

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Jean Lucca Souza Fagundes

**AVALIAÇÃO ENERGÉTICA DO USO DE ÁLCOOIS
COMBUSTÍVEIS EM MOTORES DE COMBUSTÃO
INTERNA**

Santa Maria, RS

2016

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Fagundez, Jean Lucca Souza
AVALIAÇÃO ENERGÉTICA DO USO DE ÁLCOOIS COMBUSTÍVEIS EM
MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA / Jean Lucca Souza
Fagundez.-2016.
168 p.; 30cm

Orientadora: Nina Paula Gonçalves Salau
Coorientador: Mario Eduardo Santos Martins
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Processos, RS, 2016

1. Álcoois Combustíveis 2. Simulação de Processos 3.
Otimização Energética 4. Motor Ciclo Otto 5. Destilação I.
Salau, Nina Paula Gonçalves II. Martins, Mario Eduardo
Santos III. Título.

AVALIAÇÃO ENERGÉTICA DO USO DE ÁLCOOIS COMBUSTÍVEIS EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA

por

Jean Lucca Souza Fagundez

Engenheiro Químico

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria, como parte
dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Mestre em Engenharia Química

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e
Ambientais

Linha de Pesquisa: Controle Ambiental e Otimização Energética

Orientadora: Prof. Dr^a. Nina Paula Gonçalves Salau

Coorientador: Prof. Dr. Mario Eduardo Santos Martins

Santa Maria, 29 de Março de 2016

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

A comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de
Mestrado

**AVALIAÇÃO ENERGÉTICA DO USO DE ÁLCOOIS
COMBUSTÍVEIS EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA**

elaborada por

Jean Lucca Souza Fagundez

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Nina Paula Gonçalves Salau, Dr^a. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)

Mario Eduardo Santos Martins, Dr. (UFSM)
(Coorientador)

Francisco José de Souza, Dr. (UFU)

Carlos Eduardo Gux Falcão, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 29 de Março de 2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, pelo constante apoio recebido em todas as decisões que tomei, pessoais e profissionais, ao longo do período de desenvolvimento deste trabalho. Não poderia ter havido uma base mais sólida do que a que vocês me proporcionaram, mãe, pai e mana.

Agradeço à minha orientadora, professora Nina Paula Gonçalves Salau, por ter me dado a oportunidade de desenvolver esse trabalho, em uma área a qual tenho muita afinidade e prazer em trabalhar. Foi de imensa contribuição o direcionamento que destes a essa pesquisa e teu constante suporte ao longo do caminho. Acredito que conseguimos chegar a resultados satisfatórios e que têm muito a contribuir com futuras pesquisas relacionadas aos álcoois combustíveis.

Agradeço ao meu coorientador, professor Mario Eduardo Santos Martins, aos colegas engenheiros Rafael Lago Sari e Thompson Diordinis Metzka Lanza Nova e ao futuro engenheiro Diego Golke, bem como aos demais integrantes do GPMOT, pelos conhecimentos compartilhados na área de motores de combustão interna e biocombustíveis. Não teria sido possível desenvolver este trabalho sem o comprometimento e disponibilidade de todos vocês.

Agradeço aos meus colegas de PPGEQ pelo excelente ambiente de amizade e colaboração, que tornou os dias de trabalho mais leves e descontraídos. Em especial, agradeço aos colegas engenheiros André Vicente Malheiros da Silveira (dá-lhe Grêmio, esse ano vai!) e Ederson Rossi Abaide, pela grande parceria desde a época de graduação.

Por fim, mas não menos importante, agradeço aos colegas engenheiros Augusto Cesar da Costa e Weslei Monteiro Ambrós, com os quais iniciei as pesquisas relacionadas aos motores e as simulações, no já longínquo ano de 2011. Nossa determinação em obter resultados, mesmo com uma disponibilidade de equipamentos e laboratórios inferior à atual, serviu como estímulo para a realização deste trabalho.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Universidade Federal de Santa Maria

AVALIAÇÃO ENERGÉTICA DO USO DE ÁLCOOIS COMBUSTÍVEIS EM MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA

AUTOR: JEAN LUCCA SOUZA FAGUNDEZ
ORIENTADOR: NINA PAULA GONÇALVES SALAU
Santa Maria, 29 de Março de 2016.

O presente trabalho investiga o uso de um modelo computacional de duas zonas para simular o funcionamento de um motor de combustão interna com ignição por centelha abastecido com álcoois combustíveis e gasolina. Para o ajuste do modelo fez-se uso de técnica de estimação de parâmetros e determinação da correlação de transferência de calor capaz de melhor se ajustar aos combustíveis e ao motor testados. Os combustíveis utilizados foram: etanol hidratado, etanol super-hidratado (de 10% a 40% de água, em volume), n-butanol, misturas de n-butanol e etanol e gasolina e etanol. Além dos testes experimentais com motor, testes de bancada com uma coluna de destilação recheada em regime descontínuo foram realizados a fim de determinar a eficiência energética do processo de produção e queima de etanol hidratado e super-hidratado. Os resultados obtidos mostraram que o modelo de duas zonas é capaz de prever de maneira satisfatória o comportamento de todos os combustíveis testados, com determinação precisa de parâmetros de desempenho do motor. Em termos de eficiência energética, o etanol super-hidratado tem vantagem em relação ao etanol hidratado combustível, em especial quando com 30% de água em volume, onde a eficiência energética é máxima, considerados os processos de destilação e queima no motor. O n-butanol combustível usado mostrou-se capaz de substituir eficientemente tanto o etanol hidratado como a gasolina brasileira, levando o motor a ter boa performance nas condições operacionais testadas e aparecendo, dessa forma, como interessante alternativa de combustível renovável a ser inserida na matriz energética brasileira.

Palavras-chave: álcoois combustíveis, modelo de duas zonas, motor de ignição por centelha, etanol super-hidratado, n-butanol.

ABSTRACT

Master Thesis
Postgraduate Program in Chemical Engineering
Universidade Federal de Santa Maria

HEAT TRANSFER EVALUATION OF INTERNAL COMBUSTION ENGINES OPERATING WITH BIOFUELS

AUTHOR: JEAN LUCCA SOUZA FAGUNDEZ
ADVISOR: NINA PAULA GONÇALVES SALAU
Santa Maria, March 29, 2016.

The present work studies the use of a two-zone computer model to simulate the operation of an internal combustion engine with spark ignition fueled with alcohol fuels and gasohol. To fit the model to the experimental data, a parameter estimation technique was used and the heat transfer correlation that could better fit the tested fuels and engine was determined. The tested fuels were: hydrous ethanol, wet ethanol (from 10% to 40% of water, by volume), n-butanol, n-butanol/ethanol blend and gasohol. In addition to the experimental tests with the engine, tests with a packed distillation column under batch process were made in order to determine the energy efficiency involved between production and use as a fuel for hydrous ethanol and wet ethanol fuels. The results showed that the two-zone model was able to predict satisfactorily the behavior of all tested fuels, accurately obtaining the engine performance parameters. In terms of energy efficiency, wet ethanol fuels have advantage over hydrous ethanol fuel, especially in the case of 30% of water by volume, where energy efficiency reaches its maximum value, considering the distillation and engine combustion processes. The n-butanol fuel was capable of act as a surrogate for both hydrous ethanol and gasohol with efficiency, leading the engine to have good performance in the tested operational conditions and appearing, due to this, as an interesting alternative of renewable fuel to be inserted in the Brazilian energy matrix.

Keywords: alcohol fuels, two-zone model, spark ignition engine, wet ethanol, n-butanol.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Produção de etanol no Brasil nos últimos anos | 34 |
| Figura 2 - Vendas de etanol anidro e hidratado..... | 37 |
| Figura 3 - Energia gasta na destilação em relação ao PCI do etanol..... | 38 |
| Figura 4 - Efeito da fração de água no poder calorífico do etanol | 39 |
| Figura 5 - Variação da temperatura de chama adiabática com a razão de equivalência | 40 |
| Figura 6 - Parâmetros de desempenho para diferentes tipos de combustíveis | 41 |
| Figura 7 - Parâmetros de desempenho experimentais e simulados para etanol combustível com diferentes porcentagens de hidratação..... | 42 |
| Figura 8 - Os quatro diferentes isômeros de butanol segundo a estrutura de Kekulé | 43 |
| Figura 9 - Estrutura básica mostrando pistão, biela e virabrequim | 48 |
| Figura 10 - Diferentes etapas de um motor de quatro tempos..... | 48 |
| Figura 11 - Pressão, volume e fração de massa queimada do combustível no cilindro durante o processo de combustão..... | 50 |
| Figura 12 - Sistema de ignição de um motor com ignição por centelha | 51 |
| Figura 13 - Processo de borbulhamento e movimentação de líquido e gás de um prato | 53 |
| Figura 14 - Representação de uma coluna de destilação descontínua..... | 54 |
| Figura 15 - Diagrama x-y para a mistura etanol-água..... | 55 |
| Figura 16 - Relação entre experimento real e experimento virtual | 57 |
| Figura 17 - Diagrama experimental de PxV obtido por Otto em seus experimentos com motores em 18/05/1876..... | 58 |
| Figura 18 - Representação de um modelo de duas zonas | 60 |
| Figura 19 - Custo computacional de cada tipo de modelo de simulação para motores de combustão interna | 61 |
| Figura 20 - Esquema de um estágio de equilíbrio em um modelo de simulação de destilação..... | 63 |

CAPÍTULO 3

| | |
|--|----|
| Figure 1 - Heat flux measured inside a SI engine cylinder in different operating conditions | 81 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| Figure 2 - Simulation results obtained for the HEF blend. (a) Pressure trends and experimental data; (b) Heat flux simulated..... | 89 |
| Figure 3 - Simulation results obtained for the E90W10 blend. (a) Pressure trends and experimental data; (b) Heat flux simulated..... | 90 |
| Figure 4 - Simulation results obtained for the E80W20 blend. (a) Pressure trends and experimental data; (b) Heat flux simulated..... | 91 |
| Figure 5 - Simulation results obtained for the E70W30 blend. (a) Pressure trends and experimental data; (b) Heat flux simulated..... | 92 |
| Figure 6 - Simulation results obtained for the E60W40 blend. (a) Pressure trends and experimental data; (b) Heat flux simulated..... | 93 |

CAPÍTULO 4

| | |
|--|-----|
| Figure 1 - Energy used in each stage of the hydrous ethanol production from sugarcane | 101 |
| Figure 2 - Batch distillation column schematics | 105 |
| Figure 3 - Sequence of events during a four-stroke SI engine combustion cycle | 107 |
| Figure 4 - (a) Distillation module overview; (b) Fractionation module with Raschig rings; (c) Electric panel with power controller, temperature indicators and timer | 109 |
| Figure 5 - Anton Paar DMA 4500M | 110 |
| Figure 6 - Simplified diagram of the experimental setup and the data acquisition equipment..... | 114 |
| Figure 7 - HEF batch distillation samples taken at Condenser and Reboiler modules | 115 |
| Figure 8 - E90W10 batch distillation samples taken at Condenser and Reboiler modules | 116 |
| Figure 9 - E80W20 batch distillation samples taken at Condenser and Reboiler modules | 117 |
| Figure 10 - E70W30 batch distillation samples taken at Condenser and Reboiler modules | 118 |
| Figure 11 - E60W40 batch distillation samples taken at Condenser and Reboiler modules | 119 |
| Figure 12 - Fuel blends <i>Ev</i> comparison | 121 |

| | |
|--|-----|
| Figure 13 - SI engine in-cylinder pressure for the five fuel blends..... | 122 |
| Figure 14 - Net energy factor | 124 |

CAPÍTULO 5

| | |
|--|-----|
| Figure 1 - B100 and HEF comparison at (a) 1600 rpm, (b) 1800 rpm and (c) 2000 rpm | 147 |
| Figure 2 - Simulation results comparison for B100 and HEF at 1600 rpm, 1800 rpm and 2000 rpm | 148 |
| Figure 3 - B73E27 and G73E27 comparison at (a) 1600 rpm, (b) 1800 rpm and (c) 2000 rpm | 150 |
| Figure 4 - Simulation results comparison for B73E27 and G73E27 at 1600 rpm, 1800 rpm and 2000 rpm | 151 |

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Propriedades do Etanol Anidro | 35 |
| Tabela 2 – Propriedades do n-Butanol | 44 |
| Tabela 3 – Comparação entre n-Butanol, Etanol e Gasolina..... | 45 |

CAPÍTULO 3

| | |
|---|----|
| Table 1 - Test engine information | 84 |
| Table 2 - Operational conditions | 85 |
| Table 3 - Wiebe equation calibrated parameters | 87 |
| Table 4 - Heat transfer correlations original parameters | 87 |
| Table 5 - Heat transfer correlations calibrated parameters..... | 88 |

CAPÍTULO 4

| | |
|--|-----|
| Table 1 - Batch distillation module experimental setup..... | 111 |
| Table 2 - Test engine information | 112 |
| Table 3 - Distillation results for the five ethanol distillate types | 119 |
| Table 4 - SI engine operational conditions..... | 122 |
| Table 5 - Fuel blends LHV and SI engine efficiency parameters | 123 |

CAPÍTULO 5

| | |
|---|-----|
| Table 1 - Pure n-butanol, hydrous ethanol and gasohol properties | 131 |
| Table 2 - Estimated parameters for n-butanol, ethanol and gasohol | 141 |
| Table 3 - Test engine information | 142 |
| Table 4 - SI engine operational conditions..... | 144 |
| Table 5 – Computer specifications | 144 |
| Table 6 – Wiebe equation calibrated parameters..... | 146 |

| | |
|---|-----|
| Table 7 – Simulated and experimental indicated efficiency parameters for B100 and HEF with the relative errors | 149 |
| Table 7 – Simulated and experimental indicated efficiency parameters for B73E27 and G73E27 with the relative errors | 152 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---|--|
| ABE | Processo acetona-butanol-etanol, empregado para a obtenção de butanol |
| AFR | <i>Air-fuel ratio</i> , a razão ar-combustível, em geral estequiométrica |
| ANP | Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| BDF | <i>Backward Differentiation Formula</i> , um método aplicado na resolução de equações algébrico diferenciais |
| BMEP | <i>Break Mean Effective Pressure</i> , um dos parâmetros de eficiência estudados em um motor de combustão interna |
| B100 | Sigla para o combustível n-butanol puro |
| B73E27 | Sigla para o combustível com 73% de n-butanol e 27% de etanol (v/v %) |
| CAD | <i>Crank angle degree</i> , termo em inglês que se refere ao ângulo do virabrequim do motor |
| CFD | Computer Fluid Dynamics: Fluidodinâmica Computacional |
| CI | <i>Compression-Ignition</i> , nome em inglês dado ao motor com ignição por compressão |
| CO | Representação química da molécula de monóxido de carbono |
| CO ₂ | Representação química da molécula de dióxido de carbono |
| C ₂ H ₅ OH | Representação química da molécula de etanol |
| C ₄ H ₉ OH | Representação química da molécula de butanol |
| C ₆ H ₁₂ O ₆ | Representação química da molécula de glicose |
| DASSL | Rotina baseada no método <i>backward differentiation formula</i> para resolução de equações algébrico diferenciais |
| EAD | Equações Algébrico Diferenciais |
| ECU | <i>Electronic Control Unit</i> , unidade eletrônica de controle do motor |
| ER | <i>Energy Ratio</i> , razão entre o poder calorífico inferior e o parâmetro <i>net renewable energy value</i> |
| EVC | <i>Exhaust Valve Close</i> , comando de válvula para o fechamento das válvulas de exaustão |
| EVO | <i>Exhaust Valve Open</i> , comando de válvula para a abertura das válvulas de exaustão |
| E90W10 | Mistura de etanol super-hidratado com concentração volumétrica de 90% de etanol e 10% de água |

