

Cuantificación de especies químicas y propiedades termodinámicas de los gases para el cálculo de su temperatura en el interior de la cámara de combustión en MCI.

(Recibido el 1 de enero del 2003, aceptado el 10 de marzo del 2003).

F. Soto Pau*, **J. A. Silva****, **A. M. dos Santos*****, **A. G. Sanches*****.

*Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría (CUJAE). Facultad de Ingeniería Mecánica.

Departamento de Ingeniería del Transporte. Calle 116 s/n, CUJAE, Marianao 15, Ciudad de la Habana, Cuba. Telf. (537) 260 7731. E-mail: sotopauf@hotmail.com

**Universidade Federal de São João del Rey. Pça Frei Orlando, 170, São João del Rey, Minas Gerais. Brasil.

Tel: (55)(32) 3379 2617 – 2619. E-mail: jant@funrei.br

***Escola de Engenharia de São Carlos - USP. Av. Trabalhador São-carlense N 400, São Carlos, São Paulo. Brasil.

Tel: (55)(16) 273 9414, FAX: (55)(16) 273 9402. E-mail: asantos@sc.usp.br

(Recibido el 2 de septiembre del 2002, aceptado el 14 de octubre del 2002).

Resumen.

Se presentan las herramientas utilizadas en los cálculos y análisis de resultados, para la comparación del desempeño de un motor de combustión interna MCI utilizando etanol, gasolina y mezclas de ambos combustibles. Se hizo necesario en dicha investigación calcular la temperatura en el interior de la cámara de combustión para cada ensayo, con el objetivo de entender el comportamiento de la generación de CO, CO₂, NO_x, THC y emisión de O₂ por el escape. Son varios autores los que brindan ecuaciones para el cálculo de la temperatura en el interior de la cámara para cada grado de giro del cigüeñal, pero usar dichas ecuaciones a partir de valores reales medidos en el banco dinamométrico se hace bastante complicado. En este trabajo se brinda un modelo que permite calcular las temperatura antes mencionadas a partir de valores obtenidos en ensayos de motores, además de tener en cuenta el fenómeno de disociación de las moléculas cuando se someten a altas temperaturas (más de 1000 K). Se presenta la aplicación de un modelo fenomenológico que consiste en la unión de varios submodelos creados por diferentes autores, para poder llegar a valores de temperaturas en el interior de la cámara de combustión lo más real posible.

Palabras claves: Temperatura en cámaras de combustión, disociación molecular a altas temperaturas, etanol, gasolina.

1. Introducción.

Para estudiar la combustión y la generación de gases contaminantes en motores de combustión interna, se impone investigar en los aspectos cinéticos químicos, en los fenómenos de transporte internos al proceso y conocer las propiedades termodinámicas de los gases que participan en la combustión. Basado en este criterio fue hecho el trabajo aquí presentado, con el objetivo de obtener las expresiones de cálculo que permitan evaluar las propiedades termodinámicas necesarias para las expresiones de temperaturas dadas en los trabajos de Clayton y Soto [1,2]. Estas propiedades termodinámicas

son obtenidas a partir de las magnitudes medidas en ensayos de motores en bancos dinamométricos y a partir del conocimiento del combustible utilizado.

Las formulas (1), (2) y (3) permiten calcular la derivada de la temperatura de los gases no quemados con relación a la posición angular del cigüeñal. Para los gases no quemados cuando aún no ha comenzado la quema de los gases (el subíndice u denota gases no quemados):

$$\dot{T}_u = \frac{\frac{\dot{Q}_u}{M_u} - \frac{\dot{m}_{inrev}}{M_u} (h^* - h_u) + \frac{\dot{p}}{\rho_u}}{\frac{\partial h_u}{\partial T_u}} \quad (1)$$

$$\dot{T}_u = \frac{\frac{\dot{Q}_u}{M_u} + \frac{\dot{p}}{\rho_u}}{\frac{\partial h_u}{\partial T_u}} \quad (2)$$

Para los gases no quemados cuando ya se inició la quema de los gases:

Las formulas (3), (4) y (5) permiten calcular la derivada de la temperatura de los gases quemados con relación a la posición angular del cigüeñal, cuando aun hay masa de gases no quemados en la cámara (el subíndice b denota gases quemados):

$$\dot{T}_b = \frac{\frac{\dot{Q}_b}{M_b} + \left[A - B \cdot \dot{p} \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{\rho_b} \frac{\partial \rho_b}{\partial p} \right) \right] (h_u - h_b) + \dot{p} \left(\frac{1}{\rho_b} - \frac{\partial h_b}{\partial p} \right) - \frac{\dot{m}_{inrev}}{M_b} (h_c - h_u)}{\frac{\partial h_b}{\partial T_b} - B \frac{(h_c - h_u)}{\rho_b} \frac{\partial \rho_b}{\partial T_b}} \quad (3)$$

con A y B dados por:

$$A = \frac{\rho_u \left(\dot{V} + V \left(\frac{\dot{p}}{p} - \frac{\dot{T}_u}{T_u} \right) \right) + \dot{m}_{inrev}}{\left(V \rho_u - M + \int_{\theta_{IVC}}^{\theta} \dot{m}_{inrev} d\theta \right)} + \frac{\rho_u}{\rho_u - \rho_b} \left[\frac{\dot{T}_u}{T_u} \right] \quad (4)$$

$$B = \frac{\rho_u}{\rho_u - \rho_b} \quad (5)$$

La formula (6) permite calcular la derivada de la temperatura de los gases quemados con relación a la posición angular del cigüeñal cuando concluyó la quema.

