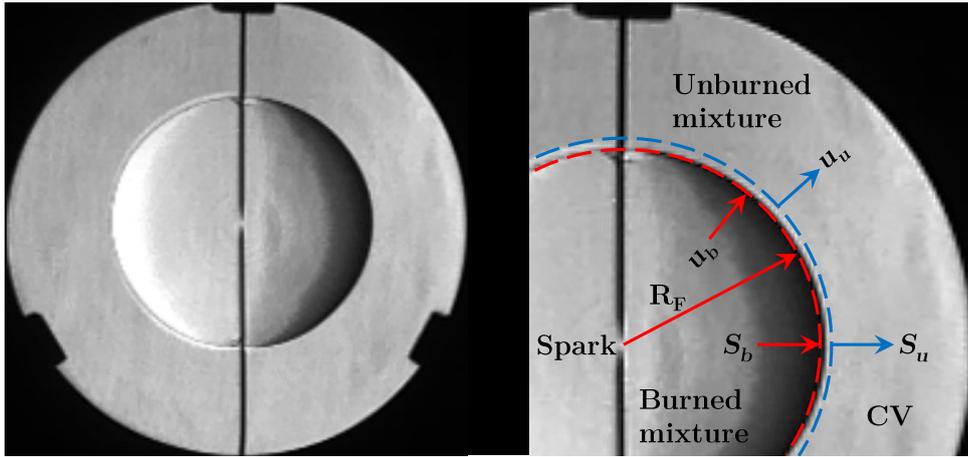


Figure 3: Propagating flame observed using Schlieren method, indicating the flame radius R_F , the speeds of the unburned and burned mixtures u_u and u_b normal to the flame sheet, and the unburned and burned flame speeds S_u and S_b .

In a plane, stationary, laminar premixed flame, the laminar flame speed S_L is equal to the flame consumption speed, i.e., the speed in which the reactant mixture is consumed in the flame. It is also equal to the flame displacement speed, i.e., the speed in which the unburned fuel mixture moves towards the flame. This is not true for the outwardly expanding (transient) flame.

For the transient, outwardly expanding flame, the speed of the moving flame front measured in respect to a coordinate system fixed in the center of the spherical reactor, named flame displacement speed S_F , is determined from the time recording of the flame position R_F as in Eq. (4).

$$S_f = \frac{dR_f}{dt}, \quad (4)$$

An overall mass conservation over a control volume around the flame sheet (see Fig. 1) moving with speed S_F gives Eq. (5)

$$R_u^2 \rho_u (u_u - S_F) = R_b^2 \rho_b (u_b - S_F) \quad (5)$$

or Eq. (6),

$$R_u^2 \rho_u S_u = R_b^2 \rho_b S_b \quad (6)$$

where ρ_u and ρ_b are the density of the unburned and burned mixtures, and $u_u = [(u \cdot n)]_u$ and $u_b = [(u \cdot n)]_b$ are the speeds of the unburned and burned mixtures in respect to the coordinate system fixed in the center of the spherical reactor at positions R_u and R_b .

This kinematic description carries a number of ambiguities already noted before (Bonhomme *et al.*, 2013). Primarily, the flame position R_F is an artifact of the flame surface detection technique, in this case a Schlieren flame visualization technique. Secondly, the flame surface is not sharp, but has a flame thickness of the order of $\ell_T \sim \alpha/S_u$, where α is the thermal diffusivity. Therefore, the overall mass balance carries an ambiguity related to where the position of the flame surface is defined and where the variables ρ_u , ρ_b , u_u and u_b are measured.

Moreover, the unburned mixture speed u_u is formed by two components. One component is the *flame conversion speed* S_u , i.e., the speed in which the unburned mixture crosses the flame front as reactants are converted to products. The second component derives from the outward movement of the unburned mixture towards the reactor wall as a result of the expansion of the burned mixture downstream from the flame front.

Since the flame is initiated in the center of the reactor, the burned mixture is progressively compressed towards the center of the reactor as the flame moves outwardly. This results in an inward burned mixture speed u_b .

Bonhomme *et al.* (2013) proposed a mass balance approach. After some mathematical development and assumptions, the equation for the flame sheet speed is given by Eq. (7)

$$S_u = \frac{\rho_b}{\rho_u} \frac{dR_F}{dt}, \quad \text{or,} \quad S_u = E \frac{dR_F}{dt}, \quad (7)$$

where $E = \rho_u/\rho_b$ is the expansion ratio.