| | |
|-------------------|--|
| E80W20 | Mistura de etanol super-hidratado com concentração volumétrica de 80% de etanol e 20% de água |
| E70W30 | Mistura de etanol super-hidratado com concentração volumétrica de 70% de etanol e 30% de água |
| E60W40 | Mistura de etanol super-hidratado com concentração volumétrica |
| FARG | Fuel-air residual gases: rotina para determinar o estado inicial da mistura entre ar, combustível e gases residuais |
| <i>Flex</i> | Termo utilizado para designar motores de veículos brasileiros flexíveis ao uso tanto de gasolina como de etanol |
| GaPO ₄ | Representação química da molécula de ortofosfato de gálio |
| GPMOT | Grupo de Pesquisa em Motores, Combustíveis e Emissões |
| G73E27 | Sigla para o combustível com 73% de gasolina e 27% de etanol (v/v %) |
| HCCI | <i>Homogeneous Charge Compression Ignition</i> , um tipo de motor que combina a carga homogênea dos motores de ignição por centelha com a ignição por compressão característica dos motores ciclo Diesel |
| HEF | <i>Hydrous Ethanol Fuel</i> , o etanol hidratado combustível vendido nos postos de combustíveis brasileiros, com 5% de água em volume |
| H ₂ | Representação química da molécula de hidrogênio |
| H ₂ O | Representação química da molécula de água |
| IMEP | <i>Indicated Mean Effective Pressure</i> , um dos parâmetros de eficiência estudados em um motor de combustão interna |
| IVC | <i>Inlet Valve Close</i> , comando de válvula para o fechamento das válvulas de admissão |
| IVO | <i>Inlet Valve Open</i> , comando de válvula para a abertura das válvulas de admissão |
| JANAF | Tabelas que compilam dados termodinâmicos para diversos compostos e elementos, publicadas pela National Bureau of Standards (Secretaria Nacional de Padrões) |
| LHV | <i>Lower Heating Value</i> , termo em inglês para poder calorífico inferior |
| LHV _O | Diferenciação feita ao poder calorífico inferior observado para o combustível conforme sua utilização no motor de ignição por centelha |
| LHV _T | Diferenciação feita ao poder calorífico teórico do combustível |
| MBT | Maximum Brake torque: torque de frenagem máximo |

| | |
|-----------------|---|
| NEV | <i>Net Energy Value</i> , diferença entre o poder calorífico inferior do combustível produzido e a energia total, renovável ou não, utilizada em sua produção |
| NO _x | Representação química do radical nítróxido |
| NREV | <i>Net Renewable Energy Value</i> , diferença entre o poder calorífico inferior do combustível e a energia fóssil utilizada em sua produção |
| N ₂ | Representação química da molécula de nitrogênio |
| OH | Representação química do radical hidroxila |
| O ₂ | Representação química da molécula de oxigênio |
| PCI | Poder calorífico inferior |
| PFI | <i>Port Fuel Injection</i> , nome em inglês dado ao sistema de injeção eletrônico de combustível |
| PMI | Ponto morto inferior |
| PMS | Ponto morto superior |
| RON | <i>Research Octane Number</i> , número de octanas no combustível |
| SI | <i>Spark-Ignition</i> , nome em inglês dado ao motor com ignição por centelha |
| TCA | Temperatura de chama adiabática |
| TP | <i>Throttle Position</i> , refere-se à posição de abertura de uma válvula que controla a entrada de ar no motor e, indiretamente, a proporção da mistura ar-combustível |
| UFMS | Universidade Federal de Santa Maria |
| °ATDC | <i>Degree After Top Dead Center</i> , graus do virabrequim posterior ao ponto-morto superior |
| °BTDC | <i>Degree Before Top Dead Center</i> , graus do virabrequim anteriores ao ponto-morto superior |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|--------------|--|
| a | coeficiente da equação de Wiebe (adimensional) |
| A | área interna do cilindro (m^2) |
| b | coeficiente da equação de Wiebe (adimensional) |
| B | diâmetro do cilindro (m) |
| C_{blowby} | constante de <i>blowby</i> do pistão (adimensional) |
| C_p | calor específico a pressão constante (J/g.K) |
| C_{pb} | calor específico na zona queimada a pressão constante (J/g.K) |
| c_{pi} | calor específico do componente i (J/g.K) |
| C_{pu} | calor específico na zona não-queimada a pressão constante (J/g.K) |
| C_1 | constante da correlação de Annand, Hohenberg, Sitkei ou Woschni (adimensional) |
| C_2 | constante da correlação Hohenberg ou Woschni (adimensional) |
| C_3 | constante da correlação de Woschni (m/s.K) |
| E_v | <i>energy value</i> , parâmetro usado para contabilizar o gasto em MJ para produção de 1 kg de destilado (MJ/kg) |
| F_{obj} | função objetivo a ser minimizada na estimação de parâmetros |
| h | entalpia específica (J/g) |
| \dot{h} | taxa de variação de entalpia (J/g.s) |
| h_b | entalpia da massa perdida por <i>blowby</i> (J/g) |
| h_c | coeficiente de troca térmica ($W/m^2.K$) |
| h_{cb} | coeficiente de troca térmica na zona queimada ($W/m^2.K$) |
| h_{cu} | coeficiente de troca térmica na zona não-queimada ($W/m^2.K$) |
| h_i | entalpia específica do componente i (J/g) |
| h_l | entalpia da massa total perdida no cilindro (J/g) |
| k_g | constante de condutividade térmica do material ($W/m.K$) |
| l | comprimento da biela (m) |
| L | líquido descendente nos pratos da coluna da destilação (kmol) |
| m | massa no cilindro (g) |
| \dot{m}_b | massa perdida por <i>blowby</i> (g/s) |
| \dot{m}_f | vazão de massa no cilindro (g/h) |
| \dot{m}_l | massa total perdida no cilindro (g/s) |

| | |
|-------------|--|
| m_I | massa inicial no cilindro (g) |
| N | velocidade do motor (rpm ou rps) |
| n_R | número de revoluções por fase do motor (adimensional) |
| n_t | eficiência de conversão indicada (adimensional) |
| P | pressão no interior do cilindro (bar) |
| P_{exp} | pressão experimental do motor (bar) |
| P_M | potência da manta de aquecimento do módulo experimental de destilação (kW) |
| P_{mod} | pressão simulada obtida pelo modelo de duas zonas (bar) |
| P_{mot} | pressão <i>motored</i> , quando não há combustão (bar) |
| P_t | potência indicada do motor (kW) |
| P_I | pressão inicial no sistema (bar) |
| Q | calor transferido no sistema (J) |
| Re | número de Reynolds (adimensional) |
| \dot{q}_b | fluxo de calor transferido na zona queimada (J/m ² .s) |
| \dot{q}_u | fluxo de calor transferido na zona não-queimada (J/m ² .s) |
| \dot{Q}_b | taxa de calor transferido na zona queimada (J/s) |
| \dot{Q}_u | taxa de calor transferido na zona não-queimada (J/s) |
| Q_{LHV} | poder calorífico inferior (MJ/kg) |
| r | razão de compressão |
| S | entropia (J) |
| s^0 | entropia específica (J/g) |
| s_u | entropia específica da zona não-queimada (J/g) |
| sfc | consumo específico de combustível (g/kWh) |
| s_i | entropia específica do componente i (J/g) |
| S_t | curso do pistão (m) |
| t | tempo (s) |
| T | temperatura no interior do cilindro (K) |
| T_b | temperatura na zona queimada (K) |
| T_u | temperatura na zona não-queimada (K) |
| T_w | temperatura na parede do cilindro (K) |
| T_I | temperatura inicial no sistema (K) |
| u | energia interna específica (J/g) |

| | |
|-----------------|---|
| U | energia interna global (J) |
| u_b | energia interna específica da área queimada (J/g) |
| u_u | energia interna específica da área não-queimada (J/g) |
| v | volume específico (m^3/g) |
| V | vapor ascendente nos pratos da coluna de destilação (kmol) |
| v_b | volume específico da zona queimada (m^3/g) |
| V_{BDC} | volume do cilindro no ponto-morto inferior (m^3) |
| V_c | volume do cilindro (m^3) |
| v_d | volume destilado (l) |
| V_d | volume deslocado pelo pistão (m^3) |
| v_E | volume de etanol (l) |
| V_{TDC} | volume do cilindro no ponto-morto superior (m^3) |
| v_{mp} | velocidade média do pistão (m/s) |
| v_u | volume específico da zona não-queimada (m^3/g) |
| v_W | volume de água (l) |
| v_I | volume específico inicial da mistura (m^3/g) |
| W | trabalho transferido no sistema (J) |
| x | fração entre gases queimados e não queimados (adimensional) |
| x_b | fração mássica queimada (adimensional) |
| x_r | fração volumétrica inicial de etanol no refervedor (adimensional) |
| y_{exp} | dados experimentais a serem usados na função objetivo |
| y_{mod} | dados gerados pelo modelo computacional a serem usados na função objetivo |
| α | número de átomos de carbono no combustível |
| β | número de átomos de hidrogênio no combustível |
| ΔU | variação da energia interna global do sistema (J) |
| $\Delta \theta$ | duração da combustão (graus) |
| γ | número de átomos de oxigênio no combustível |
| ε | razão combustível-ar molar (adimensional) |
| δ | número de átomos de nitrogênio no combustível |
| θ | ângulo de virabrequim (graus ou rad) |
| θ_i | ângulo do virabrequim onde é dada a faísca de ignição (graus) |
| θ_1 | ângulo do virabrequim onde inicia a fase de compressão (rad) |

| | |
|----------|--|
| ρ_E | massa específica do etanol a 25°C (kg/l) |
| ρ_W | massa específica da água a 25°C (kg/l) |
| ϕ | razão de equivalência combustível/ar da mistura (adimensional) |
| τ | torque do motor (N.m) |
| ω | velocidade de rotação (rad/s) |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 27 |
| 1.1. Motivação para o estudo | 27 |
| 1.2. Objetivo geral | 29 |
| 1.2.1. Objetivos específicos | 29 |
| 1.3. Estrutura da Dissertação | 29 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 33 |
| 2.1. Biocombustíveis..... | 33 |
| 2.2. Etanol..... | 35 |
| 2.2.1. Etanol super-hidratado..... | 38 |
| 2.2.2. Propriedades do etanol super-hidratado combustível..... | 38 |
| 2.2.3. Operação de um motor SI com etanol super-hidratado | 40 |
| 2.3. Butanol..... | 43 |
| 2.3.1. Produção de butanol | 46 |
| 2.4. Motor com Ignição por Centelha | 47 |
| 2.5. Processo de Destilação..... | 51 |
| 2.5.1. Coluna de destilação de pratos | 52 |
| 2.5.2. Regime de destilação descontínuo..... | 53 |
| 2.5.3. Destilação da mistura etanol-água..... | 55 |
| 2.6. Modelos Computacionais para Simulação..... | 56 |
| 2.6.1. Modelagem e Simulação de Motores de Ignição por Centelha..... | 58 |
| 2.6.2. Modelagem e Simulação de Colunas de Destilação Descontínua..... | 62 |
| 2.7. Estimação de Parâmetros | 64 |
| 2.7.1. Métodos de Otimização | 66 |
| 3. COMPARATIVE ANALYSIS OF DIFFERENT HEAT TRANSFER CORRELATIONS IN A TWO-ZONE COMBUSTION MODEL APPLIED ON A SI ENGINE FUELED WITH WET ETHANOL..... | 69 |
| 1. Introduction | 70 |
| 2. Description of the model | 72 |
| 2.1 <i>Thermodynamic properties</i> | 74 |
| 2.2 <i>Volume and cylinder mass</i> | 77 |
| 2.3 <i>Combustion</i> | 77 |
| 2.4 <i>Heat transfer</i> | 77 |
| 2.5 <i>Heat flux</i> | 80 |
| 2.6 <i>Numerical and computational methods</i> | 81 |
| 2.7 <i>Parameter estimation</i> | 82 |

| | |
|---|-----|
| 3. Methodology..... | 83 |
| 3.1 <i>Experimental setup</i> | 83 |
| 3.2 <i>Trials</i> | 85 |
| 4. Results | 86 |
| 4.1 <i>Parameter estimation results</i> | 86 |
| 4.2 <i>Hydrous Ethanol Fuel (HEF)</i> | 89 |
| 4.3 <i>E90W10 fuel blend</i> | 90 |
| 4.4 <i>E80W20 fuel blend</i> | 91 |
| 4.5 <i>E70W30 fuel blend</i> | 92 |
| 4.6 <i>E60W40 fuel blend</i> | 93 |
| 4.7 <i>Heat transfer correlations and parameter estimation analysis</i> | 93 |
| 5. Conclusions | 95 |
| REFERENCES | 96 |
| Acknowledgements | 98 |
| 4. NET ENERGY FACTOR: A NEW STUDY TO DETERMINE THE OPTIMAL ETHANOL PARTIALLY PURIFIED BY DISTILLATION TO BE USED AS A BIOFUEL IN A SI ENGINE..... | 99 |
| 1. Introduction | 100 |
| 2. State of Art | 102 |
| 2.1 <i>Energy value and net energy factor</i> | 103 |
| 2.2 <i>Case study</i> | 105 |
| 3. Experimental Setup | 108 |
| 3.1 <i>Distillation experiments</i> | 108 |
| 3.2 <i>Ethanol tests in a SI engine</i> | 112 |
| 4. Results | 114 |
| 4.1 <i>Batch distillation results</i> | 114 |
| 4.2 <i>SI engine results</i> | 121 |
| 4.3 <i>Net energy factor results</i> | 124 |
| 5. Conclusions | 125 |
| REFERENCES | 126 |
| Acknowledgements | 128 |
| 5. SI ENGINE PERFORMANCE COMPARISON USING A TWO-ZONE COMBUSTION MODEL FOR N-BUTANOL, HYDROUS ETHANOL, N-BUTANOL/ETHANOL BLENDS AND GASOHOL..... | 129 |
| 1. Introduction | 130 |
| 2. Model description..... | 133 |
| 2.1 <i>Thermodynamic properties</i> | 135 |
| 2.2 <i>Cylinder volume and mass equations</i> | 136 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 2.3 | <i>Combustion</i> | 137 |
| 2.4 | <i>Heat transfer</i> | 137 |
| 2.5 | <i>Numerical solution</i> | 138 |
| 2.6 | <i>Performance parameters</i> | 140 |
| 2.7 | <i>Air and combustion gases properties</i> | 140 |
| 3. | Experimental setup | 142 |
| 3.1 | <i>SI engine and peripherals</i> | 142 |
| 3.2 | <i>Engine test</i> | 143 |
| 3.3 | <i>Computer and data processing</i> | 144 |
| 4. | Results | 145 |
| 4.1 | <i>Parameter estimation</i> | 145 |
| 4.2 | <i>B100 and HEF results and discussion</i> | 146 |
| 4.3 | <i>B73E27 and G73E27 results and discussion</i> | 150 |
| 5. | Conclusion | 153 |
| | REFERENCES | 154 |
| | Acknowledgements | 157 |
| 6. | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 159 |
| 7. | CONCLUSÃO | 163 |
| | BIBLIOGRAFIA | 165 |

1. INTRODUÇÃO

O capítulo introdutório é dividido entre a motivação que gerou o estudo referente ao uso dos álcoois combustíveis como alternativas aos combustíveis fósseis, que atualmente correspondem à maior fração do mercado brasileiro de combustíveis, nos objetivos que se pretendeu alcançar com o trabalho desenvolvido e uma breve explicação da estrutura de artigos para periódicos na qual este trabalho se baseia.

1.1. Motivação para o estudo

A nova realidade de legislações ambientais e preocupação com as alterações climáticas tem cada vez mais convergido na busca por fontes de energia renováveis, capazes de reduzir o impacto econômico e ambiental do uso de combustíveis fósseis. Com isso, um dos segmentos que vem constantemente se renovando e explorando novas alternativas é o de biocombustíveis. Como exemplo, o uso de etanol como combustível automotivo já possui grande aceitação em vários países e seu funcionamento em motores de combustão interna continua sendo constantemente aprimorado. No Brasil, a implementação do PRO-ALCOOL fez o país se tornar pioneiro no seu uso com fins automotivos, tendo como efeito adicional a redução de 11% do total de CO₂ em relação àquilo que seria produzido caso combustíveis derivados do petróleo fossem usados em seu lugar deste 1975 até 2000 (Szkloet *al.*, 2005). Outros biocombustíveis, tais como o biodiesel e o butanol, também ganham importância neste novo cenário, tendo o primeiro já alcançado uma grande abrangência mundial de utilização, enquanto o segundo ainda figura principalmente nas linhas de pesquisa e desenvolvimento.

Este trabalho tem como foco principal a avaliação do desempenho do etanol hidratado, em diferentes porcentagens de hidratação, e do butanol como biocombustíveis em um motor ciclo Otto. O etanol, de representação química C₂H₅OH, é uma substância orgânica que pode ser obtida, em maior escala, através de três processos distintos: fermentação de carboidratos, hidratação do etileno e redução do acetaldeído (Bailey, 1996). A maior parte da produção primária de etanol no Brasil vem da fermentação do caldo da cana de açúcar, enquanto outros países realizam, como principal processo de obtenção, a fermentação de açúcares provenientes de outras matérias primas como beterraba, milho, arroz e mandioca (Pimentel, 1980). Já o butanol, também conhecido

como álcool butílico, é representado quimicamente como C_4H_9OH e possui quatro isômeros, com diferentes propriedades químicas: *n*-butanol, *sec*-butanol, *iso*-butanol e *terc*-butanol. O butanol é, em geral, produzido por três rotas primárias: 1) fermentação de carboidratos (biomassa de 1ª e 2ª geração) para produção de butanol; 2) desidratação de etanol a butanol pela reação de condensação de Guerbet; 3) Gaseificação de biomassa celulósica para gerar gás de síntese e, a partir deste, para produzir butanol cataliticamente (Janssens, 2014). Neste trabalho, o isômero de interesse é o *n*-butanol.