$$\dot{T}_b = \frac{\frac{\dot{Q}_b}{M_b} + \dot{p} \left(\frac{1}{\rho_b} - \frac{\partial h_b}{\partial p} \right) - \frac{\dot{m}_{inrev}}{M_b} (h_c - h_b)}{\frac{\partial h_b}{\partial T_b}} \quad (6)$$

Así, fueron obtenidas dos ecuaciones diferenciales para las temperaturas de las regiones de gases no quemados y quemados (\dot{T}_u) y (\dot{T}_b) que, integradas en función del ángulo del cigüeñal, ofrecen las temperaturas de gases no quemados y de gases quemados en cada instante. Donde \dot{Q} es el flujo de calor cedido a las paredes de la cámara de combustión, el cual se calcula por el modelo de WOSCHNI [3], M cantidad de masa en cada uno de los VC, p presión medida en el interior de la cámara, \dot{p} derivada de la

presión con relación al ángulo de giro del cigüeñal, V volumen de la cámara, \dot{V} derivada del volumen de la cámara con relación al ángulo de giro del cigüeñal, \dot{m}_{inrev} flujo de masa que entra en las ranuras y holguras angostas, ρ masa específica y h entalpía específica. Obtener los dos últimos parámetros mencionados es el objetivo de este trabajo, que brinda una metodología que tiene en cuenta la disociación en los productos de combustión para valores elevados de temperatura, es decir, utiliza un submodelo fenomenológico de disociación de los productos de la combustión.

2. Propiedades termodinámicas.

Para resolver las ecuaciones diferenciales de temperaturas es necesario conocer ciertas propiedades termodinámicas de los gases contenidos en los VC. Como cada VC contiene varias especies gaseosas, inicialmente se debe identificar y cuantificar esos componentes. Para temperaturas menores de 1000 K, la disociación en los productos de combustión puede ser despreciada, de forma que la cuantificación de los componentes de VCb puede ser hecha de forma simplificada, como es hecha también para el VCu. Para

temperaturas superiores a 1000 K, donde la disociación química es considerable, serán utilizadas las relaciones presentadas en el trabajo de MARTIN [4].

2.1. Cuantificación de especies químicas del VC_b para temperaturas menores de 1000 K y del VC_u.

Suponiendo que la composición molar mínima del combustible pueda ser expresada por C_aH_b, la ecuación química de su combustión con el oxígeno del aire puede ser escrita como [5]:



La relación aire/combustible estequiométrica (A/C)_s es:

$$(A/C)_s = \frac{\left(a + \frac{b}{4}\right)(32 + 3,773 \cdot 28,16)}{a \cdot 12,011 + b \cdot 1,008} \quad (8)$$

Donde:

32 es el peso molecular del O₂, 28,16 es el peso molecular del N₂, 12,011 es el peso molecular del C y 1,008 es el peso molecular del H.

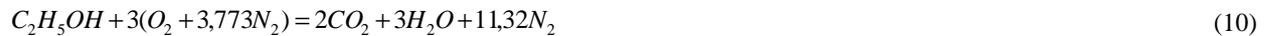
Para la gasolina representada por C₈H₁₈, se tiene la expresión (9):



Sustituyendo en (8) se tiene:

$$(A/C)_{s \text{ gasolina}} = 15,14 \text{ kg de aire/kg de combustible.}$$

Para el etanol anhidrido C₂H₅OH, se tiene:



$$(A/C)_s = \frac{3(32 + 3,773 \cdot 28,16)}{2 \cdot 12,011 + 6 \cdot 1,008 + 16} = 9,00$$

(A/C)_{s etanol anhidrido} = 9,00 kg de aire/kg de combustible.

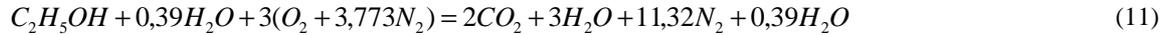
Para calcular la relación (A/C)_s del etanol que contiene agua se hace necesario tener en cuenta ese contenido de agua:



$$46,07 + 18,02 = 64,09$$

Dividiendo el primer termino por 46,07 se tiene: 1 + 0,39.

Para el etanol hidratado como combustible, se tiene la expresión (11):



$$(A/C)_{s \text{ etanol hidratado}} = \frac{3(32 + 3,773 \cdot 28,16)}{2 \cdot 12,011 + 6 \cdot 1,008 + 16 + \underbrace{0,39(2,02 + 16)}_{H_2O}} = 7,81$$

$(A/C)_{s \text{ etanol hidratado}} = 7,81$ kg de aire/kg de combustible.

Note que con el combustible (etanol hidratado) está entrando una cantidad de agua al motor ($0,39H_2O$) lo cual no consume O_2 del aire, es por eso que aparece el último sumando del denominador en la ecuación para el cálculo de $(A/C)_{s \text{ etanol hidratado}}$ (señalado con llave).

$$\frac{0,39 \text{ lt}}{0,50 \text{ lt}} * 0,742 \text{ kg/lt} \rightarrow \frac{0,2894 \text{ kg}}{0,3763 \text{ kg}} \text{ de gasolina}$$

Entonces, la cantidad de aire necesario para oxidar esas parcelas de combustible sería:

$$\begin{aligned} 9,00 \text{ kg aire} * 0,0869 \text{ kg de etanol anhíd.} &= 0,78 \text{ kg aire} \\ 15,14 \text{ kg aire} * \frac{0,2894 \text{ kg}}{0,3763 \text{ kg}} \text{ de gasolina} &= 4,38 \text{ kg aire} \\ 0,3763 \text{ kg de gasolina común} &= 5,16 \text{ kg aire} \end{aligned}$$

Para oxidar 1 kg de gasolina (con 22% de etanol anhídrido), serían necesarios:

$$(A/C)_{s \text{ gasolina común}} = \frac{5,16}{0,3763} = 13,71 \text{ kg aire/kg combustible}$$