In summary, the hypothesis defining the flame speed are:

1. The experimentally detected flame position R_F is the radius of the sphere that encompasses the entire mass of CO_2 at any given instant of time.
2. The mass concentration of CO_2 , $\rho_b Y_{CO_2,b}$, is uniform within the burned mixture and zero in the unburned mixture region.
3. The position where the conversion velocity S_u is defined is the same as the experimentally detected flame position, $R_u = R_F$.

The speed of the outwardly propagating spherical flame is affected by flame stretch. In Eq. (8) the flame stretch rate \mathcal{K} is defined as

$$\mathcal{K} = \frac{1}{A_F} \frac{dA_F}{dt}, \quad (8)$$

where A_F is the flame surface area. The flame stretch rate is a measure of the deformation of the flame surface resulting from its motion and the underlying hydrodynamic strain. In Eq. (9) for the outwardly propagating spherical flame, $A_F = 4\pi R_F^2$ and

$$\mathcal{K} = \frac{2}{R_F} \frac{dR_F}{dt}. \quad (9)$$

Thus, the outwardly propagating spherical flame is positively stretched, i.e., it is extended. For stretched flames, the laminar flame speed S_L has been related to the consumption speed S_u as in Eq. (10)

$$S_u = S_L - \mathcal{L}\mathcal{K}, \quad (10)$$

where \mathcal{L} is the Markstein length. This equation is known as the linear model.

In a more comprehensive model, Kelley and Law (2009) presents the non-linear model by Eq. (11), where the laminar flame speed S_L has been related to the consumption speed S_u as

$$\left(\frac{S_u}{S_L}\right)^2 \ln\left(\frac{S_u}{S_L}\right) = -\frac{2\mathcal{L}}{S_L}\mathcal{K}, \quad (11)$$

In summary, the method of measuring the laminar flame speed in a CVR consists in:

1. Measuring the R_F as a function of time t while the pressure increase remains below 10 % of the initial pressure p_u .
2. Extracting the time derivative of R_F , $\dot{R}_F = dR_F/dt$, using some smoothing technique.
3. Calculating the stretch rate $\mathcal{K} = 2\dot{R}_F/R_F$.
4. Calculating the flame speed in respect to the unburned mixture $S_u = \dot{R}_F/E$.
5. Curve fitting the linear model, Eq. (10), obtaining first estimates of S_L and \mathcal{L} .
6. Curve fitting the non-linear model, Eq. (11), obtaining the final estimates of S_L and \mathcal{L} .
7. Evaluating the statistical uncertainties in S_L and \mathcal{L} .

3. RESULTS

As previously mentioned, a diisobutylene/air mixture was selected for this study since it is of fundamental importance to evaluate the behavior of the pure component, being an important additive used to formulate surrogates of conventional gasoline, herewith n-heptane and iso-octane.

Figure 5 presents the values of laminar flame speed obtained through experimental measurements in the CVR equipment for n-heptane and iso-octane at $T_u = 398$ K and $p_u = 1$ bar for different equivalence ratios, varying from $\phi = 0.7$ to $\phi = 1.4$, the experimental results for both components are compared with the the LFS estimated by Eq. (2) and Eq. (3) presented by Monteiro (2015) and the experimental results obtained by Dirrenberger *et al.* (2014). Also presenting the errors of the measurements and the estimated errors using the fitted global equations (represented by the dashed lines in the figures).

The results of these previous tests presented a good agreement for both fuels, especially for iso-octane, which practically was located within the error range of the equation and close to the experimental results from Dirrenberger *et al.* (2014). For n-heptane there was a difference in the measurements for $\phi = 1.3$, which was above the upper limit of the equation error and also the experimental results from the previously mentioned author, however, according to the equivalence ratio increase, the results of this study returns to a better agreement with the experimental result from Dirrenberger *et al.* (2014), and within the limits of the values predicted by the Eq. (2).

These tests were performed to analyze the behavior of the reactor and it was used to validate the alignment of the experimental apparatus as well the systems of temperature and pressure controls. With the validation, it was possible to perform the experiments proposed for this study, also, to obtain and use of the equations to predict and make possible the comparison between the results of the fuels.