A fim de fazer as avaliações de desempenho dos biocombustíveis citados, fez-se a escolha por simulações computacionais por meio de um modelo de duas zonas, podendo assim avaliar numerosas opções a um custo computacional baixo. O modelo de duas zonas é um modelo fenomenológico que faz uso de equações empíricas e semi-empíricas para a descrição dos processos. Esse tipo de modelo é o mais apropriado para a análise conjunta com testes de bancada (Chiodi, 2011). A avaliação do desempenho de motores por simulação leva a resultados muito mais rápidos e menos dispendiosos do que as avaliações experimentais, além de possibilitar configurações em condições diferentes das estabelecidas experimentalmente nos ensaios (Santos, 2009).

O modelo de duas zonas serviu tanto às avaliações de desempenho do etanol hidratado como do butanol, mas para propósitos ligeiramente distintos. Para o primeiro biocombustível, procurou-se avaliar a transferência de calor no motor SI, levando em conta várias correlações para o coeficiente global de transferência térmica que podem ser encontradas na literatura. A compreensão da perda de energia em forma de calor pelas paredes do cilindro possibilita a avaliação da eficiência térmica do combustível durante sua queima (Lounici, 2010), além de permitir a inferência de que compostos estarão presentes nos gases de exaustão pelo patamar de temperatura alcançado durante a combustão. O butanol combustível teve sua avaliação computacional voltada aos parâmetros de desempenho do motor, como potência indicada, torque indicado, IMEP, entre outros. Para a validação dos resultados, os modelos foram ajustados a curvas de pressão para os dois biocombustíveis, geradas em um motor de testes.

Por fim, através de um modelo computacional de destilação descontínua e de testes em uma planta piloto de destilação descontínua do laboratório de processos do departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria, buscou-se avaliar o balanço global de energia existente entre a produção do etanol hidratado destilado e seu uso como combustível em um motor SI, sendo possível, dessa forma,

determinar se um combustível com maior hidratação e menor custo produtivo é capaz de gerar trabalho de forma eficiente no motor.

1.2. Objetivo geral

Realizar, através de modelos matemáticos computacionais, a avaliação da transferência de calor e do balanço energético global para diferentes misturas de etanol hidratado e a avaliação dos parâmetros de desempenho do motor para butanol puro e mistura de butanol e etanol em comparação ao etanol hidratado e à gasolina misturada a etanol.

1.2.1. Objetivos específicos

- Ajustar os modelos para que sejam capazes de prever a pressão, a temperatura e outras variáveis envolvidas na queima dos biocombustíveis em um motor ciclo Otto monocilíndrico;
- Validar o modelo computacional de duas zonas com os dados de pressão interna do cilindro gerados no motor experimental de combustão interna;
- Analisar o fluxo de calor, dos gases de combustão para as paredes do cilindro, gerado pela queima de etanol com diferentes porcentagens de hidratação por meio da estimação de parâmetros das correlações de transferência de calor e da equação para cálculo da fração de massa queimada;
- Contribuir com a avaliação do ciclo de energia do etanol hidratado envolvendo sua produção por meio de destilação e seu uso em motores de combustão interna.
- Contribuir com a pesquisa referente ao uso de butanol como biocombustível por meio da avaliação dos parâmetros de desempenho de um motor SI;

1.3. Estrutura da Dissertação

A presente dissertação está dividida em 7 capítulos, com os resultados mostrados em formato de ARTIGOS (submetidos ou aceitos para publicação).

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

O capítulo de Introdução traça um breve perfil do foco de pesquisa deste trabalho, desde a importância do surgimento e, principalmente, do aumento de mercado para os biocombustíveis até os métodos propostos para a avaliação destes, experimentalmente através de um motor de combustão de interna com ignição por centelha e virtualmente por meio de modelos de simulação computacionais tanto para o processo de destilação descontínua como para a queima dos combustíveis avaliados.

Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo busca mostrar as principais referências utilizadas para os temas abordados na pesquisa, com uma revisão a respeito da produção e do uso de etanol e butanol como biocombustíveis e detalhes dos processos de destilação e do ciclo de combustão de um motor de ignição por centelha. O conteúdo aborda ainda a justificativa de uso de modelos de simulação computacionais e seus princípios de funcionamento.

Capítulo 3 – COMPARATIVE ANALYSIS OF DIFFERENT HEAT TRANSFER CORRELATIONS IN A TWO-ZONE COMBUSTION MODEL APPLIED ON A SI ENGINE FUELED WITH WET ETHANOL

O terceiro capítulo é referente ao trabalho de modelagem e análise através de simulação computacional e dados de pressão experimentais de um motor ciclo Otto alimentado com etanol hidratado em cinco diferentes porcentagens de hidratação. Os resultados mostraram que, entre as correlações de transferência de calor testadas, a correlação de Hohenberg foi a que fez o modelo se ajustar melhor aos dados experimentais, sendo capaz de prever corretamente as curvas de pressão no interior do cilindro e chegar a valores de fluxo de calor dos gases de combustão para as paredes do cilindro condizentes com a literatura. Também foi possível constatar que a técnica de estimação de parâmetros teve grande influência na calibração das constantes da equação de Wiebe, mas não foi relevante para as constantes das correlações de transferência de calor, que se mantiveram com valores próximos aos seus valores originais.

Submetido para o periódico *Fuel* (ISSN: 0016-2361).

Capítulo 4 – NET ENERGY FACTOR: A NEW STUDY TO DETERMINE THE OPTIMAL ETHANOL PARTIALLY PURIFIED BY DISTILLATION TO BE USED AS A BIOFUEL IN A SI ENGINE

O quarto capítulo envolve o trabalho de avaliação do ciclo de energia envolvido na purificação de etanol por meio de destilação descontínua e o uso do etanol produzido como combustível. Várias alternativas de combustíveis foram testadas, com a porcentagem de hidratação variando de 5% em volume (etanol hidratado, vendido nos postos de combustíveis brasileiros), até 40% em volume. Devido ao decréscimo da energia gasta no processo de purificação do etanol por destilação ser relevante nos casos dos combustíveis de maior hidratação, chegou-se a resultados que mostraram que a eficiência energética é mais alta na produção e uso como combustível de etanol com hidratação superior a 5%, com o melhor resultado em termos de produtividade e aproveitamento da energia gasta sendo o do combustível com 30% de água em volume. Não foram verificados problemas relacionados com a queima dos combustíveis, mesmo para os de hidratação mais alta, o que indica a possibilidade de uso do etanol super-hidratado como combustível comercial no futuro.

Submetido para o periódico *Applied Thermal Engineering* (ISSN: 1359-4311).

Capítulo 5 – EVALUATION OF N-BUTANOL AS A BIOFUEL COMPARED TO ETHANOL AND GASOHOL IN A SI ENGINE AND THROUGH COMPUTER SIMULATION WITH A TWO-ZONE MODEL

Focado no uso do n-butanol, um álcool com propriedades químicas semelhantes às da gasolina, este capítulo é referente ao trabalho de simulação e avaliação experimental do desempenho de um motor de ignição por centelha com o uso de n-butanol puro e de mistura binária de n-butanol – etanol e sua comparação com o etanol hidratado e a gasolina, disponíveis nos postos de combustíveis do Brasil. Os resultados obtidos mostraram que, para as condições experimentais testados no motor, o n-butanol foi capaz de obter parâmetros de desempenho semelhantes ao do etanol hidratado, apresentando menor consumo. Para o caso da comparação entre as misturas de n-butanol e etanol (73% de n-butanol e 27% de etanol, em volume) e a gasolina brasileira (73% de gasolina e 27% de etanol, em volume), os resultados obtidos para a mistura contendo n-butanol foram

superiores, mostrando que o n-butanol é capaz de substituir a gasolina e ter a vantagem de ser renovável. O modelo computacional de duas zonas foi capaz de prever com boa precisão os resultados para n-butanol puro e etanol hidratado, mas incorreu em resultados com diferenças de maior magnitude na avaliação das misturas, mostrando algumas limitações para a simulação de combustíveis complexos.

Submetido para o periódico *Fuel* (ISSN: 0016-2361).

Capítulo 6 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo busca fazer uma breve discussão a respeito dos três capítulos anteriores, relacionando-os de forma a salientar a importância do uso e a necessidade de constante desenvolvimento das pesquisas relacionadas aos combustíveis renováveis.

Capítulo 7 – CONCLUSÃO

O capítulo final busca resumir todos os resultados obtidos com a pesquisa de biocombustíveis, bem como salientar possíveis linhas de pesquisa futuras relacionadas a este tema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção busca apresentar o embasamento necessário para a teoria e os métodos experimentais que foram empregados neste trabalho, referente aos seguintes tópicos: desenvolvimento de biocombustíveis; propriedades e uso do etanol hidratado como biocombustível; pesquisa e desenvolvimento do butanol como biocombustível; combustão em motores de ignição por centelha; princípios da operação de destilação; modelagem e simulação de motor ciclo Otto e de coluna de destilação de pratos em regime descontínuo.

2.1. Biocombustíveis

Biocombustíveis são combustíveis derivados de biomassa e, enquanto não há uma definição estrita de biomassa, esta é basicamente definida como matéria orgânica disponível de forma renovável. Entre os principais biocombustíveis em uso no globo, o etanol tem lugar de destaque.

No Brasil, a principal matéria-prima usada para obtenção de etanol é a cana-de-açúcar. Dados da Braskem informam que comparada a outras fontes renováveis, a produtividade da cana de açúcar em etanol mostra sua competitividade. Enquanto a cana de açúcar no Brasil produz 6,5 mil litros de etanol por hectare plantado, a produtividade do etanol de milho nos EUA é de 4,2 mil litros de etanol por hectare plantado e a do etanol de beterraba na Europa, 5,5 mil litros de etanol por hectare plantado. Como fonte de energia renovável, o desempenho do etanol brasileiro também é superior. O etanol da cana de açúcar gera impressionantes 9,3 unidades de energia renovável para cada unidade de energia fóssil consumida em sua produção. Com o milho nos EUA, a energia renovável gerada pelo etanol produzido é 1,4 e com a beterraba na Europa, 2,0 (BRASKEM, 2015).

O etanol, produzido através de fermentação e destilação, é capaz de reduzir as emissões de CO₂ quando comparado aos combustíveis fósseis. Ao passar pelo processo de desidratação, é usado para aumentar a octanagem quando misturado com gasolina, sendo neste caso conhecido como etanol anidro, contendo até 27,5% de etanol. No Brasil, o etanol por legislação pode ser usado hidratado, com até 5% de água, em motores adaptados para seu uso, substituindo 100% a gasolina. O sucesso brasileiro no uso de

etanol como combustível se deve a um programa de subsídios do governo chamado PRO-ALCOOL – o maior programa mundial para o comércio de biomassa, iniciado em 1975 – para fazer etanol da cana-de-açúcar e desenvolver a tecnologia necessária. O objetivo principal do programa era a redução da dependência dos produtos importados derivados do petróleo, mas considerações ambientais e sociais também tiveram importância na afirmação do programa (United Nations Conference on Trade and Development, 2014). A Figura 1 mostra a produção de etanol no Brasil em 2013, 2014 e 2015. É possível notar que a maior parte do etanol produzido tem como objetivo virar combustível. Além disso, outro dado que fica evidente é que, a partir de 2014, o Brasil não conseguiu mais produzir o suficiente para suprir sua demanda interna, passando a necessitar de importações (Smith, 2015).

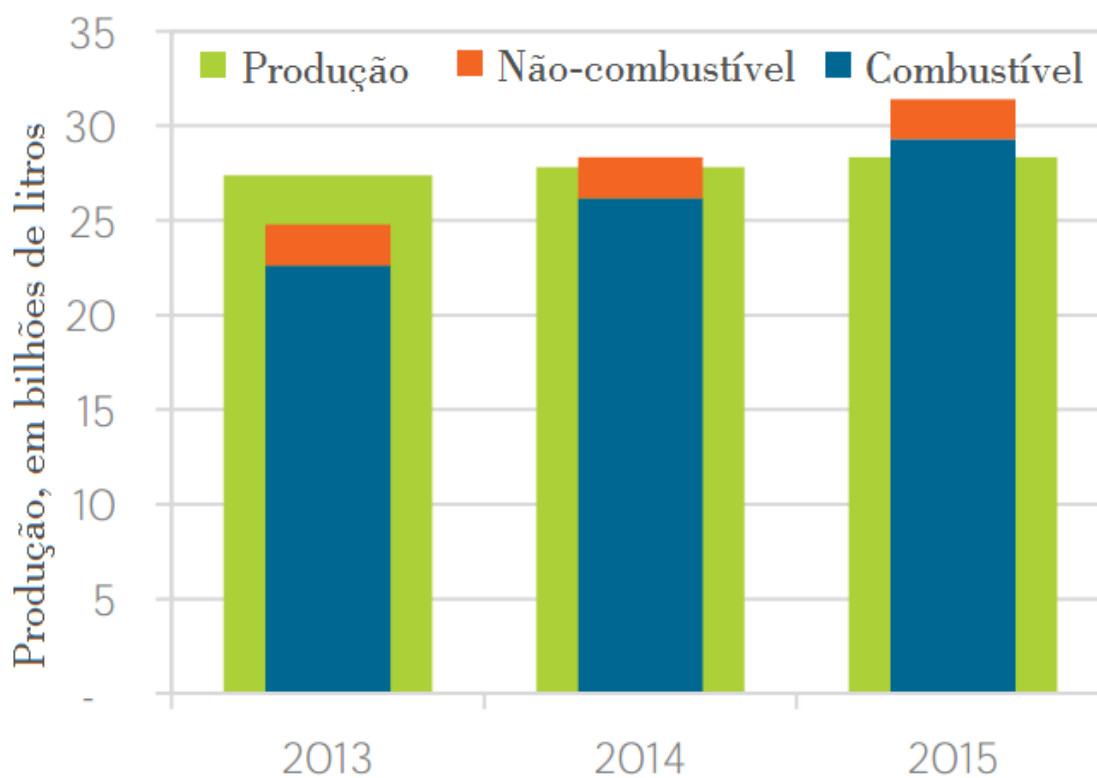


Figura1 – Produção de etanol no Brasil nos últimos anos (Smith, 2015).

O butanol combustível emerge como uma opção ao etanol, chamando constantemente a atenção de pesquisadores e dos produtores devido às suas várias vantagens. Com as avaliações já realizadas, é possível constatar que o butanol é capaz de superar o etanol em capacidade calorífica, não se separa da gasolina na mistura caso entre em contato com água e pode ser misturado à gasolina em qualquer porcentagem

(Szulczyk, 2010). A primeira vez que butanol foi sintetizado em laboratório foi reportada por Pasteur em 1861 (Dürre, 1998) e a síntese industrial de biobutanol foi iniciada entre 1912 e 1914 (Jones, 1986), ambas por fermentação. Antes de 2005, no entanto, o butanol era usado principalmente como solvente e precursor de outros químicos devido à inibição de sua produção e sua baixa produtividade. Para trazer a luz o potencial do butanol como combustível renovável, David Ramey levou sua família de carro de Ohio até a Califórnia usando butanol 100% como combustível. Depois disso, duas grandes companhias, DuPont e BP, declararam suporte financeiro para a modernização das plantas produtivas e para o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de butanol (Hongjuann, Genyu, & Jianan, 2013). O desenvolvimento de uma planta piloto de fermentação contínua na Áustria na década de 90 introduziu novas tecnologias e provou a viabilidade econômica de produção de butanol em maior escala com rejeitos de plantações de tomate (Nielsen, 2009).

2.2. Etanol

O etanol possui propriedades que sugerem que seu uso como combustível resulta em reduções significativas nas emissões de poluentes veiculares. No Brasil, o uso do etanol se dá tanto na forma de combustível puro, sendo, neste caso, resultado do processo de destilação com composição final de aproximadamente 95% de etanol e 5% de água em volume, ou como combustível anidro em mistura com gasolina, com teor mínimo de 99,6% em volume. Neste último caso, o etanol é usado como um aditivo, para o aumento da octanagem da gasolina e redução de emissões (Agência Nacional do Petróleo, 2011). Neste trabalho, os diferentes tipos de etanol serão tratados como etanol anidro, sem presença de água, etanol hidratado, com até 5% de água em volume, e etanol super-hidratado, com mais de 5% de água em volume em sua composição.