La relación de equivalencia ϕ , es:

$$\phi = \frac{\left(\frac{C}{A}\right)_{real}}{\left(\frac{C}{A}\right)_s} \quad (12)$$

El inverso de ϕ , es la relación relativa aire-combustible λ :

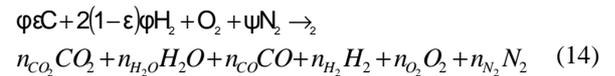
$$\lambda = \phi^{-1} = \frac{(A/C)_{real}}{(A/C)_s} \quad (13)$$

Sabiendo que para mezclas pobres $\phi < 1$ o $\lambda > 1$, para mezcla estequiométrica $\phi = \lambda = 1$ y para mezclas ricas $\phi > 1$ o $\lambda < 1$. Para obtener este parámetro ϕ se impone medir consumo de aire y de combustible en la bancada dinamométrica. Con estas magnitudes medidas y la fórmula química del combustible (a veces es necesario estimarla, por ejemplo la gasolina se considera C_8H_{18} o C_9H_{20}) se logra calcular las propiedades termodinámicas necesarias.

La ecuación (7) puede ser escrita por moles de O_2 para cualquier combustible hidrocarburo como:

La gasolina común brasileña utiliza un 22 % de etanol anhídrido como aditivo antidetonante. Para 0,5 litros de gasolina (con 22% de etanol anhídrido), se tiene:

$$0,11 \text{ lt} * 0,790 \text{ kg/lt} \rightarrow 0,0869 \text{ kg de etanol anhídrido}$$



Donde:

$\psi = 3,773$ para el aire, relación molar N/O

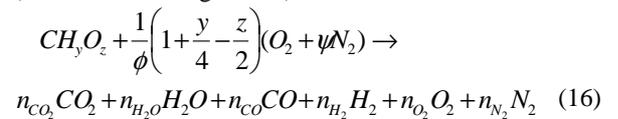
$$\varepsilon = \frac{4}{4+y} \quad (15)$$

y = relación molar H/C del combustible ($y = b/a$ para la ec. (7))

ϕ = relación de equivalencia

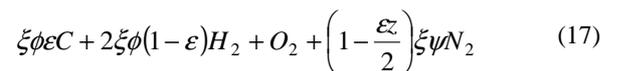
n_i = moles de la especie i por moles de O_2

Para combustibles de composición CH_yO_z (combustibles oxigenados) se tiene:



Donde z es la relación O/H .

La ecuación (16) puede ser escrita por moles de O_2 como:



Donde:

$$\xi = \frac{2}{2 - \varepsilon z (1 - \phi)} \quad (18)$$

Si:

$$\phi^* = \xi\phi \quad (19)$$

$$\psi^* = \left(1 - \frac{\varepsilon z}{2}\right) \xi\psi, \quad (20)$$

La ecuación (17) puede ser escrita como:

$$\phi\varepsilon C + 2\phi^*(1-\varepsilon)H_2 + O_2 + \psi^*N_2, \quad (21)$$

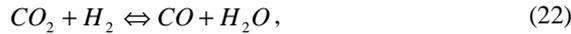
La cual es idéntica a la ec. (14), ecuación. de los combustibles hidrocarburos.

Los valores de la composición de los gases quemados para temperaturas menores a 1740 K son mostrados en la tabla 1, donde ϕ^* sustituye a ϕ , y ψ^* sustituye a ψ para combustibles oxigenados en las expresiones mostradas.

Tabla 1. Composición de los gases quemados para temperaturas menores a 1740 K. [5]

Especie	n_i moles/mol de O_2 del aire	
	$\phi \leq 1$	$\phi > 1$
CO_2	$\varepsilon\phi$	$\varepsilon\phi - c$
H_2O	$2(1-\varepsilon)\phi$	$2(1-\varepsilon)\phi + c$
CO	0	c
H_2	0	$2(\phi-1) - c$
O_2	$1-\phi$	0
N_2	ϕ	ϕ
Total: n_b	$(1-\varepsilon)\phi + 1 + \psi$	$(2-\varepsilon)\phi + \psi$

En la tabla 1 c es la cantidad de CO originada de la transformación de CO_2 para mezclas ricas según la ecuación:



Un equilibrio de la ecuación (22) provoca que la constante $K(T)$ pueda ser evaluada en 3,5 [5]:

$$K(T) = \frac{n_{H_2O}n_{CO}}{n_{CO_2}n_{H_2}} = 3,5$$

Los valores de c son obtenidos por la ecuación cuadrática siguiente:

$$ac^2 + bc + d = 0 \quad (23)$$

Donde:

$$a = (K - 1)$$

$$b = \{K[2(\phi-1) + \varepsilon\phi] + 2(1-\varepsilon\phi)\}$$

$$d = 2K\varepsilon\phi(\phi-1)$$

Finalmente, la masa molecular media de los gases contenidos en el VC_b es:

$$MW_b = \frac{\varepsilon\phi(12 + y \cdot 1 + z \cdot 16) + (32 + \psi \cdot 28)}{n_{b_{total}}} \quad (24)$$

Para determinar la masa molecular media de los gases contenidos en el VC_u se sigue la siguiente metodología:

Designando cx al número de átomo de carbono presente en un molécula de combustible, la cantidad de moles de combustible por mol de O_2 del aire sería $\frac{\varepsilon\phi}{cx}$.