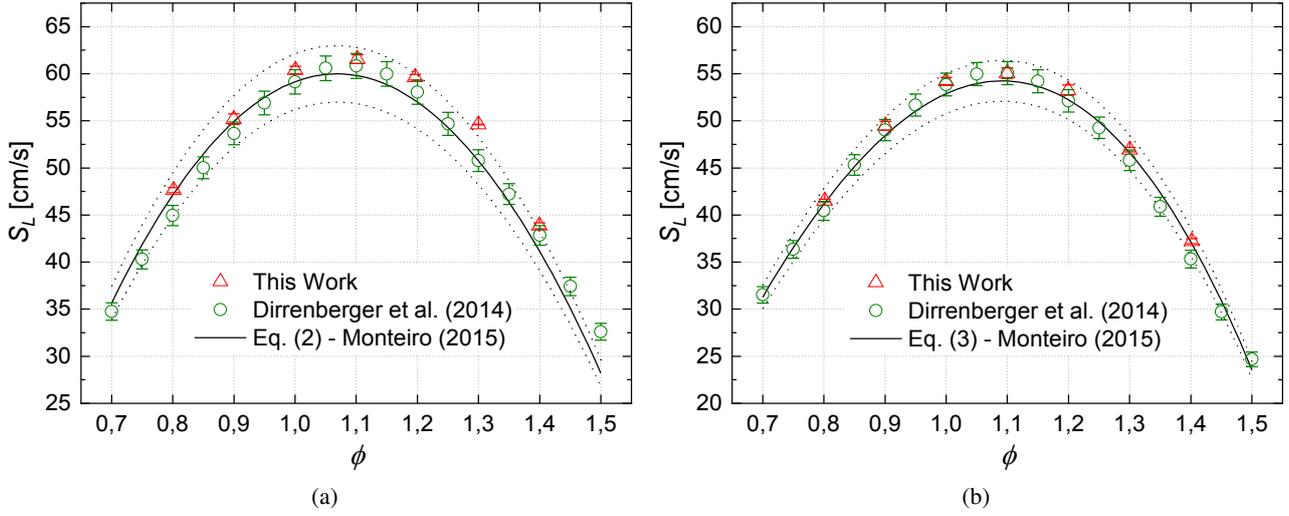


Figure 4: Comparison of the LFS versus equivalence ratio of n-heptane and iso-octane/air mixtures, Fig. 4a and 4b respectively, for temperature of $T = 398$ K and pressure $p = 1$ bar, comparing the results from this work with data from the literature.

With the experimental results obtained for n-heptane, iso-octane, and diisobutylene/air mixtures a fitting was performed and as a results, the global equations for these species with dependence of temperature, pressure and equivalence ratio are presented here by Eq. 12, Eq. 13, and Eq. 14, for each specie respectively, as follow

$$S_L(\phi, T_u, p_u) = (-100.9 + 232.6 \cdot \phi - 22.1 \cdot \phi^2 - 51.2 \cdot \phi^3) \left(\frac{T_u}{420} \right)^{(5.36 - 6.79 \cdot \phi + 3.02 \cdot \phi^2)} \left(\frac{p_u}{1} \right)^{(-0.73 + 1.0 \cdot \phi - 0.47 \cdot \phi^2)}, \quad (12)$$

$$S_L(\phi, T_u, p_u) = (-127.0 + 328.58 \cdot \phi - 115.9 \cdot \phi^2 - 20.3 \cdot \phi^3) \left(\frac{T_u}{420} \right)^{(6.88 - 10.64 \cdot \phi + 5.18 \cdot \phi^2)} \left(\frac{p_u}{1} \right)^{(-0.84 + 1.72 \cdot \phi - 1.0 \cdot \phi^2)}, \quad (13)$$

$$S_L(\phi, T_u, p_u) = (-83.5 + 186.29 \cdot \phi + 19.48 \cdot \phi^2 - 62.0 \cdot \phi^3) \left(\frac{T_u}{420} \right)^{(5.74 - 6.96 \cdot \phi + 2.86 \cdot \phi^2)} \left(\frac{p_u}{1} \right)^{(-0.25 + 0.42 \cdot \phi - 0.33 \cdot \phi^2)}. \quad (14)$$

The equations for N-Heptane (Eq. Eq. 12), and for Iso-Octane (Eq. Eq. 13) presents a deviation of $\pm 3.5\%$ and $\pm 4.5\%$, respectively, on the prediction based on the experimental results. Furthermore, the equation for the Diisobutylene (Eq. Eq. 14) presents a deviation of $\pm 3.5\%$ on the prediction of the LFS based on the experimental results.