A Tabela 1 contém as principais propriedades do etanol para seu uso automotivo.

Tabela 1 – Propriedades do Etanol Anidro.

| Propriedade | Etanol Anidro |
|--------------------|----------------------|
| <i>Fórmula</i> | C_2H_5OH |

| | |
|--|----------|
| C, % massa | 52,14 |
| H, % massa | 13,13 |
| O, % massa | 34,73 |
| Massa Específica, g/cm ³ (20°C/4°C) | 0,7893 |
| Calor Latente de Vaporização, MJ/kg (20°C) | 0,839 |
| Poder Calorífico Inferior, MJ/L (20°C) | 21,09 |
| Ponto de Fulgor, °C | 12,8 |
| Razão Ar/Combustível Estequiométrica, % massa | 8,97 |
| Limites de Inflamabilidade, % volume em ar | 4,3 - 19 |
| Número de Octanas (equivalente) | 113 |
| Número de Cetanas (equivalente) | 8 |
| Pressão de Vapor, kPa (38°C) | 16 |

Fonte: (Klass, 1998).

Devido à maior octanagem em comparação com a gasolina, o etanol permite uma maior razão de compressão do motor. Isto significa que, para uma mesma fração de combustível evaporado entrando na câmara de combustão, o resfriamento e a quantidade de ar admitidos na câmara de combustão são maiores para o etanol. A diminuição da temperatura e o aumento da massa específica da mistura ar-combustível promovem um aumento da eficiência volumétrica (Klass, 1998) (Zvirin, 1998).

Apesar de sua maior vantagem ser a sua característica renovável, em comparação com os combustíveis fósseis, existem algumas desvantagens em relação à gasolina e ao diesel, principais representantes dos combustíveis derivados do petróleo em uso no Brasil. São elas:

- Poder calorífico consideravelmente menor do que gasolina e diesel. Isso faz com que uma maior quantidade de etanol seja consumida pelo motor para suprir a mesma necessidade de energia, aumentando seu consumo específico em comparação com os outros dois combustíveis.
- Seu uso em motores necessita de um sistema de partida a frio, pois a baixa pressão de vapor do etanol em conjunto com seu elevado ponto de fulgor faz

com que a ignição seja dificultada em temperaturas menores que 13°C (Sales, 2012).

As vendas de etanol hidratado no Brasil mantiveram a mesma média de Janeiro de 2013 até Janeiro de 2015, com pequena queda ao longo do ano de 2014. Já a venda de etanol anidro teve aumento do início do período até 2015, mantendo-se constante a partir de Abril de 2014, como pode ser visto na Figura 2 (Ministério de Minas e Energia, 2015).

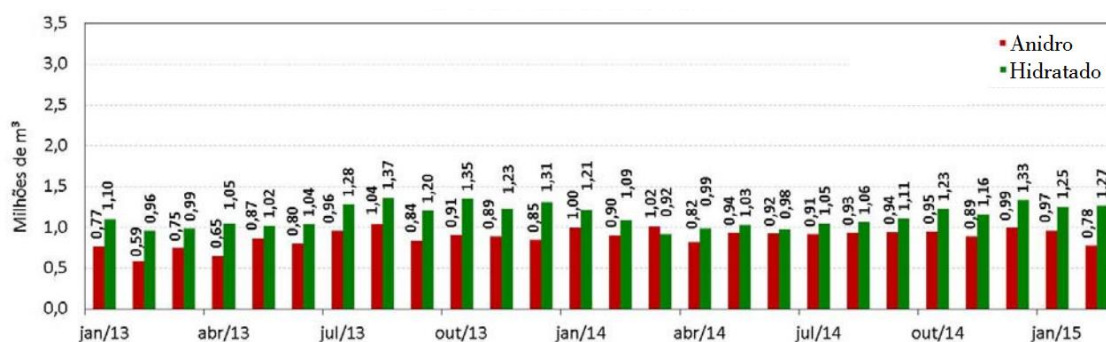


Figura 2 - Vendas de etanol anidro e hidratado (Ministério de Minas e Energia, 2015).

Em 2011, o número de veículos capazes de queimar tanto etanol hidratado como gasolina, conhecidos como *flexfuel*, fabricados no Brasil corresponderam a aproximadamente 74,3% da produção nacional. Esta flexibilidade possibilitou aos consumidores escolher qual combustível utilizar em função do preço. Esta característica dos automóveis no Brasil mostra o aumento da importância do etanol hidratado como combustível no mercado brasileiro, criando certa estabilização em sua demanda (Freitas, 2011). Estima-se que, em 2015, a frota de veículos *flexfuel* no país corresponda a 54% do total de carros, considerados veículos movidos a gasolina, etanol, diesel e *flexfuel*.

Para a produção industrial de etanol, o caldo da cana-de-açúcar ganha o posto de principal matéria-prima no Brasil. Após passar pela separação do bagaço, o caldo segue para a etapa de fermentação, onde o açúcar presente é convertido em etanol e o mosto resultante é uma mistura de etanol e água, com o máximo de etanol girando em torno de 12% em volume. Devido à considerável diferença entre os pontos de ebulição de água e etanol, 100°C para a primeira e 78,4°C para o segundo na pressão atmosférica, sua posterior separação é realizada pelo processo de destilação. A formação da mistura azeotrópica (água e etanol formam uma mistura não-ideal com azeótropo de mínimo), limita a concentração de etanol no produto final ao valor de 95% em volume (Hira, 2009).

2.2.1. Etanol super-hidratado

Um tipo de etanol que também pode ser usado como combustível é o chamado etanol super-hidratado, com quantidade de água superior a 5% em volume em sua composição. O uso de etanol com maior quantidade de água torna-se atraente quando seu custo de produção passa a ser avaliado. O custo energético para a obtenção de concentrações de etanol em água acima de 80% cresce em proporções exponenciais (Flowers, 2007), como pode ser visto na Figura 3.

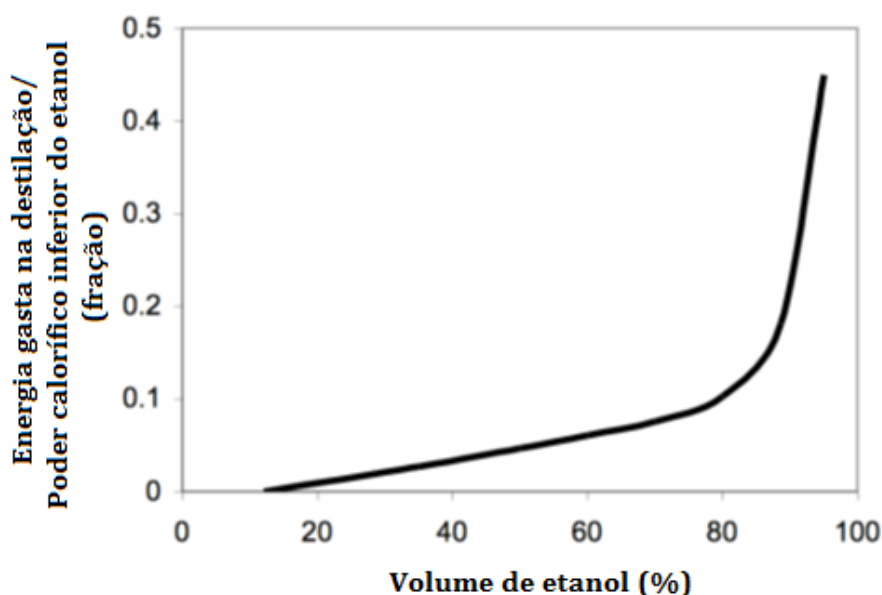


Figura 3– Energia gasta na destilação em relação ao PCI do etanol (Flowers, 2007).

Não existe, no entanto, qualquer legislação a respeito de combustíveis deste tipo no Brasil, sendo o etanol super-hidratado usado, em geral, para fins hospitalares ou de limpeza.

2.2.2. Propriedades do etanol super-hidratado combustível

Não existem estudos suficientes capazes de embasar as possíveis consequências do uso do etanol super-hidratado em motores de combustão interna, mas com base nas

propriedades físico-químicas da mistura, é possível prever como se daria seu funcionamento como combustível.

O etanol é uma molécula fracamente polar, que apresenta um ângulo de ligação de 105° entre o carbono central e o radical OH. A molécula de água apresenta ângulo bastante semelhante, de 109° , tornando-a também uma substância polar. As similaridades fazem com que a mistura entre água e etanol, em qualquer proporção, seja miscível, tornando possíveis as reações de combustão em fase líquida e fase vapor (Sekmen & Sekmen, 2007).

Como uma das desvantagens para seu uso automotivo, a adição de água na mistura acarreta uma redução no poder calorífico do combustível, em consequência da crescente fração de energia correspondente ao calor latente de vaporização da água (Breux & Acharya, 2011), como pode ser visto na Figura 4.

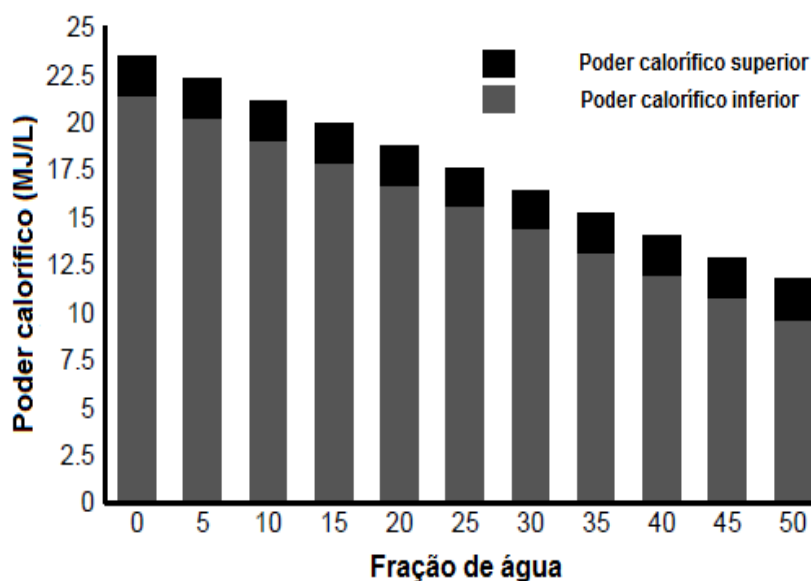


Figura 4 – Efeito da fração de água no poder calorífico do etanol (Breux & Acharya, 2011).

A mudança de fase da água exige $2,26 \text{ MJ/kg}$ a 100°C , representando cerca de 250% a mais do que a energia necessária para vaporizar o etanol ($0,839 \text{ MJ/kg}$). Devido a essa energia extra necessária para a vaporização, a temperatura de combustão para combustíveis com maior hidratação tende a ser menor, assim como a resistência à detonação do combustível deve aumentar (Couper, 2005).

Além do calor latente, o volume específico também é uma propriedade de grande influência na combustão. Como vantagem deste tipo de combustível, é possível notar que para uma mesma temperatura e pressão, o volume específico da água no estado gasoso é

maior que o do etanol e do CO_2 , um dos principais produtos da combustão. Quando na fase de expansão, essa característica garante uma maior expansão volumétrica do vapor d'água, o que é muito conveniente para o funcionamento do motor (Perry, 1997).

2.2.3. Operação de um motor SI com etanol super-hidratado

Como visto anteriormente, a temperatura do processo de combustão tende a ser mais baixa quanto maior for a quantidade de água na mistura combustível. Esta diminuição de temperatura pode ser vista na Figura 5, que mostra a relação entre a temperatura de chama adiabática e a razão de equivalência para as frações volumétricas de etanol e água na mistura combustível.

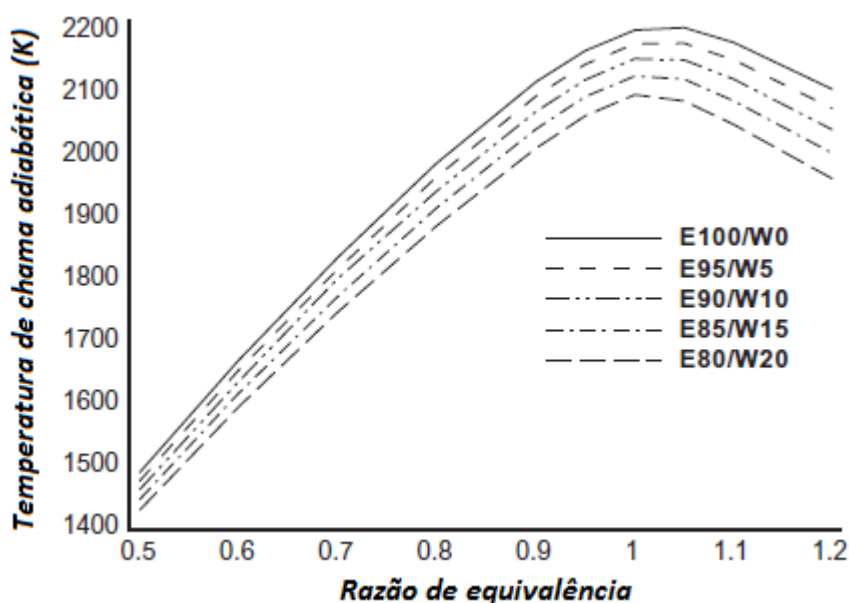


Figura 5 – Variação da temperatura de chama adiabática com a razão de equivalência (Breux, 2012).

Estudos feitos com foco na eficiência do motor mostraram que o teor de água adicionado ao etanol deve ser limitado, pois significativas perdas de eficiência são notadas para teores de água acima de 20% em volume (Gupta, Sae-Wang, Kanbua, & Laonual, 2010). Sendo este o limite máximo testado de hidratação do combustível, avaliações foram feitas com respeito à potência disponível no eixo, à eficiência térmica e ao consumo específico de combustível em um motor ciclo Otto monocilíndrico da marca Honda, operando com *gasohol* (90% gasolina e 10% etanol em volume), E100 (combustível 100% etanol), E90W10 (combustível super-hidratado com 10% de água em

volume) e E80W20 (20% de água em volume) com diferentes condições de abertura de borboleta. Em testes com carga total, os resultados demonstraram sensível diminuição na eficiência térmica, na ordem de 2%, em decorrência da adição de 20% de água, enquanto o consumo específico de combustível aumentou significativamente, com gasto em torno de 100 g/kWh. A Figura 6 mostra as variações com os tipos de combustível usados.

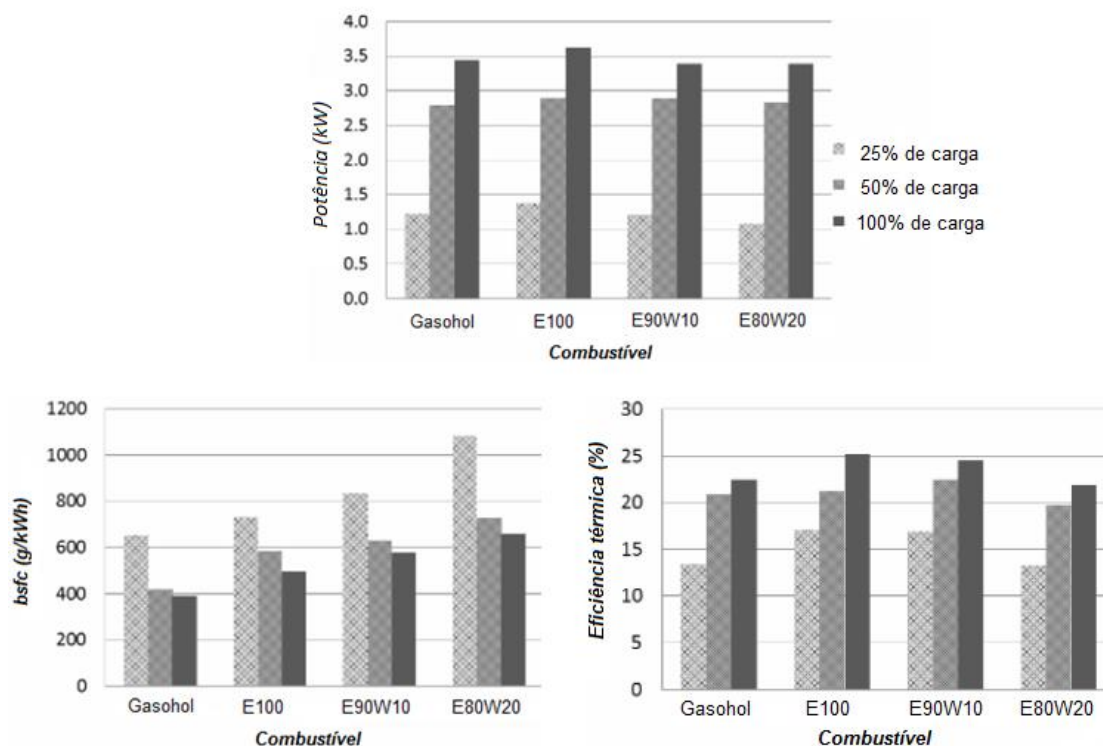


Figura 6 – Parâmetros de desempenho para diferentes tipos de combustíveis (Gupta, Sae-Wang, Kanbua, & Laonual, 2010).