Como siempre hay una fracción de gases quemados presentes en la mezcla fresca proveniente de EGR (*exhaust gas recycled*) o de gases residuales del ciclo anterior, hay que considerar esa fracción en la composición de los gases no quemados para la completa identificación de las especies de VC_u . Siendo *resfrk* esa fracción (en base molar) de gases quemados residuales presentes en la mezcla no quemada. YUN y MIRSKY [6] ofrece una forma práctica de estimar esta fracción molar de gases residuales a partir de la curva de presión medida en el interior de la cámara y de los instantes de apertura y cierre de la válvula de escape, considerando una expansión politrópica. La fracción de gases residuales *resfrk* puede ser calculada por la expresión:

$$resfrk = \frac{V_{evc}}{V_{evo}} \left(\frac{p_{evc}}{p_{evo}} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (25)$$

Donde V_{evc} y V_{evo} designan los volúmenes de la cámara en los instantes de cierre y apertura de la válvula de escape, así como p_{evc} y p_{evo} los valores de presión correspondientes, y n el exponente politrópico. Entonces la composición de los gases no quemados a temperaturas menores de 1740 K, son mostrados en la Tabla 2. La masa molecular media de los gases contenidos en el VC_u puede ser determinada por la siguiente ecuación:

$$MW_u = \frac{\varepsilon\phi(12 + y \cdot 1 + z \cdot 16) + (32 + \psi \cdot 28)}{n_{u_{total}}} \quad (26)$$

Siendo $n_{u_{total}}$ el número total de moles presentes en CV_u por mol de O_2 (contando con los gases residuales) discriminados en la última línea de la tabla 2.

Tabla 2. Composición de los gases no quemados a temperaturas menores de 1740 K (Fuente [1])

Especies	n_i moles/mol de O_2 del aire	
	$\phi \leq 1$	$\phi > 1$
CO_2	$resfrk \cdot \phi \epsilon$	$resfrk \cdot (\phi \epsilon - c)$
H_2O	$resfrk \cdot 2\phi \cdot \left(1 - \epsilon + \frac{z\epsilon}{2}\right)$	$resfrk \cdot (2 \cdot (1 - \epsilon\phi) + z\epsilon\phi + c)$
CO	0	$resfrk \cdot c$
H_2	0	$resfrk \cdot (2 \cdot (\phi - 1) - c)$
O_2	$1 - resfrk \cdot \phi$	$(1 - resfrk)$
N_2	ψ	ψ
combustible	$(1 - resfek) \cdot \left(\frac{\phi \epsilon}{cx}\right)$	
Total: n_u	$\phi \cdot resfrk \left[1 + \epsilon \left(z - 1 - \frac{1}{cx}\right)\right] + \frac{\epsilon \phi}{cx} + 1 + \psi$	$\phi \cdot resfrk \left[1 + \epsilon \left(z - 1 - \frac{1}{cx}\right)\right] + \frac{\epsilon \phi}{cx} + 1 + \psi + resfrk(\phi - 1)$

A partir de las cantidades molares de cada especie química contenida en el VC_b o VC_u expresadas en las Tablas 1 y 2 respectivamente y del número total de moles presentes en cada uno de los VC, las fracciones molares X_i de cada sustancia se expresan por:

$$X_i = \frac{n_i}{n_{total}} \quad (27)$$

Las masas moleculares medias MW_u y MW_b , calculadas por las ecuaciones. 26 y 24 son expresadas en $gmol$. Conociendo la masa molecular media de los gases contenidos en los VC es posible que sus masas específicas sean determinadas a partir de sus temperaturas y presiones por las ecuaciones de estado para gases ideales:

$$\rho_u = \frac{p}{R_u \cdot T_u} = \frac{p \cdot MW_u}{\tilde{R} \cdot T_u} \quad (28)$$

$$\rho_b = \frac{p}{R_b \cdot T_b} = \frac{p \cdot MW_b}{\tilde{R} \cdot T_b} \quad (29)$$

Donde: $\tilde{R} = 83,145 \frac{bar \cdot cm^3}{gmol \cdot K}$.

2.2.- Propiedades termodinámicas de los gases de VC_b a temperaturas menores de 1000 K y de VC_u

Existe un modelo publicado [7] para determinar las propiedades termodinámicas de los gases de la combustión de hidrocarburos en motores, donde la

disociación química puede ser despreciada, esto es, para temperaturas menores de 1000 K. A continuación se

muestra el cálculo de la entalpía específica molar en función de la temperatura por este modelo:

$$\tilde{h}_i(T) = af_{i,1} \cdot t + \frac{af_{i,2} \cdot t^2}{2} + \frac{af_{i,3} \cdot t^3}{3} + \frac{af_{i,4} \cdot t^4}{4} - \frac{af_{i,5}}{t} + af_{i,6} \quad (30)$$

Donde $t = \frac{T(K)}{1000}$, y los coeficientes af_i son obtenidos por una curva ajustada de la tabla JANAF. La definición de calor específico a presión constante, es:

$$\tilde{C}_p = \left. \frac{\partial \tilde{h}}{\partial T} \right|_{p=cte} \quad (31)$$

Según VAI WYLEN [8], para un gas ideal la entalpía es función únicamente de la temperatura, entonces se tiene:

$$\tilde{C}_p = \frac{\partial \tilde{h}}{\partial T} \quad (32)$$

El calor específico molar a presión constante puede ser obtenido a partir de la derivada con relación a la temperatura de la ecuación. (30), resultando en:

$$\tilde{C}_{p,i}(T) = af_{i,1} + af_{i,2} \cdot t + af_{i,3} \cdot t^2 + af_{i,4} \cdot t^3 + \frac{af_{i,5}}{t^2} \quad (33)$$

Que ofrece el calor específico en $\frac{cal}{mol.K}$. Los coeficientes utilizados en la formula (33) son mostrados

en la tabla 3 donde los rangos de temperatura para los cuales los ajustes de los coeficientes fueron validados, son: $100K \leq T \leq 500K$ y $500K \leq T \leq 6000K$.