Figure 5 presents the experimental values for the laminar flame speed of diisobutylene - n-heptane/air (Fig. 5a and 5c), and diisobutylene - iso-octane/air mixtures (Figure 5b and 5d) for a fixed pressure of $p_u = 1$ bar, at the temperature conditions of $T_u = 420$ K and $T_u = 460$ K for different equivalence ratios, varying from $\phi = 0.7$ to $\phi = 1.4$, the experimental results are also compared with the the LFS estimated by Eq. 12, Eq. 13, and Eq. 14.

Results show that the highest LFS value for $T = 420$ K, $p = 1$ bar (Fig. 5a and 5c) was observed for the equivalence ratio of $\phi = 1.1$ for the three fuels, with an average value of $S_L = 63$ cm/s for diisobutylene, $S_L = 67.2$ cm/s for n-heptane, and $S_L = 59.6$ cm/s for iso-octane. Comparisons with n-heptane and iso-octane data show that LFS values for diisobutylene from $\phi = 0.8$ to $\phi = 1.4$ is consistently lower than that of n-heptane, approximately $S_L = 5$ cm/s, at $\phi = 0.7$ this difference is approximately $S_L = 3$ cm/s. The upper limit of the predicted values for diisobutylene is near of the lower limit of the equation for n-heptane. In comparison with the other component, the results of diisobutylene are higher than those of iso-octane, an average of $S_L = 1.5$ cm/s for $\phi = 0.8$, $S_L = 3$ cm/s for $\phi = 0.8$ to $\phi = 1.2$, and $S_L = 4$ cm/s for $\phi = 1.3$ and $\phi = 1.4$. The lower limit of the diisobutylene equation (Eq. 14) practically coincides with the central values obtained with the iso-octane equation (Eq. 13). Similar behavior is observed with the upper limit of the iso-octane equation and the diisobutylene center values.

For the temperature condition of $T_u = 460$ K (Figure 5b and 5d) there was no evaluate all the equivalence ratios presented previously, due to the availability of fuel and the fact that the central and lateral values may show the tendency of the flame speed behavior in this condition. Evaluating the values obtained in this condition, it is observed an increase in LFS, an average value of $S_L = 9$ cm/s for the three fuels. Significant differences in the LFS increase were not observed between them.