Os efeitos de uma hidratação com 40% de volume de água na mistura combustível de um motor por compressão homogênea de carga (HCCI), com velocidade fixada em 3600 rpm e $\phi = 1$, fez com que a pressão no cilindro caísse e tornou extremamente difícil manter a combustão. O aumento do consumo de combustível foi na ordem de 75% entre as misturas com 20 a 40% de água em volume. A conclusão foi de que o poder calorífico inferior (PCI) do combustível era parcialmente gasto para vaporizar a água da mistura, reduzindo a quantidade de energia disponível para realização de trabalho no pistão e exigindo maior quantidade de combustível. A eficiência térmica, no mesmo intervalo de hidratação, caiu 5% (Mack, 2009).

Também há a possibilidade de contaminação do óleo lubrificante e de oxidação das peças do motor com o aumento do teor de água, pela formação de microemulsões no

óleo que dificultariam sua capacidade de lubrificação (Munsin, Laonual, Jugjai, & Imai, 2013).

Um estudo ainda mais recente levou em consideração o etanol hidratado (HEF) e misturas super-hidratadas com até 40% de água em volume, com validação de dados por meio de modelo computacional, avaliando quatro parâmetros de eficiência em um motor ciclo Otto monocilíndrico em função da fração de água na mistura: potência, torque, consumo específico de combustível e eficiência de conversão do combustível. Os resultados encontrados mostraram que frações de água de 20 a 30% em volume, com motor operando a 1800 rpm e razão de compressão fixa de 12:1 para todas as misturas, obtiveram resultados de potência e torque melhores do que o HEF. O consumo específico da mistura aumentou com o aumento da fração de água, enquanto que a eficiência de conversão do combustível foi praticamente a mesma. Notou-se melhora na eficiência volumétrica do motor com o aumento da fração de água no combustível, possivelmente devido à água possuir maior volume específico que o etanol nas mesmas condições de temperatura e pressão (Ambrós, et al., 2015). A Figura 7 mostra um resumo dos resultados.

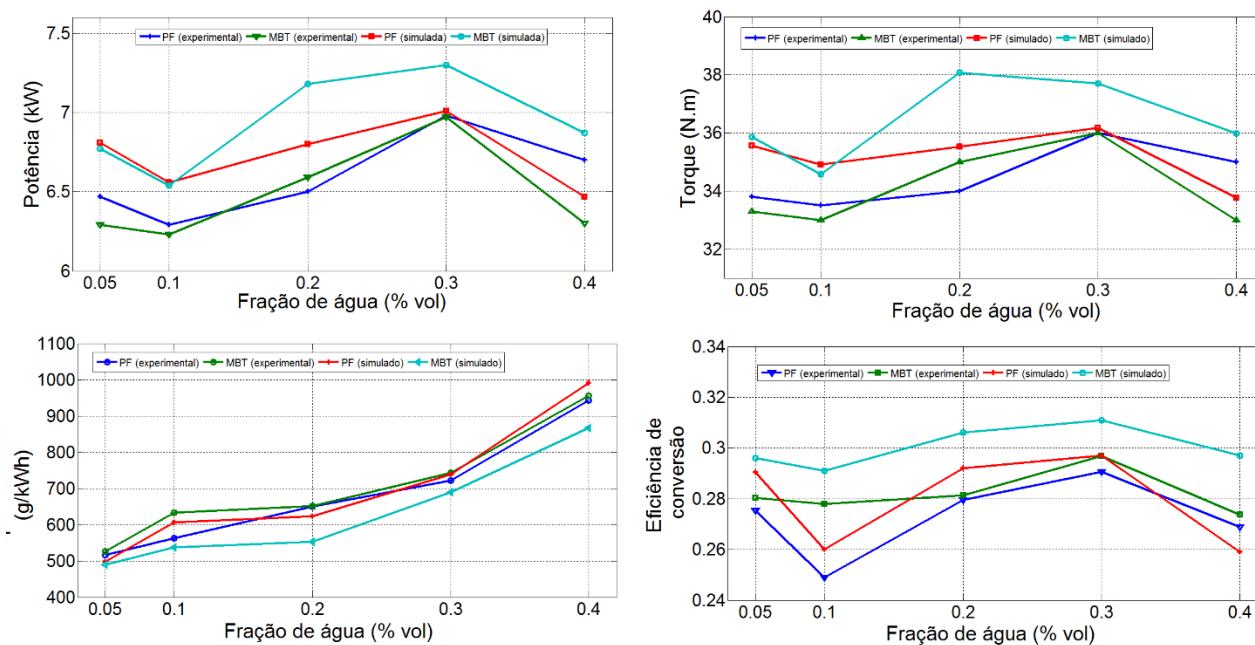


Figura 7–Parâmetros de desempenho experimentais e simulados para etanol combustível com diferentes porcentagens de hidratação (Ambrós, et al., 2015).

2.3. Butanol

Assim como o etanol, o butanol é um álcool capaz de ser usado como combustível e que, em relação aos combustíveis fósseis, tem a vantagem de ser renovável. Dessa forma, sua produção e uso também são atrativos quando as emissões de gases do efeito estufa são consideradas pois, em seu ciclo produtivo, parte do dióxido de carbono lançado na atmosfera volta a ser capturado pelas plantas que serão usadas como matéria-prima, diferente do que acontece com combustíveis como gasolina e diesel (Szulczyk, 2010).

Quando em comparação direta com o etanol, o butanol tem propriedades superiores para uso como combustível. As propriedades, no entanto, dependem da molécula de butanol, já que existem quatro tipos diferentes. Neste trabalho, apenas o *n*-butanol será avaliado, onde a molécula tem uma cadeia simples, sem ramificações, com quatro átomos de carbono, e o radical OH está ligado ao primeiro carbono da cadeia, conforme é mostrado na Figura 8, juntamente com os ângulos de cada ligação entre os átomos das moléculas.

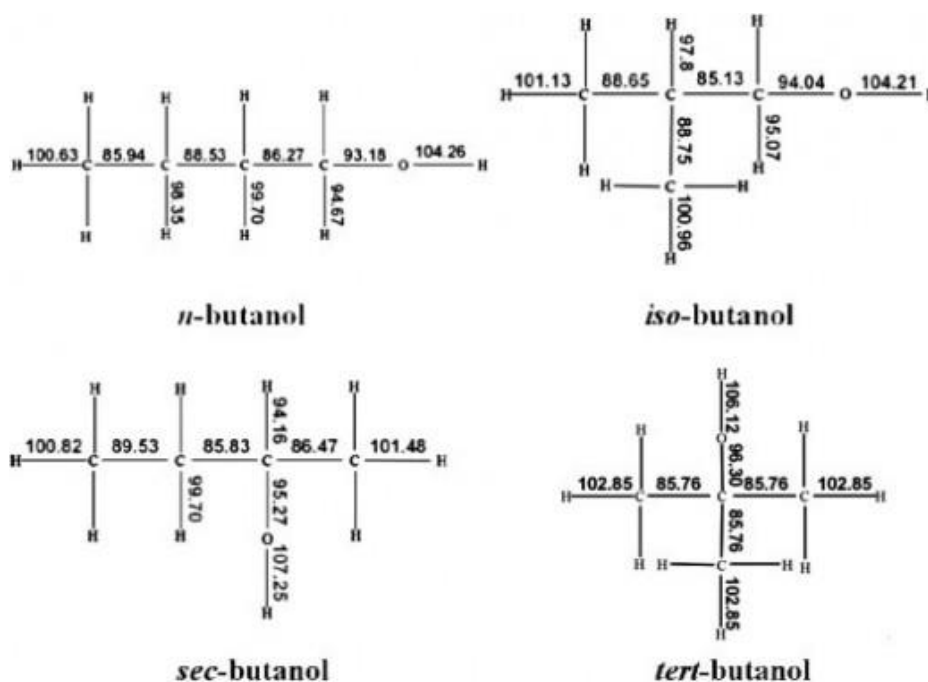


Figura 8 – Os quatro diferentes isômeros de butanol segundo a estrutura de Kekulé (UCLA Chemistry & Biochemistry, 2015).

A Tabela 2 contém algumas das propriedades da molécula de n-butanol.

Tabela 2– Propriedades do n-Butanol.

| Propriedade | n-Butanol |
|--|-------------------------------------|
| <i>Fórmula</i> | <i>C₄H₉OH</i> |
| C, % massa | 65,76 |
| H, % massa | 12,14 |
| O, % massa | 22,10 |
| Massa Específica, g/cm ³ (20°C/4°C) | 0,8091 |
| Poder Calorífico Inferior, MJ/L (20°C) | 27,8 |
| Ponto de Fulgor, °C | 36 |
| Ponto de Fusão, °C | -90 |
| Ponto de Ebulição, °C | 118 |
| Número de Octanas (equivalente) | 87 |

Fonte: (Hongjuann, Genyu, & Jianan, 2013).

Uma restrição geralmente considerada nos biocombustíveis é a capacidade de se misturar com gasolina. Para o caso do etanol, carros *flexfuel* são capazes de rodar com misturas de até 85% de etanol e 15% de gasolina em volume, considerando etanol anidro. Para o butanol, não existe a necessidade de adaptação do motor. Como sua molécula tem maior semelhança com a da gasolina, devido à cadeia mais longa de hidrocarbonetos, qualquer porcentagem de mistura entre os dois pode ser queimada em motores comuns, que usem apenas gasolina. Isso significa que um motor de ignição por centelha comum é capaz de operar com combustível 100% butanol, como foi provado por David Ramey ao cruzar os EUA utilizando apenas butanol puro como combustível (Ramey D. , 2007)

O número de octanas também é uma forma de avaliar a qualidade de um combustível. As octanas medem a capacidade que o combustível tem de suportar o aumento de pressão e temperatura até a mistura ar-combustível entrar em ignição. Um número alto de octanas faz com que o combustível não sofra com ignição prematura, gerando problemas como *knocking*, que causa estresse no material do motor e podendo até levar a uma quebra (Asian Clean Fuels Association, 2008). Em comparação com o

etanol puro, o butanol possui um número de octanas menor, de 87%, que é comparável ao da gasolina, saindo em desvantagem neste quesito.

Ainda é possível avaliar um combustível segundo sua pressão de vapor Reid, que é definida como a pressão de vapor absoluta exercida por um líquido a 100°F (ou 37,8°C). Para combustíveis, quanto maior a pressão de vapor Reid, mais facilidade haverá para a passagem da fase líquida para a gasosa, tornando mais fácil, conseqüentemente, a ignição deste combustível. O butanol apresenta pressão de vapor Reid inferior à do etanol e da gasolina, o que faz com que seu uso seja ainda mais prejudicado que o do etanol nos casos de partida a frio (Wu, 2007). No entanto, combustíveis de fácil vaporização e, conseqüentemente, com valores de pressão Reid mais elevados, precisam ser regulados, como é o caso da gasolina, pois um excesso de vaporização pode levar ao aumento da poluição gerada pelo combustível. A radiação solar ultravioleta converte estes compostos orgânicos voláteis juntamente aos gases NO_x em poluidores da camada de ozônio (U.S. Environmental Protection Agency, 2008). Dessa forma, o butanol pode ser usado em mistura com a gasolina para reduzir sua pressão de vapor Reid e melhorar seus índices de emissão.

A Tabela 3 mostra, em resumo, a comparação entre butanol, etanol e gasolina em relação às propriedades citadas e seus poderes caloríficos.

Tabela 3– Comparação entre n-Butanol, Etanol e Gasolina.

| Propriedade | Units | Butanol Puro | Etanol Puro | Gasolina Pura |
|---------------------------|--------------|---------------------|--------------------|----------------------|
| Número de Octanas | 100% | 87 | 113 | 85 - 94 |
| Pressão de Vapor Reid | Bar | 0,023 | 0,159 | 0,480 – 1,034 |
| Poder Calorífico Superior | MJ/litro | - | 23,6 | 34,8 |
| Poder Calorífico Inferior | MJ/litro | 27,8 | 21,9 | 31,8 |

Fontes: (Szulczyk, 2010) (Gallagher, 1998).

O poder calorífico superior de um combustível leva em consideração toda a energia que é gerada pelo combustível, inclusive a energia gasta para vaporizar a água que esteja presente. O poder calorífico inferior, por outro lado, não leva em consideração a energia gasta na vaporização da água, pois essa energia não poderá ser usada para a realização de trabalho no motor, sendo essa propriedade a mais utilizada nas pesquisas com motores (Hammerschlag, 2006). Segundo os dados, o butanol contém 86% da

energia presente na molécula da gasolina, enquanto o etanol contém aproximadamente 65%. A menor quantidade de poder calorífico reduz a aceleração do motor e a duração do volume de combustível, além de influenciar diretamente seu preço, fazendo com que um combustível que seja mais exotérmico tenha preço de venda mais alto.

2.3.1. Produção de butanol

A primeira rota primária de produção de butanol se dá por meio de fermentação, onde o álcool é obtido com o uso de microrganismos que transformam o açúcar presente na solução a ser fermentada em álcool. Dessa forma, produtores podem utilizar a mesma matéria-prima usada na produção de etanol para produzir butanol.

Os processos biológicos para a conversão de glicose pura em biocombustível são mostrados nas Equações 1 e 2:



A Equação 1 mostra a obtenção de etanol e a Equação 2 mostra a obtenção de butanol, ambos a partir da glicose. Teoricamente, uma tonelada de açúcar é capaz de render 648,2 litros de etanol ou 508,1 litros de butanol (assumindo massa específica de 0,798 kg/L para o primeiro e 0,8091 kg/L para o segundo). No entanto, etanol e butanol possuem uma diferença significativa. Leveduras, como a *Saccharomyces cerevisiae*, produzem etanol segundo apenas uma rota química, a dada pela Equação 1. A conversão gira em torno de 92 a 92,5%, com o restante do açúcar sendo usado para criar novos microrganismos (Hamelinck, Hooijdonk, & Faaij, 2005) (Stenzel, et al., 1980). A produção de butanol, por outro lado, gera vários produtos através do processo acetona-butanol-etanol (ABE). Microorganismos como *Clostridium acetobutylicum* ou *Clostridium beijerinckii* são capazes de criar acetona, butanol, etanol, dióxido de carbono, ácido acético, ácido butírico e quantidades residuais de gás hidrogênio (Ramey & Yang, 2004).

Apesar da primeira rota primária ser bem conhecida para a produção de butanol, esta apresenta como desvantagens a baixa viabilidade econômica devido à dificuldade de

obtenção de grandes quantidades de matéria-prima a custo competitivo, a baixa seletividade a butanol, a toxicidade do butanol aos microorganismos mesmo em baixas concentrações e os grandes volumes de água e diversos subprodutos envolvidos no processo, o que demanda gastos com processos de separação ineficientes e de grande demanda energética (Kumar, 2010).

Na segunda rota primária, o butanol é obtido por processo químico, conhecido como Oxo-síntese, que envolve a reação de propileno com monóxido de carbono e hidrogênio na presença de um catalisador de Cobalto ou Ródio. Da reação inicial é obtida uma mistura de n-butiraldeído e isobutiraldeído, produtos intermediários que posteriormente podem ser hidrogenados para a obtenção de n-butanol e iso-butanol (Park, 1996). A Oxo-síntese é, atualmente, o processo industrial mais utilizado para a obtenção de n-butanol em larga escala.

A terceira rota primária consiste na gaseificação de biomassa celulósica para gerar gás de síntese e, a partir deste, produzir butanol cataliticamente. Essa rota apresenta como desvantagens a baixa seletividade e a formação de diversos álcoois, o que também demanda gastos com energia para a sua remoção. Entretanto, há boas perspectivas do aumento da produção do etanol de 2º geração no país, o que levaria a uma redução deste custo.

2.4. Motor com Ignição por Centelha

O motor de ignição por centelha é um dos tipos de motor de combustão interna mais difundidos no mundo, juntamente com o motor de ignição por compressão, sendo este tipo de motor o mais utilizado para a queima de combustíveis como gasolina, etanol e butanol. Os motores de ignição por centelha também são chamados de motores ciclo Otto, em homenagem ao seu criador (Stone, 1992).