Tabla 3. Coeficientes para calcular la entalpía específica molar y el calor específico molar de los gases contenidos en los VC. [7]

Coeficientes para $100K \leq T \leq 500K$							
<i>i</i>	Especies	af_{i1}	af_{i2}	af_{i3}	af_{i4}	af_{i5}	af_{i6}
1	CO ₂	4,73730	16,6530	-11,2320	2,82800	0,0067670	-93,75793
2	H ₂ O	7,80970	-0,20235	3,41870	-1,17900	0,0014360	-57,08000
3	CO	6,97380	-0,82383	2,94200	-1,17620	0,0004132	-27,19600
4	H ₂	6,99190	0,16170	-0,21821	0,29682	-0,0162520	-0,118190
5	O ₂	6,29570	2,38840	-0,31479	-0,32674	0,0043590	0,103637
6	N ₂	7,09220	-1,29580	3,20690	-1,20220	-0,0003458	-0,013967
7	C ₈ H ₁₈	-0,55313	181,620	-97,7870	20,4020	-0,0309500	-60,51800
Coeficientes para $500K \leq T \leq 6000K$							
<i>i</i>	Especies	af_{i1}	af_{i2}	af_{i3}	af_{i4}	af_{i5}	af_{i6}
1	CO ₂	11,9400	2,08860	-0,470290	0,037363	-0,58945	-97,1418
2	H ₂ O	6,13910	4,60780	-0,935600	0,066695	0,03358	-56,6259
3	CO	7,09960	1,27600	-0,287750	0,022356	-0,15987	-27,7346
4	H ₂	5,55570	1,78720	-0,288130	0,019515	0,16118	0,76498
5	O ₂	7,86580	0,68837	-0,031944	-0,002687	-0,20139	-0,89346
6	N ₂	6,80780	1,45340	-0,328990	0,025610	-0,11895	-0,33184
7	C ₈ H ₁₈	0,55313	181,620	-97,78700	20,40200	-0,03095	-60,5180

La figura 1 muestra gráficamente las curvas de entalpía específica molar en función de la temperatura calculada a partir de los coeficientes de la Tabla 3. La figura. 2 muestra gráficamente las curvas de calor específico molar a presión constante en función de la temperatura calculada a partir de los coeficientes de la tabla 3.

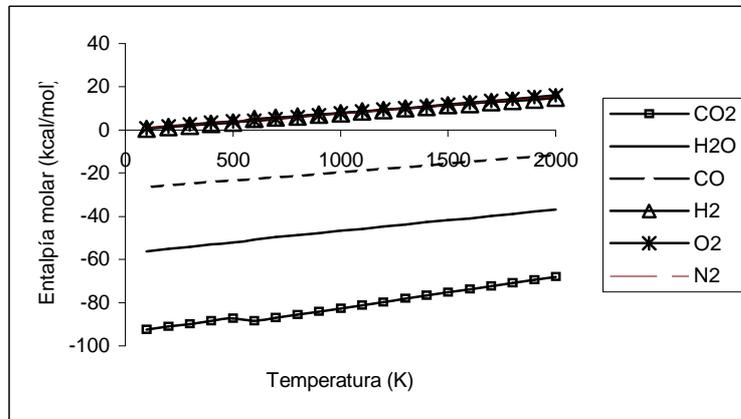


Figura 1. Curvas de entalpía molar

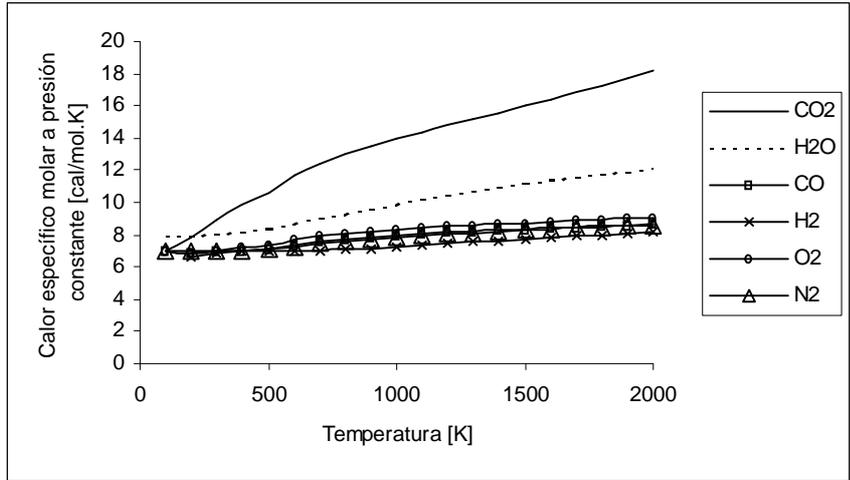


Figura 2. Curvas de calor específico molar en función de la temperatura

Las entalpías específicas, en base molar de los gases contenidos en los VC pueden ser calculadas a través de las medias ponderadas de las entalpías específicas molares de cada sustancia componente, utilizándose sus fracciones molares en cada VC, i designa cada uno de los componentes presentes en el VC_u y j los presentes en el VC_b :

$$\tilde{h}_u(T) = \sum_i X_{u,i} \cdot \tilde{h}_i(T) \quad (34)$$

$$\tilde{h}_b(T) = \sum_j X_{b,j} \cdot \tilde{h}_j(T) \quad (35)$$

Se considera que solamente en el VC_u existe combustible en forma de vapor, y no en el VC_b , por tanto se calcula también la entalpía específica molar de los combustibles. Para eso es utilizado la ec. (36) a partir de los valores de los coeficientes af_{ij} . Estos valores son mostrados en la tabla 4 para el etanol y la gasolina representada por C_8H_{18} .