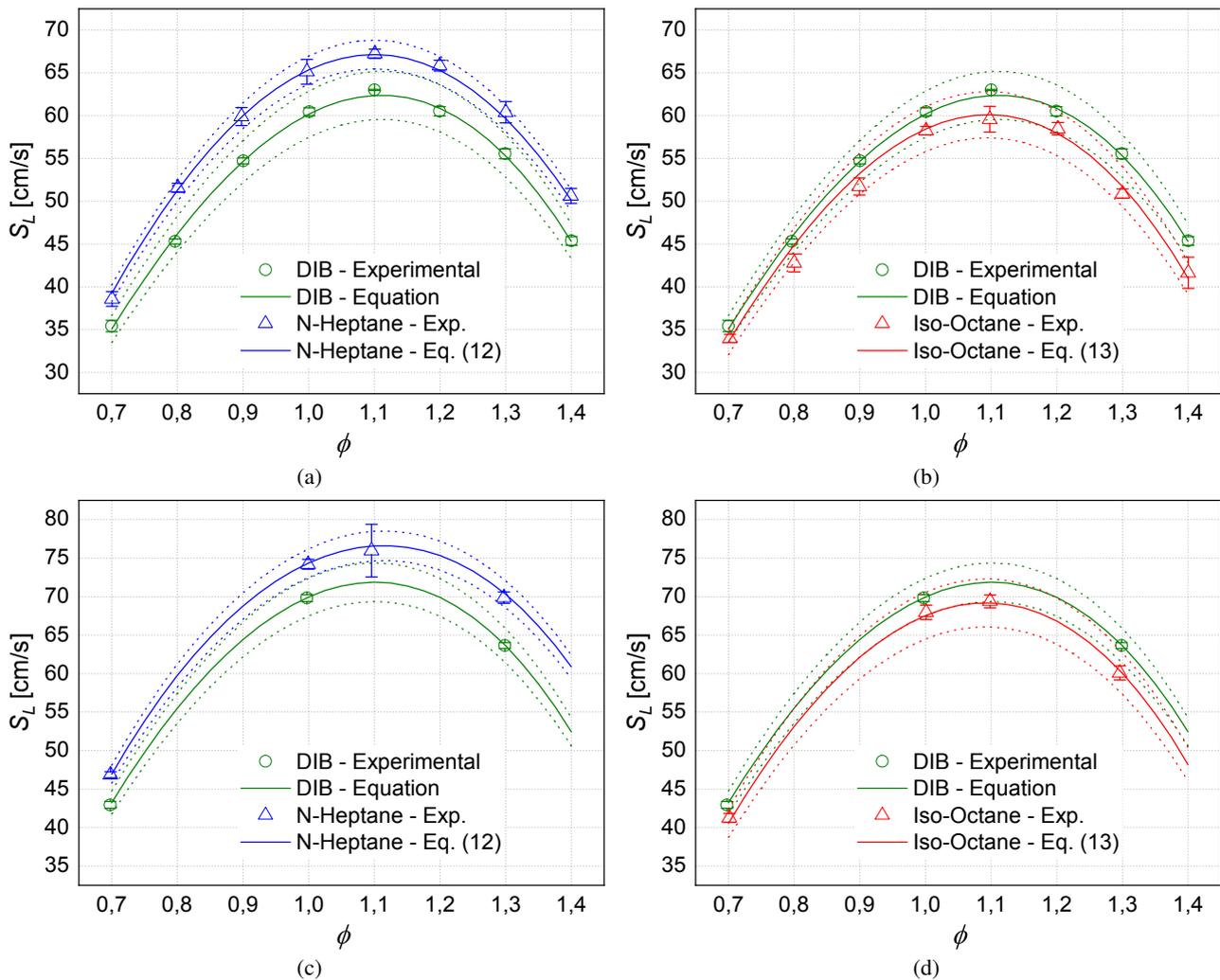


Figure 5: Comparison of the LFS versus equivalence ratio for a fixed pressure of $p = 1$ bar at a temperature of $T = 420$ K, Fig. (5a) and (5b), and temperature of $T = 460$ K, Fig. (5c) and (5d), for n-heptane and iso-octane - diisobutylene/air mixtures.

Figure 6 presents the experimental and predicted values for the laminar flame speed of diisobutylene - n-heptane/air (Fig. 6a and 6c), and diisobutylene - iso-octane/air mixtures (Figure 6b and 6d) for a fixed temperature of $T_u = 420$ K, at pressure conditions of $p_u = 1.5$ bar and $p_u = 2.0$ bar for different equivalence ratios, varying from $\phi = 0.7$ to $\phi = 1.4$.

Results show that the increase in pressure reduces all the LFS in this condition of temperature of $T_u = 420$ K and pressures. For the pressure of $p_u = 1.5$ bar (Fig. 6a and 6b) the highest LFS values was also observed for the equivalence ratio of $\phi = 1.1$ for the three fuels, with an average value of $S_L = 57.3$ cm/s for diisobutylene, $S_L = 62.2$ cm/s for n-heptane, and $S_L = 56.8$ cm/s for iso-octane. The increase in pressure results in an average reduction of the LFS for diisobutylene of $S_L = 4.3$ cm/s, for n-heptane this reduction is $S_L = 5.4$ cm/s, and for iso-octane $S_L = 3$ cm/s. Moreover, it can be observed that the LFS for n-heptane at $\phi = 1.3$ is near of the result for diisobutylene comparing with the results presented in Fig. 5, for iso-octane the pattern has remained the same.

For the pressure of $p_u = 2.0$ bar (Fig. 6c and 6d) there was no experimental results for n-heptane due to a problem with the workbench, for diisobutylene and iso-octane, the highest LFS values was observed for the equivalence ratio of $\phi = 1.0$ for diisobutylene and $\phi = 1.1$ for iso-octane, with an average value of $S_L = 54.6$ cm/s for diisobutylene, and $S_L = 51.4$ cm/s for iso-octane. The increase of $p = 1$ bar in the initial pressure, being the base scenario as $p_u = 1$ bar, results in an average reduction of the LFS for diisobutylene of $S_L = 6.5$ cm/s, and for iso-octane $S_L = 6.8$ cm/s. For the three fuels, and both pressures presented previously, was observed that the reduction is smaller at lower equivalence ratios and reduce more as the equivalence ratio increases.

The LFS difference for n-heptane at the tests with $T_u = 420$ K, $p_u = 1.5$ bar at $\phi = 1.3$ reflects in the predicted values using Eq. 12 for the condition of $p_u = 2$ bar, following the pattern and showing close LFS values between the two fuels. This difference is more evident because there are no experimental results to back up these predicted values, which results in no confidence in this prediction since the experimental data is used for the equation fitting.