Como qualquer outro motor, tem o objetivo de transformar a energia presente no combustível em trabalho e, para tanto, conta com a presença de uma estrutura formada por pistão, biela e virabrequim, como pode ser visto na Figura 9. Quando ocorre a combustão no interior do cilindro, o pistão é movimentado linearmente, do ponto morto superior (PMS) ao ponto morto inferior (PMI), gerando um trabalho que é passado para a biela e transformado em um movimento de rotação pelo virabrequim (Kolchin & Demidov, 1984). Dada a simplicidade deste processo, o pequeno tamanho necessário pelo

motor e a alta razão potência-peso, esse tipo de motor é largamente utilizado para fins de transporte e geração de potência (Heywood, 1988).

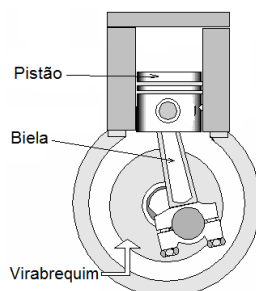


Figura 9 – Estrutura básica mostrando pistão, biela e virabrequim (Bhandari, 1994).

Nos motores de ignição por centelha, o combustível entra em ignição por meio de uma faísca, que gera uma frente de chama que se espalha pelo cilindro, enquanto que um motor de ignição por compressão gera tamanho aumento de temperatura e pressão durante a fase de compressão que o combustível entra em autoignição no interior do cilindro (Stone, 1992).

No interior de um cilindro, a diferença entre o volume máximo, quando o pistão está no PMI, e o volume mínimo, quando o pistão está no PMS, é denominada *volume deslocado*. A razão entre o volume máximo do cilindro e o volume mínimo é a razão de compressão, que possui valores típicos variando entre 8 e 14 para motores ciclo Otto (Heywood, 1988).

Os motores de ignição por centelha podem ter duas ou quatro etapas no ciclo de combustão. Comumente conhecido como motor de quatro tempos, um ciclo de operação com quatro etapas implica em quatro deslocamentos do pistão ou, em outras palavras, duas revoluções do virabrequim, conforme é mostrado na Figura 10.

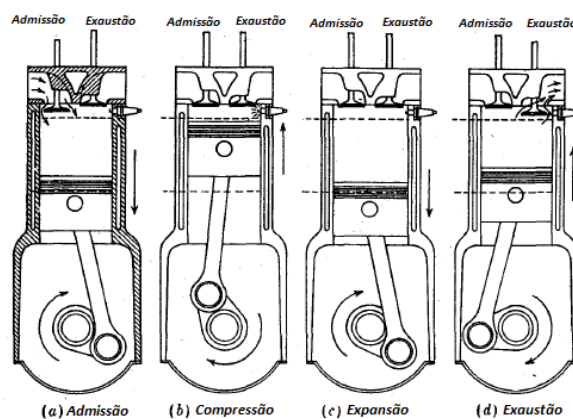


Figura 10 – Diferentes etapas de um motor de quatro tempos (Heywood, 1988).

As etapas de um motor de quatro tempos podem ser descritas da seguinte forma:

- *Fase de admissão* – Tem início nas vizinhanças do PMS e termina próximo ao PMI. Etapa na qual a mistura ar-combustível entra no cilindro por meio das válvulas de admissão;
- *Fase de compressão* – Inicia após a mistura ser admitida e as válvulas de admissão se fecharem. A mistura é comprimida a uma fração do volume inicial e, por meio de uma faísca, inicia-se a etapa de combustão da mistura, elevando rapidamente a temperatura e a pressão interna no cilindro;
- *Fase de expansão* – Os gases de combustão, sob alta temperatura e pressão, exercem trabalho no pistão, movendo-o para baixo e promovendo a rotação do virabrequim. Também é chamado de ciclo motor, pois é nele que efetivamente o trabalho é gerado.
- *Fase de exaustão*– As válvulas de exaustão são abertas e os gases da combustão são forçados para fora do cilindro pelo movimento do pistão e pela diferença entre a pressão interna e externa.

A variável mais comumente utilizada para a avaliação dos quatro tempos do ciclo de combustão é o CAD, sigla do inglês *crank angle degree*, que contabiliza o tempo do processo como o giro do virabrequim, em graus. Os processos que ocorrem em motores ocupam intervalos aproximadamente constantes de ângulo em uma ampla faixa de rotações. Costuma-se assumir que a mistura ar-combustível já se encontra totalmente homogeneizada no momento da admissão em um motor ciclo Otto (o que não ocorre para motores ciclo Diesel). Da mesma forma, no momento da admissão a mistura ar-combustível se combina com os gases residuais remanescentes do ciclo anterior. Após a válvula de admissão se fechar, o conteúdo do cilindro é comprimido a pressões e temperaturas acima dos valores atmosféricos, de forma que ocorre transferência de calor para o pistão, cabeçote e as paredes do cilindro. Essa transferência de calor é responsável pela diminuição da eficiência do motor, pois é uma energia que não se transforma em trabalho, sendo chamada de calor perdido. O calor perdido tem influência desprezível sobre os gases não queimados dentro do cilindro (Heywood, 1988).

A Figura 11 mostra a sequência de eventos que tipicamente ocorre em um motor com ignição por centelha de quatro tempos, com a variável independente sendo CAD. Os

comandos de válvula também são mostrados, sendo IVO (*inlet valve open*) a abertura das válvulas de admissão, IVC (*inlet valve close*) o fechamento das válvulas de admissão, EVO (*exhaust valve open*) a abertura das válvulas de exaustão e EVC (*exhaust valve close*) o fechamento das válvulas de exaustão. A fração de massa queimada (x_b) de combustível também é mostrada na segunda parte da figura, onde seu valor teórico varia de 0 a 1 conforme o andamento do ciclo de combustão, sendo 0 no início do processo de combustão e 1 no início do processo de expansão, o que representaria uma queima teórica total do combustível na câmara de combustão.

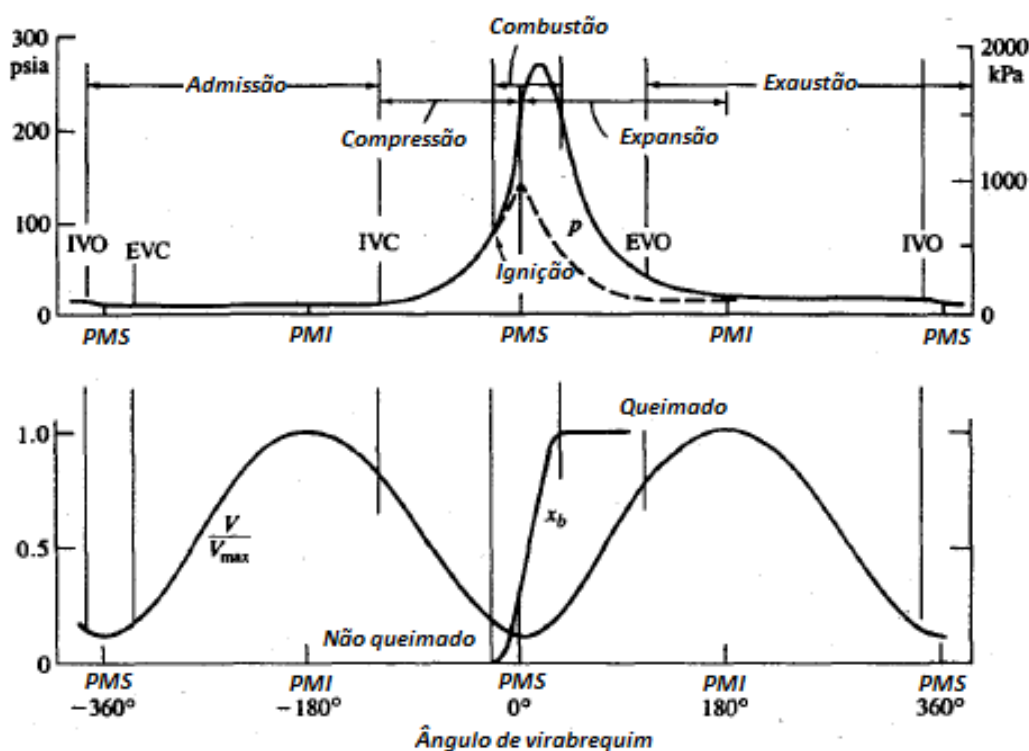


Figura 11 – Pressão, volume e fração de massa queimada do combustível no cilindro durante o processo de combustão (Heywood, 1988).

Para dar início ao processo de combustão, uma faísca é produzida pela vela de ignição entre 10° e 40° antes do PMS, de forma que uma chama turbulenta se propaga através da mistura de ar, combustível e gases residuais e se extingue quando em contato com as paredes do cilindro. A duração da combustão varia de acordo com o projeto e a operação do motor, mas tipicamente se situa em um intervalo de 40° a 60° do virabrequim (Heywood, 1988). Um exemplo de sistema de ignição é mostrado na Figura 12.

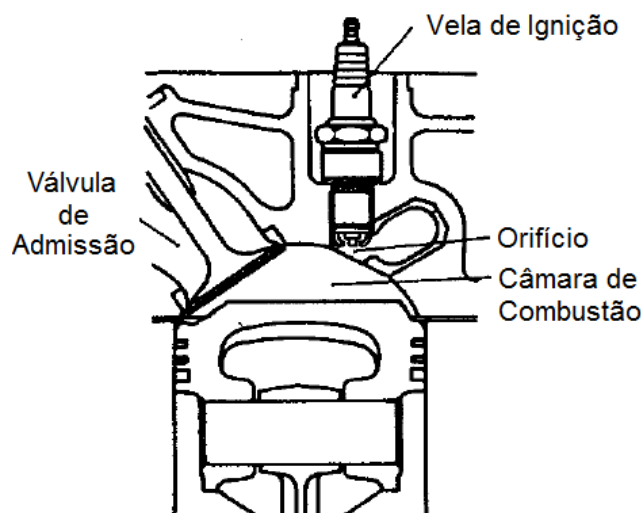


Figura 12 – Sistema de ignição de um motor com ignição por centelha (Heywood, 1988).

Com o início da combustão, a pressão no cilindro se eleva a níveis maiores do que seria se apenas o ciclo de compressão ocorresse isoladamente (representado pela linha pontilhada na Figura 11). Devido a variações na quantidade e na composição da mistura introduzida no cilindro, bem como no teor de gases residuais, o formato da curva de pressão versus CAD não é exatamente o mesmo no decorrer de cada ciclo.

O momento da faísca de ignição no motor varia, existindo um momento ótimo para quando as massas de ar e combustível dentro do cilindro sofrem ignição gerando o maior valor de torque possível. A este momento se dá o nome de *maximum brake-torque* (MBT). A presença de gases residuais, a diluição da mistura ar-combustível e o aumento de rotação provocam maior atraso da ignição e menor velocidade de queima da mistura, de modo que geralmente é necessário avançar o ângulo de ignição, ou seja, adiantar o CAD no qual a faísca ocorre na vela, de forma que o valor do torque se situe o mais próximo possível do ótimo (Stone, 1992).

2.5. Processo de Destilação

A operação unitária de destilação é um método usado para separar os componentes de uma solução líquida, que depende da distribuição destes vários componentes entre uma fase vapor e uma fase líquida. Todos os componentes têm presença nas duas fases. A fase vapor é criada a partir da fase líquida por vaporização no ponto de bolha. O requerimento básico para que haja separação dos componentes por destilação é que a composição do

vapor seja diferente da composição do líquido ao qual ele está em equilíbrio na temperatura de ponto de bolha do líquido. A destilação, então, é uma operação usada para separação quando todos os componentes da solução são voláteis, com volatilidades suficientemente diferentes para que um tenha predominância de extração (Geankoplis, 1993).

As colunas de destilação possuem diversas classificações. As principais são relacionadas com o método de separação, mais especificamente os tipos de internos usados nas torres, e o regime de operação. Os internos de torres de destilação mais comuns são de três tipos: recheio, randômico ou estruturado; pratos, com variadas formas, e misto, com um segmento sendo dividido por pratos e outro por recheio. Ainda, as colunas podem operar em regime contínuo, semicontínuo ou descontínuo, cada um com suas peculiaridades. Neste trabalho, o foco se dará em colunas de pratos operando em regime descontínuo.

2.5.1. Coluna de destilação de pratos

A transferência de massa em um prato realiza-se através das gotas ou bolhas formadas pela passagem de vapor dentro da fase líquida, como mostra a Figura 13. Esse fenômeno de formação de espuma começa quando o líquido chega a um prato inferior, por meio de um orifício na lateral do prato chamado *downcomer*. Ao chegar ao prato, o líquido distribuído sobre a superfície do mesmo encontra-se com o vapor que está passando através dos furos, válvulas ou borbulhadores existentes na bandeja, formando assim a espuma. Essa espuma percorre o prato até verter por um novo *downcomer*. No *downcomer*, a espuma se desfaz e somente o líquido livre de bolhas de vapor passa para o prato inferior. Acima da bandeja, a espuma coalesce em gotas, enquanto o vapor, praticamente sem líquido, sobe ao prato superior (Caldas, Lacerda, & Veloso, 2003).

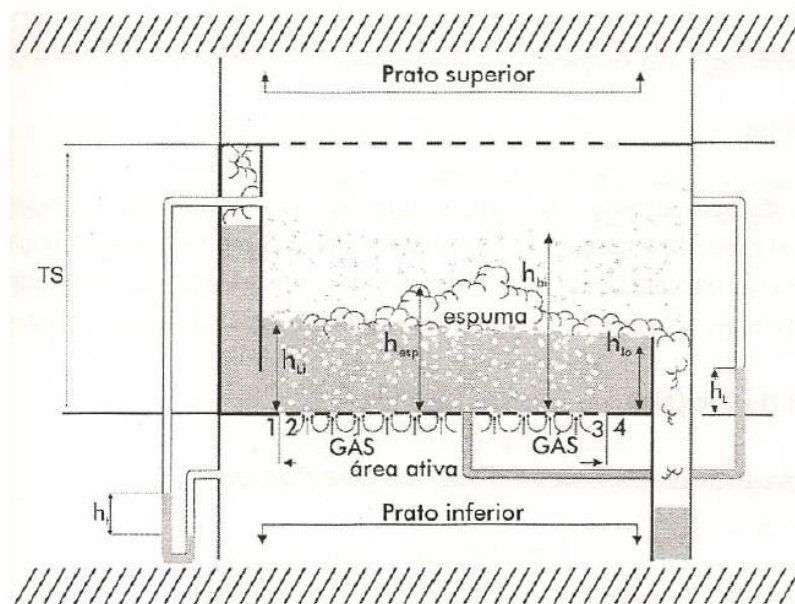


Figura 13 – Processo de borbulhamento e movimentação de líquido e gás de um prato (Caldas, Lacerda, & Veloso, 2003).

Os pratos que não possuem *downcomer* geralmente são planos e possuem furos que permitem a passagem de líquido e vapor, de forma intermitente e contracorrente. Como vantagem, a construção deste tipo de prato é simples e de menor custo e, como desvantagem, o contato entre a fase líquida e a fase vapor não é tão eficiente, diminuindo a eficiência de separação da coluna. Um exemplo desse tipo de prato com furos é a bandeja de duplo fluxo que, devido à grande área de abertura, possui excelente adequação à operação com líquidos de elevada incrustação ou com bastantes sedimentos, a despeito de uma baixa eficiência de separação. A eficiência de separação neste tipo de prato pode ainda ser reduzida caso a velocidade do vapor se reduza (Kister, 1992).

2.5.2. Regime de destilação descontínuo

O regime de destilação descontínuo pode ser considerado bastante eficiente, permitindo o fracionamento de uma mistura multicomponente em seus constituintes com pureza elevada em uma única coluna. Devido à sua flexibilidade e ao seu baixo custo de investimento, indústrias que produzem produtos de química fina, como a indústria farmacêutica, estão tornando o seu uso cada vez mais relevante. Existem, no entanto, algumas desvantagens inerentes a esse regime de operação, como a demanda de energia elevada e altas temperaturas de operação no recipiente de alimentação. Esses fatores,

aliados a tempos de residência elevados, podem levar à degradação térmica das substâncias (Warter, Demicoli, & Stichlmair, 2004).

A destilação descontínua é frequentemente utilizada para produções em pequena escala. Devido à sua flexibilidade, permite lidar com as incertezas do material alimentado e as especificações do produto. Um arranjo comum de uma coluna de destilação descontínua de pratos é mostrado na Figura 14.