$$\tilde{h}_i(T) = af_{i,1} \cdot t + \frac{af_{i,2} \cdot t^2}{2} + \frac{af_{i,3} \cdot t^3}{3} + \frac{af_{i,4} \cdot t^4}{4} - \frac{af_{i,5}}{t} + af_{i,6} + af_{i,8} \quad (36)$$

Tabla 4. Coeficientes para el cálculo de la entalpía y calor específico molar de los combustibles etanol y gasolina. (fuente : [5])

	$af_{i,1}$	$af_{i,2}$	$af_{i,3}$	$af_{i,4}$	$af_{i,5}$	$af_{i,6}$	$af_{i,8}$
C_2H_5OH	6,990	39,741	-11,926	0	0	-60,214	7,6135
C_8H_{18}	-0,55313	181,62	-97,787	20,402	-0,03095	-60,751	20,232

La figura 3 muestra las curvas de entalpía específica molar en función de la temperatura calculada a partir de los coeficientes de la tabla 4, con la formula (36). La figura 4 muestra gráficamente las curvas de calor

específico molar a presión constante en función de la temperatura calculada a partir de los coeficientes de la tabla 4, con la ecuación. (33).

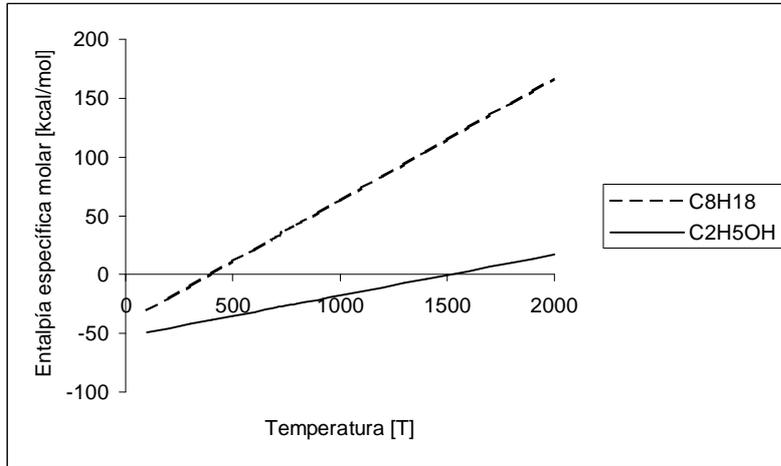


Figura 3. Curvas de entalpía específica molar en función de la temperatura para la gasolina y el etanol.

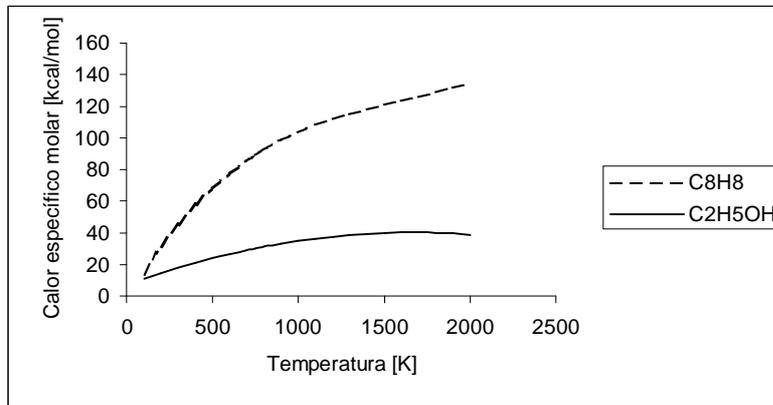
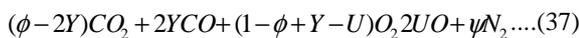
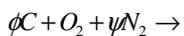


Figura 4. Curvas de calor específico molar a presión constante en función de la temperatura

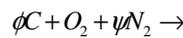
2.3- Cuantificación de especies químicas y propiedades termodinámicas de VC_b para temperaturas superior a 1000 K

Un modelo para determinar las propiedades termodinámicas de los gases de la combustión sujetos a la disociación química (a temperaturas superiores a 1000 K) es desarrollado por MARTIN [4], este trabajo presenta el desarrollo de relaciones aproximadas para las propiedades termodinámicas de los productos de combustión de hidrocarburos, para temperaturas superiores a 1000 K donde existe una disociación química considerable. Este estudio parte de un modelo simple de combustión de carbono con oxígeno del aire:

Para $\phi \leq 1$



para $\phi \geq 1$

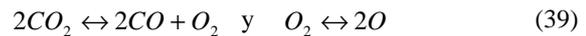


Donde:

Y: número extra de moléculas biatómicas debido a la disociación de las moléculas triatómicas

U: número extra de moléculas monoatómicas debido a la disociación de moléculas biatómicas.

Se utilizan las siguientes reacciones de disociación:



$$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}} = K_1(T) \quad (40)$$

$$\frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_o} = K_2(T) \quad (41)$$

Donde K_1 e K_2 son las respectivas constantes de equilibrio y P_i la presión parcial del componente i .

Mediante un procesamiento matemático se obtiene una expresión aproximada de U :

$$U = \frac{(1+\psi)(1-2X)}{4PK_1K_2X} \quad (42)$$

Donde X es una variable auxiliar. La magnitud Y puede ser obtenida por las expresiones aproximadas siguiente:

$$\frac{Y}{X} = \left[1 + \frac{2}{3}z + \frac{4}{3}(1-\phi) \right]^{-1/2} \quad \text{para } \phi \leq 1 \quad (43)$$

$$\frac{Y}{X} = \left[1 + \frac{2}{3}z + \frac{1}{3}z^2 - \frac{2}{3}(\phi-1) \right]^{-1} \quad \text{para } \phi > 1 \quad (44)$$

Donde:

$$z = \frac{|1-\phi|}{X} \quad (45)$$

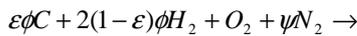
Con las cantidades Y y U se puede determinar la masa molecular media y la masa específica de los productos de la combustión.