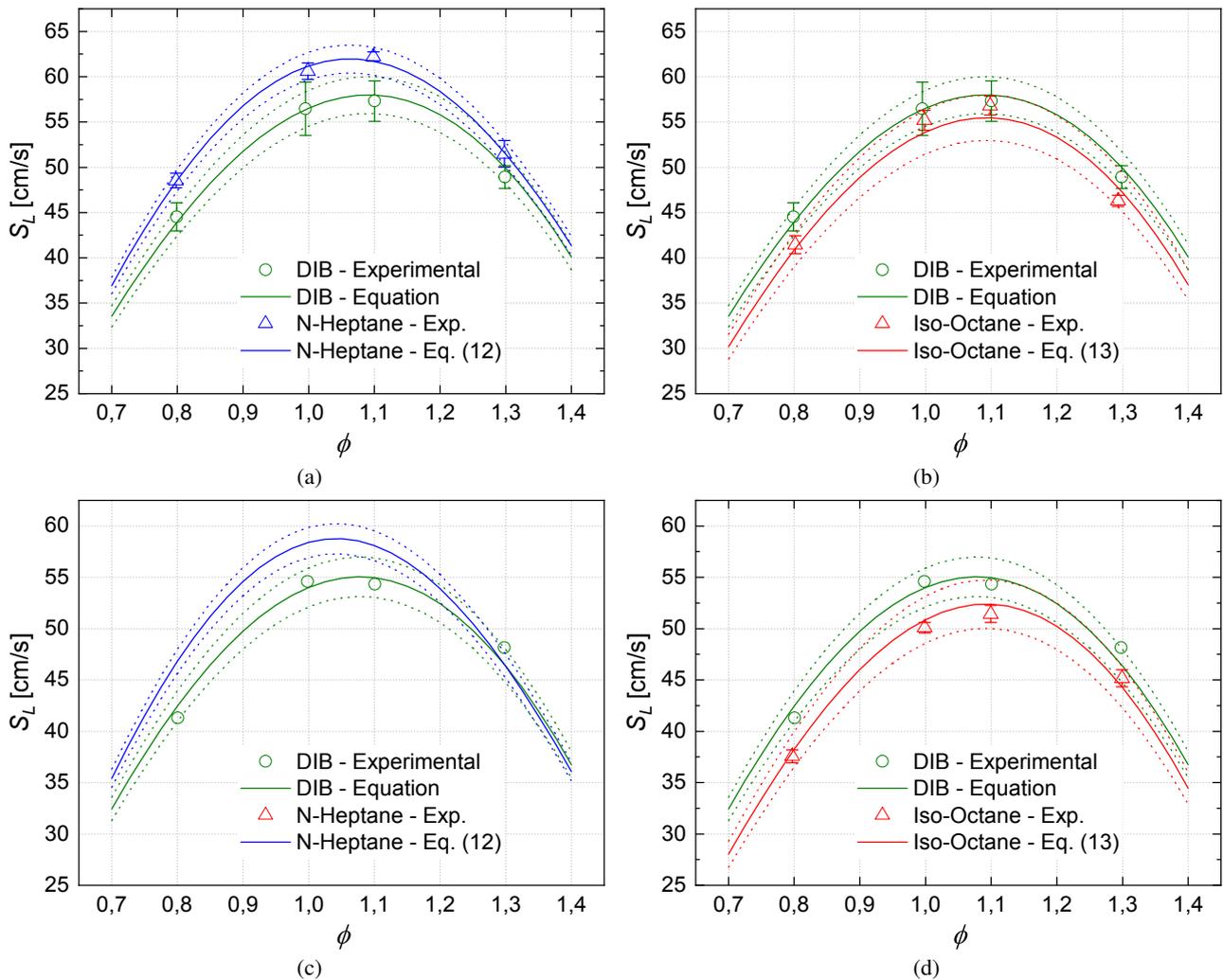


Figure 6: Comparison of the LFS versus equivalence ratio for a fixed temperature of $T = 420$ K at a pressure of $p = 1.5$ bar, Fig. (6a) and (6b), and pressure of $p = 2$ bar, Fig. (6c) and (6d), for n-heptane and iso-octane - diisobutylene/air mixtures.

Figure 7 presents the experimental and predicted values for the laminar flame speed of diisobutylene/air mixtures for a fixed temperature of $T_u = 460$ K for pressures of $p_u = 1.5$ bar and $p_u = 2.0$ bar, Fig. 7a and 7b, respectively.