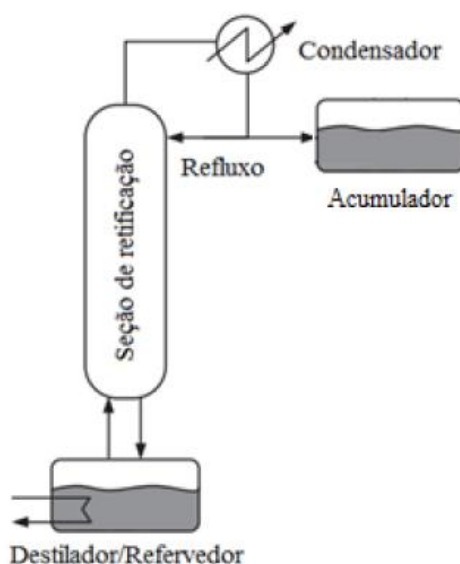


Figura 14 – Representação de uma coluna de destilação descontínua (Diwekar, 1995).

Um modelo simples de coluna consiste, basicamente, em três partes:

- O refervedor, um reservatório localizado em sua base, onde a mistura de composição inicial é inserida;
- A coluna de retificação, composta por pratos e acoplada a um sistema de condensação parcial ou total;
- O acumulador, onde é armazenado o produto da destilação.

Com a carga inicial inserida no refervedor, a coluna passa a ser aquecida para que ocorra o fluxo ascendente de vapor. À medida que o vapor formado no refervedor avança ao longo dos pratos, fica rico no componente mais volátil da mistura, até chegar ao topo e ser condensado. Com a condensação no topo da coluna, surgem duas alternativas para o líquido formado: ser retirado como produto final ou retornar, total ou parcialmente, à coluna, misturando-se novamente com o vapor ascendente. A segunda opção é chamada

de refluxo, e permite uma troca de massa adicional entre líquido e vapor, que faz com que o processo dure mais tempo, mas tenha uma eficiência maior de separação dos compostos da mistura, tornando a fase vapor mais rica no componente mais volátil e a fase líquida no menos volátil. A razão de refluxo é dada então como a razão entre o destilado formado e o líquido que retorna à coluna (Mutjaba, 2004).

2.5.3. Destilação da mistura etanol-água

O etanol e a água formam uma mistura azeotrópica à fração volumétrica de aproximadamente 95,6% (v/v), ou fração molar de 0,894 (mol de etanol/mol de solução) à temperatura de 78,2°C, conforme ilustrado na Figura 15. Quando um azeótropo é evaporado, o vapor resultante tem a mesma relação entre os componentes que a mistura original da fase líquida. Essa característica impede que simples colunas de destilação produzam etanol anidro, necessitando de alguns processos e técnicas adequadas para atingir esse nível de pureza. Os métodos de desidratação do etanol mais comumente utilizados são a destilação extrativa e azeotrópica, a destilação a vácuo e os processos de separação com membranas moleculares (Haelssig, 2011).

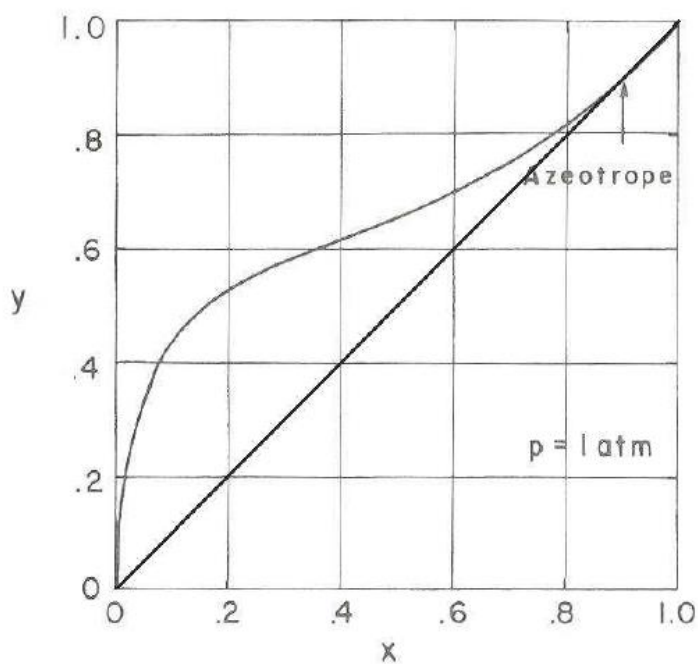


Figura 15–Diagrama x-y para a mistura etanol-água (Wankat, 1988).

2.6. Modelos Computacionais para Simulação

Para abordar modelos computacionais, é necessário que a definição do termo simulação seja feita. Uma resposta mais simplificada pode definir simulação como o uso de um modelo matemático/lógico como veículo experimental para responder questões referentes a um determinado sistema. Essa definição consegue ser eficiente e ao mesmo tempo cuidadosa no uso das palavras, evitando presumir certas condições ou propósitos implícitos. Por exemplo, modelos computacionais podem envolver diferentes linhas de funcionamento, podendo seguir eventos discretos ou formas contínuas, e o sistema a ser descrito pode existir ou ser teórico (Fishwick, 1988).

Um processo de simulação, em geral, segue etapas tanto no mundo real quanto no virtual, englobando alguns conceitos como (Balci, 1997) (Zeigler, 1984):

- Objeto – faz parte do mundo real, podendo exibir grande variação de comportamento dependendo da forma como é estudado;
- Modelo Base – é uma representação hipotética das propriedades do objeto, que deve ser válida em todos os possíveis contextos, descrevendo as facetas do objeto. Não pode ser considerado como um Modelo Final justamente por ser impossível de ser alcançado;
- Sistema – é um objeto bem definido no mundo real, operando sob condições específicas e tendo comportamento conhecido;
- Quadro experimental – são as condições experimentais as quais o sistema é submetido, podendo tanto ser definido como os objetivos que o experimentador possui para um sistema no mundo real quanto para um modelo, através de simulação;
- Modelo (Rotinas) – dá uma descrição precisa do sistema operando sob um determinado quadro experimental. A precisão, neste caso, depende da acurácia de algumas propriedades do sistema definidas pelo experimentador;
- Experimentação – é o ato físico de se fazer um experimento. Em geral, envolve observação do sistema e medição de suas propriedades;
- Simulação – descreve o comportamento dinâmico de um sistema por meio de variáveis de entrada/saída. A simulação busca mimetizar o mundo real,

usando técnicas simbólicas ou numéricas, e pode ser chamada como experimentação virtual, pois muitas vezes é usada para obter respostas de maneira mais rápida e menos custosa do que pelo método físico;

- Verificação – é o processo de checagem da consistência do modelo de simulação com o modelo conceitual que foi base de sua criação. Depende muitas vezes do ambiente virtual onde se está trabalhando, em especial do compilador usado para as rotinas de trabalho;
- Validação – é o processo de comparar as medições experimentais com os resultados de simulação para um determinado quadro experimental.

A seguir, a Figura 16 busca mostrar a relação existente entre o experimento real e o experimento virtual.

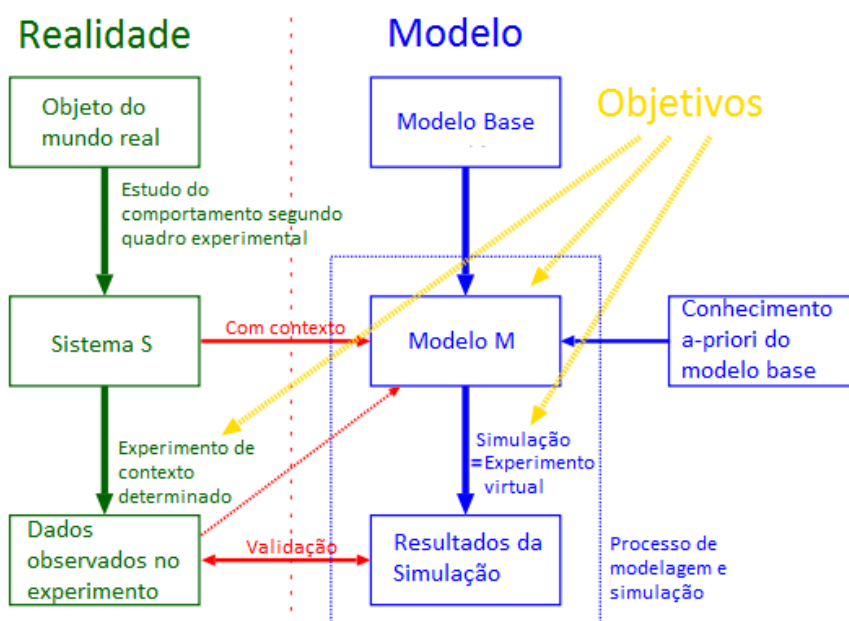


Figura 16 – Relação entre experimento real e experimento virtual (Zeigler, 1984).

Neste trabalho, o foco em modelagem e simulação foi para os processos de combustão de etanol super-hidratado e butanol em um motor ciclo Otto, utilizando para tanto um modelo termodinâmico de duas zonas para a avaliação do ciclo de combustão, e para o processo de destilação em batelada da mistura de água e etanol, utilizando um modelo de coluna de pratos para avaliação do gasto energético e da fração molar de etanol na mistura destilada.

2.6.1. Modelagem e Simulação de Motores de Ignição por Centelha

O uso de simulações como ferramenta de auxílio para o desenvolvimento de motores ocorre há muito tempo. O criador do motor ciclo de ignição por centelha, Nicolaus A. Otto, calculou por meio de simulações o trabalho esperado de ciclo motores antes de começar a usar protótipos (Chiodi, 2011). Na época, as simulações não eram feitas de maneira computacional como são atualmente, mas sim por meio de cálculos manuais, sendo os gráficos gerados posteriormente conforme os resultados experimentais, como mostrado na Figura 17.

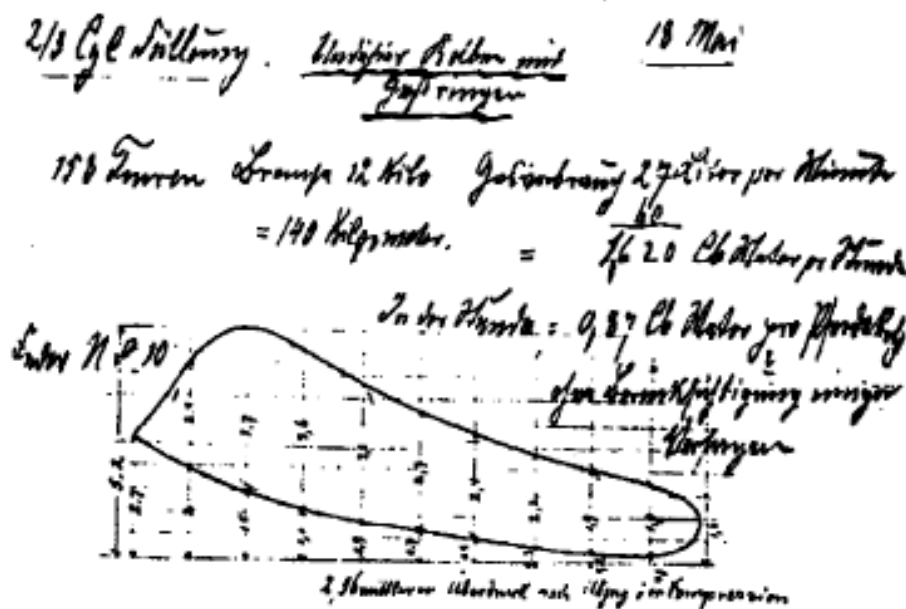


Figura 17 – Diagrama experimental de P×V obtido por Otto em seus experimentos com motores em 18/05/1876 (Chiodi, 2011).

A fim de representar os processos que ocorrem em um motor durante seu funcionamento, dois tipos de modelos foram desenvolvidos: os termodinâmicos, com as equações baseadas no princípio de conservação de energia; e os fluidodinâmicos, onde o foco é a movimentação do fluido no interior do motor (Heywood, 1988). Ainda, modelos termodinâmicos podem ser denominados de *zero-dimensionais*, indicando que suas equações desprezam os movimentos do fluido nas três dimensões, e *quasi-dimensionais*, quando algum fenômeno de transferência também é levado em consideração nos cálculos, frequentemente pelo uso de modelos $k-\epsilon$ para o cálculo da turbulência do fluido. Os modelos fluidodinâmicos entram na categoria dos *CFD* (do inglês *Computational Fluid Dynamics*), tendo como característica a necessidade de informações geométricas

detalhadas do motor e das propriedades termodinâmicas do combustível utilizado para realizar a simulação, chegando a resultados muito precisos com relação à movimentação tridimensional do fluido e a processos como o de combustão.

A existência de uma grande quantidade de processos torna a investigação do ciclo de combustão de um motor algo muito complexo de ser modelado em sua totalidade, pois as equações de conservação, por si só, não são capazes de descrever todos os fenômenos. Dessa forma, relações empíricas e diversas aproximações são frequentemente utilizadas para a modelagem dos processos (Heywood, 1988).

Para o estudo da transferência de calor em motores de combustão interna, a exceção de modelos em *CFD*, correlações empíricas são utilizadas com frequência, parte por proporcionarem resultados com boa aproximação aos modelos mais complexos, e também por terem um custo computacional bastante baixo, o que é fundamental para modelos *zero-dimensionais* e *quasi-dimensionais*. Dentre os modelos empíricos, a correlação de Woschni, para a determinação do coeficiente médio de transferência de calor no interior do cilindro, é o mais conhecido e utilizado. Além deste, várias outras correlações também são conhecidas, e utilizadas em maior ou menor grau, como as correlações de Sitkei e Hohenberg (Lounici, 2010). A correlação de Wiebe, para a determinação da fração queimada de combustível durante a fase de combustão, também é uma das correlações mais utilizadas para a modelagem de motores de combustão interna, tais como o ciclo Otto e o ciclo Diesel.

Em 1986, Ferguson lançou uma obra onde destaca os principais processos envolvendo o funcionamento de motores de combustão interna, como fatores que influenciam a transferência de calor e massa dentro do cilindro, perda de massa por *blowby* (vazamento pelos anéis do cilindro), equilíbrio químico e geração de gases de exaustão para alguns combustíveis, voltando seu estudo para a criação de rotinas computacionais na linguagem de programação Fortran (acrônimo para *IBM Mathematical Formula Translation System*). Essas rotinas simulam eventos de combustão, perdas de calor, enchimento e esvaziamento do cilindro com a mistura ar-combustível, entre outros (Ferguson, 1986). As propriedades termodinâmicas dos gases de combustão são calculadas por meio de tabelas contendo valores do equilíbrio químico complexo dos diversos compostos nos bancos de dados das rotinas (Gordon & McBride, 1971), baseadas nas tabelas termoquímicas JANAF (National Bureau of Standards; The Dow Chemical Company, 1965).

Em 2002, as rotinas criadas por Ferguson foram adaptadas à linguagem Matlab® (Buttsworth, 2002), com a adição de algumas sub-rotinas, como a de cálculo das propriedades termodinâmicas dos gases de combustão por meio das tabelas Chemkin (Reaction Design, 2000). O presente trabalho usa o relatório feito por Buttsworth como base para a adaptação de um modelo termodinâmico de duas zonas com foco na queima de biocombustíveis em um motor de ignição por centelha.

Modelos termodinâmicos de duas zonas são ferramentas interessantes de simulação para motores de combustão interna. As duas zonas, espacialmente homogêneas, ocorrem durante o ciclo de combustão do motor, separadas por uma interface de espessura infinitesimal. A zona “não queimada” é formada pela mistura ar-combustível que ainda não reagiu, com temperaturas mais baixas, enquanto a zona “queimada” é formada pelos produtos de combustão, com temperaturas mais altas sendo alcançadas, como pode ser visto na Figura 18. Modelos termodinâmicos como este dependem muito da eficiência da rotina de transferência de calor que é utilizada, pois o uso de correlações que subestimem ou superestimem a transferência de calor durante a simulação pode acarretar previsões ruins da curva de pressão no interior do cilindro e parâmetros de eficiência não condizentes com a realidade. É necessária então uma investigação das correlações de transferência de calor para definir qual a mais indicada para os tipos de motor e combustível utilizados, pois em geral uma determinada correlação é usada sem maiores explicações sobre o porquê de sua escolha (Lounici, 2010).

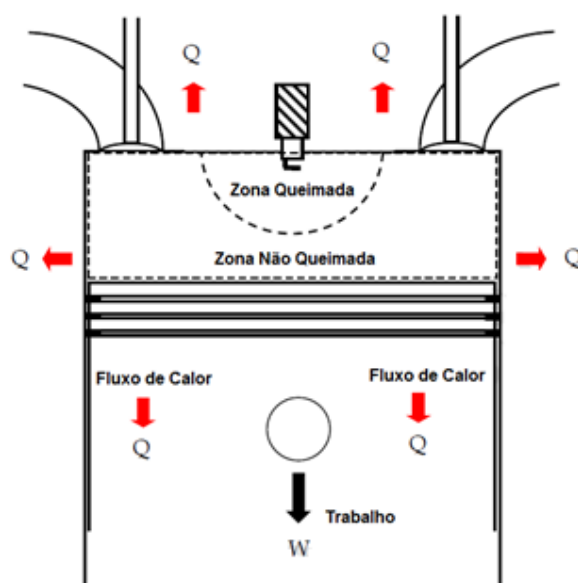


Figura 18 – Representação de um modelo de duas zonas (Lounici, 2010).