Ese mismo modelo usado en la combustión de carbono es utilizado en la combustión de hidrocarburos. El autor admite que todas las reacciones de disociación que ocurren en la combustión de combustible C_xH_y puedan ser colocadas bajo la forma: $2M_3 \leftrightarrow 3M_2$ y $M_2 \leftrightarrow 2M_1$,

Donde M_3 , M_2 y M_1 representan todas las posibles moléculas triatómicas, biatómicas y monoatómicas respectivamente.

La reacción de la combustión puede ser escrita como:

Para $\phi \leq 1$



$$[(2-\varepsilon)\phi-2Y]M_3 + [1-\phi+3Y-U+\psi]M_2 + 2U \cdot M_1 \quad (46)$$

Para $\phi > 1$

$$[(2-\varepsilon)\phi-2Y]M_3 + [2 \cdot (\phi-1) + 3Y - U + \psi]M_2 + 2U \cdot M_1 \quad (47)$$

Donde ε es definido como $\varepsilon = \frac{4\delta}{1+4\delta}$, δ : relación entre número de átomos de C y de H (C/H) del combustible, Y : número extra de moléculas debido a la disociación de moléculas triatómicas (M_3) en biatómicas (M_2), U : número extra de moléculas debido a la disociación de moléculas biatómicas (M_2) en monoatómicas (M_1).

Un análisis de las anteriores relaciones permite obtener una expresión aproximada de U

$$U = \frac{(2-\varepsilon+\psi)(\varepsilon-2X)}{4PK_1K_2X} \quad (48)$$

Con las constantes de equilibrio (ajustadas a partir de datos experimentales) dados respectivamente por:

$$K_1(T) = 5,819 \cdot 10^{-6} \exp\left(0,9674\varepsilon + \frac{35810}{T}\right) \quad (49)$$

$$K_2(T) = 2,961 \cdot 10^{-5} \exp\left(0,9674\varepsilon + \frac{35810}{T}\right) \quad (50)$$

Con T dado en Kelvin y P en atmósferas.

La magnitud Y puede ser obtenida por las expresiones aproximadas siguientes.

$$\frac{Y}{X} = \left[1 + \frac{2}{3}z + \frac{4}{3}(1-\phi) \right]^{-1/2} \quad \text{para } \phi \leq 1 \quad (51)$$

$$\frac{Y}{X} = \left[1 + \frac{2}{3}z + \frac{1}{3}z^2 - \frac{2}{3}(\phi-1) \right]^{-1} \quad \text{para } \phi > 1. \quad (52)$$

Con las siguientes variables auxiliares:

$$X = \frac{A \cdot \varepsilon(3C_5 + AC_6)}{3(1+2A)C_5 + 2C_6A^2} \quad (53)$$

$$A = \left(\frac{C_5}{4PK_1^2\varepsilon} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (54)$$

$$C_5 = 2 - \varepsilon + \psi \quad (55)$$

$$C_6 = \varepsilon + 2C_5 \quad (56)$$

Admitiendo que la entalpía específica de los productos de la combustión sea compuesta por la entalpía de formación de los componentes incrementados de los términos debidos a los grados de libertad de las moléculas (traslación, vibración y rotación), se llega a la siguiente ecuación:

$$h(P,T) = \frac{R}{2m_{cp}} (C_1 T + C_2 \bar{T}_v + \bar{h}_f) \quad (57)$$

Donde: m_{cp} es la masa de los productos de la combustión por mol de O_2 del aire, $\frac{R \cdot \bar{h}_f}{2m_{cp}}$ representa la entalpía específica media de formación de m_{cp} , $\frac{R \cdot C_1 \cdot T}{2m_{cp}}$ es el término asociado a los grados de libertad de traslación y rotación de las moléculas, $\frac{R \cdot C_2 \cdot \bar{T}_v}{2m_{cp}}$ es el término asociado al grado de libertad de vibración y R es la constante universal de los gases ideales.

Las constantes C_1 y C_2 son expresadas por:

para $\phi \leq 1$

$$C_1 = 7 + (9 - 8\varepsilon)\phi + 7\psi + 5Y + 3U \quad (58)$$

para $\phi > 1$

$$C_1 = 2 + 2(7 - 4\varepsilon)\phi + 7\psi + 5Y + 3U \quad (59)$$

$$C_2 = 2(1 + (5 - 3\varepsilon)\phi + \psi - 3Y - U) \quad \text{para } \phi \leq 1 \quad (60)$$

$$C_2 = 2(4 + (2 - 3\varepsilon)\phi + \psi - 3Y - U) \quad \text{para } \phi > 1 \quad (61)$$