Analyzing the results can be observed a good agreement of the experimental results with the predicted value at the pressure of $p_u = 1.5$ bar. For the pressure $p_u = 2$ bar the results at $\phi = 0.8$ present a good agreement, at $\phi = 1.1$ the result is coincident to the upper limit of the equation and in higher equivalence ratio, $\phi = 1.3$, are above of this upper limit of the equation.

These tests were developed with no replication due to the availability of fuel. For a first analysis, the results were consistent with what was predicted by the equation. The authors expect to develop more tests in the future, to improve the equation coefficients and compare them with experimental results.

An important observation of the results based on the temperature and pressure sensibility of the laminar flame speed for all results presented here is that for a fixed pressure, the LFS increases with temperature since high temperatures increase the dissociation reactions that produce free radicals. These radicals initiate the combustion reaction, which is why the flame spread velocity increases, (Glassman *et al.*, 2014). Increasing the initial pressure at a fixed temperature leads to a decrease in the LFS. At high pressures, the recombination reaction $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ reduces the concentration of the H atom and thus competes with the initial reaction by producing the free radicals O and OH through the following reaction $H + O_2 \rightarrow O + OH$. This process tends to reduce the overall oxidation rate and inhibit the combustion reaction. Thus, the flame speed decreases, (Glassman *et al.*, 2014).

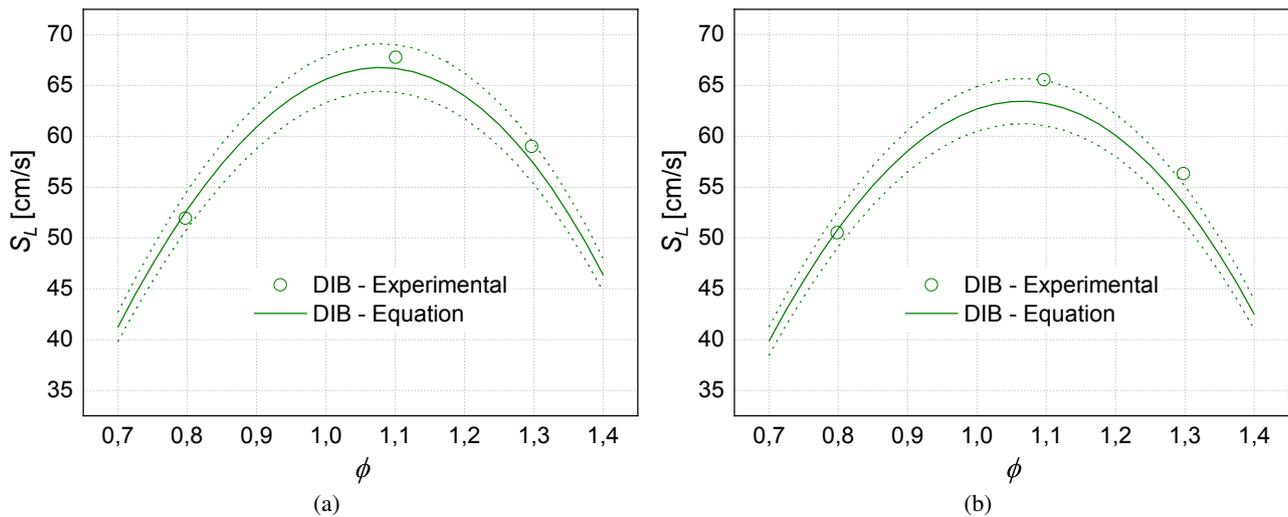


Figure 7: Comparison of the LFS versus equivalence ratio for a fixed temperature of $T = 460$ K at a pressure of $p = 1.5$ bar, Fig. (7a), and pressure of $p = 2$ bar, Fig. (7b), for diisobutylene/air mixtures.

4. CONCLUSIONS

The present study investigates the influence of temperature, pressure, and equivalence ratio on the laminar flame speed of diisobutylene/air mixtures through measurements of LFS in a constant volume reactor for different conditions. Furthermore, a comparison with the LFS results with the primary reference fuels was also presented.

The preliminary tests with the PRFs showed consistency with the results presented in the literature and results obtained in this same experimental apparatus in another study.

The experimental results showed that for a fixed pressure, increasing temperature causes an increase in laminar flame speed, reflecting the influence of temperature on this parameter, presenting a similar change among the fuels evaluated. For the tests with a fixed temperature and varying pressure, it was observed that increasing the pressure results in lower LFS values. The tests reflected the sensitivity of LFS to the variation of these parameters.