El valor de m_{cp} es dado por:

$$m_{cp} = (8\varepsilon + 4)\phi + 32 + 28\psi \quad (62)$$

Por consiguiente, la masa molecular media de los productos de la combustión se toma:

para $\phi \leq 1$

$$M = m_{cp} (1 + (1 - \varepsilon)\phi + \psi + Y + U) \quad g/mol \quad (63)$$

para $\phi > 1$

$$M = m_{cp} ((2 - \varepsilon)\phi + \psi + Y + U) \quad g/mol \quad (64)$$

La masa específica de los productos de la combustión es entonces calculada por la ley del gas perfecto. El término \bar{T}_v está asociado a una temperatura T_v ,

característica ajustada que refleja la energía asociada a la vibración molecular. T_v es un valor también dependiente de la composición del combustible y es dada, en grados Kelvin por:

$$T_v = \frac{3256 - 2400\varepsilon + 300\psi}{1 - 0,5\varepsilon + 0,09\psi} \quad (65)$$

y \bar{T}_v es el resultado de:

$$\bar{T}_v = \frac{T_v}{\exp(T_v/T) - 1} \quad (66)$$

El término relativo a la entalpía de formación $h(P,T)$ es calculado, dependiendo de la relación de equivalencia, por:

para $\phi \leq 1$

$$\bar{h}_f = C_3 Y + C_4 U + (20372\varepsilon - 114942)\phi \quad (67)$$

Para $\phi > 1$

$$\bar{h}_f = C_3 Y + C_4 U + 134390 - 6500 \left(\frac{\phi - 1}{\varepsilon} \right) + (20372\varepsilon - 194482)\phi \quad (68)$$

Donde fueron mantenidas las convenciones de referencia de O_2 , N_2 , H_2 y C como grafito sólido con entalpía nula a 0 K. Las constantes C_3 y C_4 son:

$$C_3 = 10^3 (121,5 + 29,59\varepsilon) \quad (69)$$

$$C_4 = 117,5 \cdot 10^3 \quad (70)$$

El cálculo de la masa molecular media de los productos MW_b en gmol es calculada por las ecs. (63) y (64) para temperaturas que superan los 1000 K. La masa específica de los productos de la combustión es entonces calculada por la ley de gases ideales:

$$\rho = \frac{M \cdot p}{\tilde{R} \cdot T} \quad (71)$$

Donde será utilizada la constante universal de los gases en base molar, $\tilde{R} = 83,145 \frac{bar \cdot cm^3}{gmol \cdot K}$.

3. Conclusiones.

- Una vez formuladas las expresiones que ofrecen las entalpías y la masa específica de los productos de la combustión (ecuaciones. (57) y (71) sus derivadas con relación a la temperatura y presión,

$\frac{\partial h_b}{\partial T_b}, \frac{\partial h_b}{\partial p}, \frac{\partial \rho_b}{\partial T_b}, \frac{\partial \rho_b}{\partial p}$ pueden ser obtenidas

directamente por la aplicación de la regla de la cadena.

- Todos los valores a ser sustituidos en las ecuaciones de la derivada de la temperatura, dependen de resultados obtenidos con el motor en ensayos y conociendo la composición química del combustible.
- La gasolina está formada por una mezcla de hidrocarburos que van desde C_6H_{14} hasta $C_{11}H_{24}$, utilizar C_8H_{18} o C_9H_{20} es una hipótesis aceptada con un mínimo de error. Este modelo fue aplicado en calcular las temperaturas en la cámara de combustión de un MCI para tres relaciones de combustión diferentes usando cuatro combustibles diferentes: etanol hidratado y tres mezclas gasolina etanol. Fue de gran utilidad la obtención de esas temperaturas para entender el comportamiento de las emisiones de CO , CO_2 , THC y sobre todo NO_x .
- Este trabajo responde a un proyecto financiado por la FAPESP y CNPq-PICDT.

4. Bibliografía.

1. CLAYTON, B. Z. *Análise da combustão em motores baseada na medição de pressão*. Disertación (Maestría) Escuela Politécnica de la Universidad de São Paulo. 1999.
2. F. SOTO PAU. y col. *Cálculo de la temperatura en el interior de la cámara de combustión en motores de combustión interna*. Revista Ingeniería Mecánica. Vol 5, N2, Mayo-Agosto ISPJAE. 2002.
3. WOSCHNI G. *A Universally Applicable Equation for the Instantaneous Heat Transfer Coefficient in the Internal Combustion Engine*. Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg AG. 1967.
4. MARTIN, M. K.; HEYWOOD, J. B.. *Approximate Relationships for the Thermodynamic Properties of Hydrocarbon-Air Combustion Products*. Combustion Science and Technology. Vol. 15, pp. 1-10. 1977.
5. HEYWOOD, J. B. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill. 1988.
6. YUN, H. J; MIRSKY, W. *Schlieren Streak Measurements of Instantaneous Gas Velocities from a Spark Ignition Engine*. SAE paper # 741015. 1974.
7. HIRES, S. D; EKCHIAN A.; HEYWOOD, J. B.; TABACZYNSKI, R. J; WALL, J. C. *Performance and NO_x Emissions Modeling of a Jet Ignition Prechamber Stratified Charge Engine*. SAE paper # 760161. 1976.
8. VAN WYLEN, G. J.; SONNTAG, R. E.. *Fundamento de Termodinâmica Clásica*. Traducción de la 2ª edición americana Editora Edgard Blücher. 1976.

Chemical species quantification and thermodynamic properties of gases for temperature calculation inside combustion chamber in internal combustion engines.

Abstract:

The method presented allows the calculations and analysis of results for performance comparison of an internal combustion engine (MCI) using ethanol, gasoline and mixtures of both fuels. It became necessary to calculate the reining temperature inside the combustion chamber for each test, with the goal of understanding the behavior of generation of CO , CO_2 , NO_x , THC and emission of O_2 in the exhaust. There are several authors that offer equations for calculation of the temperature inside the chamber for each of crankshaft degree, but the use of these equations starting from real values measured in dynamometric tester becomes quite complicated. The model used allows to calculate the temperature starting from magnitude obtained in rehearsals of engines, keeping in mind the phenomenon of dissociation of molecules when they undergo high temperatures (more than 1000 °K). We are in presence of an application of a phenomenistic model that consists in the union of several sub models created by different authors in order to arrive to temperatures values inside the combustion chamber in the most realistic possible way.

Key words: Combustion chamber, molecular dissociation, ethanol, gasoline.