Global equations for diisobutylene, n-heptane, and iso-octane/air mixtures without dilution were obtained as a function of temperature, pressure, and equivalence ratio. The equations presented a good agreement with the experimental results. Moreover, the predicted values of LFS using the global equation for diisobutylene/air mixtures, in different conditions than those used for the equation fitting, were compared with experimental results at these conditions, which presented a good agreement between them.

For future work, the authors hope to investigate other equivalence ratios under the same conditions of this work, intended to improve the database with more points under these conditions. In addition, the use of more experimental data will enhance the fitting of the global equations. Moreover, one can seek other ways to refine the exponential coefficients of temperature and pressure to predict the LFS at different conditions for validation and internal combustion engine operating conditions, also evaluate the use of other correlations for laminar flame speed.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank CENPES-Petrobras for supplying the fuels. The second author thanks the financial support from National Petroleum, Natural Gas and Biofuels Agency - ANP -, from Financier of Studies and Projects - FINEP - and the Ministry of Science, Technology and Innovation - MCTI through the ANP's Human Resources Program for the Oil and Gas Sector - PRH-ANP/MCTI.

6. REFERENCES

- Bonhomme, A., Selle, L. and Poinot, T., 2013. "Curvature and confinement effects for flame speed measurements in laminar spherical and cylindrical flames". *Combustion and Flame*, Vol. 160, No. 7, pp. 1208–1214.
- Coelho, F.J.V.S., 2014. *Laminar flat flame speed measurement of methane-air and natural gas-air mixtures through heat flux method (in Portuguese)*. Master's thesis, Federal University of Rio Grande do Sul.
- Dirrenberger, P., Glaude, P., Bounaceur, R., Le Gall, H., da Cruz, A.P., Konnov, A. and Battin-Leclerc, F., 2014. "Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol". *Fuel*, Vol. 115, No. 1, pp. 162–169.
- Glassman, I., Yetter, R.A. and Glumac, N.G., 2014. *Combustion*. Academic Press, 5th edition.
- Hartmann, R.M., 2014. *Instrumentation and operacionalization of a constant volume reactor to measure laminar flame*

- speed (in Portuguese)*. Master's thesis, Graduate Program in Mechanical Engineering, Federal University of Santa Catarina.
- Kaiser, E.W., Siegl, W.O., Cotton, D.F. and Anderson, R.W., 1993. "Effect of fuel structure on emissions from a spark-ignited engine. 3. Olefinic fuels". *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, No. 7, pp. 1440–1447.
- Kelley, A. and Law, C., 2009. "Nonlinear effects in the extraction of laminar flame speeds from expanding spherical flames". *Combustion and Flame*, Vol. 156, No. 9, pp. 1844–1851.
- Law, C.K., 2010. *Combustion Physics*. Cambridge University Press, 1st edition.
- Metghalchi, M. and Keck, J.C., 1982. "Burning velocities of mixtures of air with methanol, isooctane, and indolene at high pressure and temperature". *Combustion and Flame*, Vol. 48, No. 1, pp. 191–210.
- Monteiro, J.O.D., 2013. *Medição de Velocidade de Chama Laminar de Misturas de Gás Natural e Ar em Reator de Volume Constante*. Trabalho de conclusão de curso (graduação), Universidade Federal de Santa Catarina.
- Monteiro, J.O.D., 2015. *Laminar Flame Speed of Fuel Mixtures Applied to Spark Ignition Internal Combustion Engines*. Master's thesis, Graduate Program in Mechanical Engineering, Federal University of Santa Catarina.
- Settles, G., 2001. *Schlieren and Shadowgraph Techniques: Visualizing Phenomena in Transparent Media*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1st edition.
- Varea, E., Modica, V., Vandel, A. and Renou, B., 2012. "Measurement of laminar burning velocity and Markstein length relative to fresh gases using a new postprocessing procedure: Application to laminar spherical flames for methane, ethanol and isooctane/air mixtures". *Combustion and Flame*, Vol. 159, No. 2, pp. 577–590.
- Yin, G., Hu, E., Huang, S., Ku, J., Li, X., Xu, Z. and Huang, Z., 2019. "Experimental and kinetic study of diisobutylene isomers in laminar flames". *Energy*, Vol. 170, pp. 537–545.

7. RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are solely responsible for the printed material included in this paper.