Os diferentes tipos de modelos de simulação para motores de combustão interna foram testados e comparados em diversos casos e, como ilustra a Figura 19, modelos *zero-dimensionais* (chamados também de termodinâmicos) e *quasi-dimensionais* tem custo computacional muito semelhante, enquanto modelos CFD podem ter simulações bem mais longas, durando um ou mais dias (Chiodi, 2011).

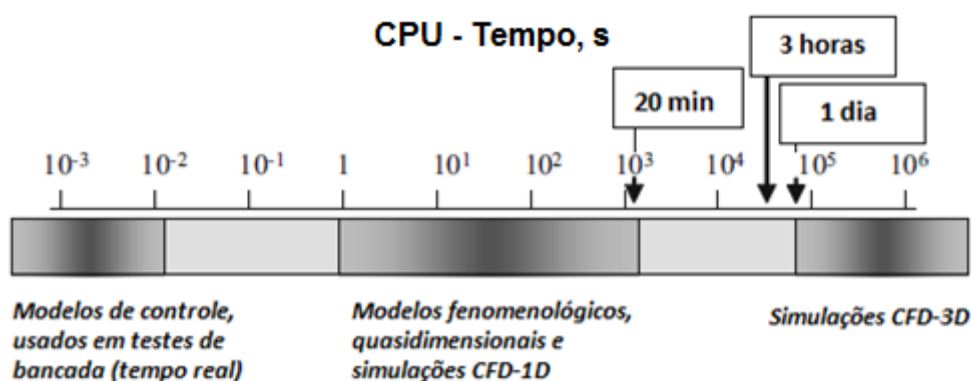


Figura 19 – Custo computacional de cada tipo de modelo de simulação para motores de combustão interna (Chiodi, 2011).

As comparações feitas entre os tipos de modelos também abordaram a capacidade de predições feitas, mostrando que mesmo exigindo muito mais capacidade de processamento, modelos de CFD obtêm respostas semelhantes aos modelos *zero-dimensionais* de uma zona e *quasi-dimensionais*, com testes feitos em um motor operando em estado *motoring*, ou seja, sendo mecanicamente movimentado para realizar as rotações do virabrequim. Os resultados deixaram claro que, quando o motor não é complexo ou quando a precisão dos resultados não precisa ser muito alta, os modelos de CFD são dispensáveis frente ao baixíssimo custo computacional e boa resposta nos resultados dos modelos mais simples (Pariotis, Kosmadakis, & Rakopoulos, 2012). É preciso notar que a modelagem em CFD de um motor em estado de *motoring* é bastante simples em comparação ao de *firing*, por não envolver o processo de combustão. No caso de um motor operando em *firing*, os resultados obtidos por um modelo de CFD provavelmente apresentarão maior distanciamento em relações aos demais no quesito precisão, mas o modelo também exigirá mais capacidade de processamento do microcomputador, devido à complexidade envolvida na queima de um combustível.

2.6.2. Modelagem e Simulação de Colunas de Destilação Descontínua

Em 1893, por meio de cálculos dos estágios de equilíbrio em estado estacionário, a primeira modelagem de colunas de destilação foi criada. Estas equações envolviam balanços parciais e globais de matéria e energia entre as fases líquida e vapor (Noeres, Kenig, & Gorak, 2003). O primeiro modelo de destilação descontínua foi proposto em 1902, consistindo em um único estágio de equilíbrio onde o vapor é removido do destilador durante um intervalo de tempo determinado e é posteriormente condensado, gerando um produto líquido (Rayleigh, 1902). Somente na década de 50, com o surgimento dos computadores, os investimentos realizados foram suficientes para o desenvolvimento de rotinas e simuladores para colunas de destilação. Mesmo assim, a capacidade de processamento dos computadores da época ainda era baixa, fazendo com que os modelos ainda fossem relativamente simples. No fim da década de 60, um modelo de simulação foi apresentado com um sistema de equações diferenciais para representar a dinâmica da coluna de destilação multicomponente em regime descontínuo (Distefano, 1968) e, a partir da década de 70, os simuladores comerciais surgiram na indústria e modelos mais rigorosos passaram a ser utilizados (Kister, 1992).

Em modelos de colunas de destilação, três tipos de modelagem são comumente utilizados: a modelagem baseada em equações fenomenológicas, com equações descrevendo os fenômenos de transferência de massa, calor e quantidade de movimento ao longo do processo; a modelagem baseada em equações empíricas, que usa relações determinadas por meio de experimentação para obter resultados do processo; e a modelagem híbrida, que associa equações fenomenológicas e equações empíricas, buscando aproveitar ao máximo as vantagens de cada tipo para a realização da simulação. Em geral, modelos fenomenológicos tem uma utilização mais ampla, mas menor precisão nos resultados quando comparados aos modelos empíricos, que servem bem à modelagem de uma coluna específica (Mutjaba, 2004).

A modelagem de colunas de destilação depende das características do processo escolhido. Destilação contínua e descontínua, por exemplo, diferem em termos de alimentação da coluna. Outra importante diferença se dá em relação ao tipo de internos da coluna, pois colunas de pratos e colunas de recheio devem ter métodos diferentes para a avaliação da transferência de massa (Trabizi & Edwards, 1992).

Na Figura 20 é possível ver o esquema de funcionamento de um modelo de simulação de estágios de equilíbrio. Em cada estágio existem as entradas e saídas de

líquido (L) e de vapor (V) dos pratos adjacentes, eventualmente podendo existir uma entrada de alimentação (para o caso de regime contínuo), todas com suas respectivas composições e cargas térmicas. O equilíbrio termodinâmico é alcançado quando são satisfeitas as condições de equilíbrio químico, térmico e mecânico do estágio. O equilíbrio químico ocorre quando há igualdade entre as fugacidades (\hat{f}), o equilíbrio térmico se dá pela igualdade de temperaturas (T) e o equilíbrio mecânico pela igualdade de pressões (P) entre a fase líquida e a fase vapor (Simons, 2007).

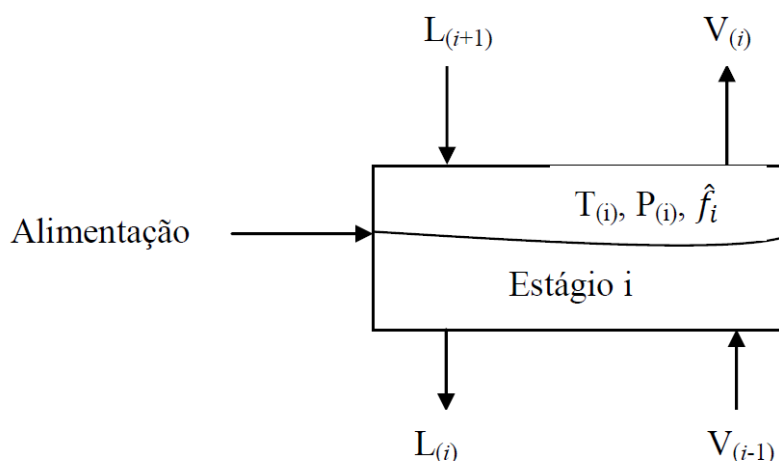


Figura 20 – Esquema de um estágio de equilíbrio em um modelo de simulação de destilação (Simons, 2007).

As considerações mais comuns feitas para modelos de estágio de equilíbrio para o processo de destilação são de que líquido e vapor formam uma mistura perfeita, que o estágio esteja em equilíbrio térmico e sem gradiente de temperatura, que a pressão no prato seja constante e que o acúmulo de líquido e vapor nos estágios seja constante (Mutjaba, 2004).

Durante o processo de simulação do modelo computacional, a integração numérica do sistema de equações algébrico-diferenciais (EADs) formado na destilação descontínua é uma das etapas mais críticas na dinâmica da coluna. As equações diferenciais, de matéria e energia, estão em função de composição e entalpia para cada estágio, além de equações algébricas para o cálculo dos fluxos internos de vapor e líquido, para o cálculo da vazão de refluxo, para os cálculos do modelo termodinâmicos utilizados, entre outras relações (Diwekar, 1995). Um típico sistema de equações algébrico-diferenciais de uma coluna de destilação consiste em um grande e esparsa conjunto de equações diferenciais e de equações algébricas lineares e não-lineares. As não-

linearidades são geradas no cálculo das propriedades termodinâmicas, como a fugacidade e as entalpias, dependentes das temperaturas. Geralmente o sistema de equações diferenciais formado possui autovalores de ordem de grandeza muito diferentes, sendo conhecidos como sistemas rígidos (*stiff*).

Para a resolução das EADs formadas, alguns métodos são geralmente mais empregados: método de diferenciação regressiva e método de diferenciação numérica. Para os métodos de diferenciação regressiva (BDFs), a rotina de DASSL é a mais conhecida e utilizada, sendo um método multipasso linear dependente dos passos anteriores, cujo aumento de precisão decorre das consecutivas correções feitas ao passo seguinte (Petzhold, 1982). Alguns métodos de diferenciação numérica são de passo simples, como os de Runge-Kutta. A dificuldade encontrada por esses métodos na resolução de problemas *stiff* se dá pela grande variação existente em torno da resposta de um sistema rígido de EADs. O passo simples, em geral, acaba divergindo da solução mais estável para o sistema e sendo desvantajoso em relação aos BDFs. Levando isso em consideração, métodos de diferenciação numérica multipasso foram criados, sendo o de Klopfenstein-Shampine um dos principais. Com o intuito de resolver equações diferenciais implícitas, o método consegue obter soluções ainda mais satisfatórias que os BDFs, com eficiência e estabilidade semelhantes, e com passos até 26% maiores, possibilitando uma resolução mais rápida para sistemas de até segunda ordem. Para ordens superiores, os resultados tendem a ser os mesmos dos BDFs (Klopfenstein, 1971) (Shampine, 1980).

2.7. Estimação de Parâmetros

As equações obtidas pela modelagem dos processos experimentais podem conter uma série de parâmetros que não são conhecidos, a priori, pelo experimentador. Dessa forma, o método utilizado para a estimação desses parâmetros consiste em um passo importante para o modelo matemático, mantendo assim a precisão do modelo em predizer dados experimentais ou o comportamento do processo (Schwaab & Pinto, 2007).

A estimação de parâmetros visa, então, ajustar o modelo matemático ao experimento observado, de forma que os resultados alcançados sejam próximos aos dados obtidos experimentalmente. Para tanto, é necessário que se faça uma otimização, que nada

mais é do que utilizar um método apropriado para reduzir ao menor valor uma dada função objetivo, como a Equação 3:

$$F_{obj} = \sum (y_{exp} - y_{mod})^2 \quad (3)$$

O termo y_{exp} representa os dados experimentais obtidos, enquanto o termo y_{mod} representa os dados gerados pelo modelo. A equação apresentada é uma das mais utilizadas como função objetivo, chamada de mínimos quadrados. Os resultados obtidos pela minimização de uma função de mínimos quadrados satisfazem alguns requisitos necessários para que o sistema seja consistente, sendo eles: necessidade da solução ser real e positiva; ser igual a zero se, e somente se, y_{exp} for igual a y_{mod} ; ser comutativa; ser capaz de satisfazer uma desigualdade triangular (Schwaab & Pinto, 2007).

Escolhida a função objetivo a ser minimizada, o método de otimização mais adequado precisa ser definido. Os três principais métodos de otimização são: método de busca direta, método de busca indireta e método heurístico. Destes três, o presente trabalho utilizará apenas o método de busca indireta, que se utiliza das derivadas para determinar a direção de busca da otimização.

Nos métodos indiretos, a utilização das derivadas das funções busca corrigir o passo seguinte, de forma que a direção da busca é adequada e a avaliação da função objetivo a cada iteração deve ser melhor que a anterior. Portanto, um problema de minimização deve seguir:

$$f(x^{k+1}) < f(x^k) \quad (4)$$

A direção de busca, para ser ótima, precisa satisfazer a seguinte condição:

$$\nabla^T f(x) \cdot s < 0 \quad (5)$$

Cujo suporte vem da relação:

$$\nabla^T f(x) \cdot s^k = |\nabla f(x^k)| |s^k| \cos \theta \quad (6)$$

Para um ângulo de 90° na Equação 6, a função não terá nenhuma melhoria. Para o intervalo de $0 \leq \theta \leq 90^\circ$, a função irá aumentar, o oposto do que é exigido na minimização. Portanto, a Equação 5 precisa ser verdadeira para garantir a minimização.

2.7.1. Métodos de Otimização

O Método do Gradiente é um método indireto que usa apenas a primeira derivada da função objetivo. Sendo o gradiente o maior aumento, ou diminuição, da função $f(x)$ no ponto x , para a maximização de uma função objetivo a direção de busca é simplesmente o gradiente dessa função, chamada de “subida mais íngreme”. Dessa forma, para a minimização, a direção de busca é justamente o negativo do gradiente da função objetivo, chamada de “descida mais íngreme”.

Consequentemente, o próximo passo do método para um problema de minimização vai obedecer ao que é definido pela Equação 7:

$$x^{k+1} = x^k - \lambda^k \nabla f(x^k) \quad (7)$$

Onde x^k e x^{k+1} são pontos sucessivos em x para a k -ésima e a k -ésima+1 iterações, λ^k é um escalar que determina o comprimento do passo na direção de busca e $\nabla f(x^k)$ é o gradiente da função no k -ésimo ponto. O procedimento do método do gradiente é repetido até que a função objetivo não mude mais, sob uma determinada tolerância.

Outro método derivativo muito comum é o Método de Newton. O Método de Newton usa ambas as derivadas da função, de primeira e de segunda ordem, portanto este método pode levar em consideração a curvatura de $f(x)$ no passo k e encontrar uma direção de busca melhor. O mínimo da função objetivo em x^k pode ser obtido pela soma do gradiente da função no passo k mais a derivada de segunda ordem, representada pela matriz Hessiana, no passo k , multiplicada pela distância x de $k-1$ até k , conforme Equação 8.

$$\nabla f(x^k) + \mathbf{H}(x^k) \cdot \Delta x^k = 0 \quad (8)$$

Para uma função quadrática, apenas um passo é necessário para chegar ao mínimo. No entanto, para uma função não-linear mais geral, mais passos são necessários. Dessa forma, pode ser útil reescrever a Equação 8 como:

$$s^k = -[\mathbf{H}(x^k)]^{-1}\nabla f(x^k) \quad (9)$$

Onde s^k é dado pela Equação 10:

$$s^k = \frac{x^{k+1} - x^k}{\lambda^k} = \frac{\Delta x^k}{\lambda^k} \quad (10)$$

Uma vez que para o Método de Newton o escalar do comprimento do passo λ é igual a um, a Equação 9 pode ser reescrita para evitar uma operação de inversão de matriz conforme a Equação 11, sendo resolvida para Δx^k :

$$\mathbf{H}(x^k) \cdot \Delta x^k = \nabla f(x^k) \quad (11)$$

Selecionando o método mais apropriado para o problema a ser resolvido, passa a haver a interação entre o método de otimização e as equações do modelo durante a fase de estimação de parâmetros. Quando a função objetivo escolhida chega a um valor mínimo satisfatório, o método de otimização cumpre sua função e o modelo passa a funcionar com os coeficientes estimados através do método, sem a necessidade de nova otimização caso as condições testadas sejam as mesmas.

3. COMPARATIVE ANALYSIS OF DIFFERENT HEAT TRANSFER CORRELATIONS IN A TWO-ZONE COMBUSTION MODEL APPLIED ON A SI ENGINE FUELED WITH WET ETHANOL

J. L. S. Fagundez¹, R. L. Sari², M. E. S. Martins², N. P. G. Salau¹

¹Graduation Program in Chemical Engineering, Universidade Federal de Santa Maria

²Mechanical Engineering Department, Universidade Federal de Santa Maria

Abstract

Ethanol has been the world's most used renewable fuel for engines in the last decades. In Brazil, as the market share of hydrous ethanol fuel has progressively reduced in comparison to gasoline due to high production costs. This market loss opens space for the rise of a possible solution: an ethanol fuel with high hydration, also known as wet ethanol, with reduced production costs, mainly during the distillation process. This work focuses on modelling the combustion cycle of an SI engine running with both hydrous ethanol fuel, which has about 95% of ethanol in water by volume, and four wet ethanol fuel blends, with water volume fractions of 10% (E90W10), 20% (E80W20), 30% (E70W30) and 40% (E60W40). Thus, a two-zone combustion model was implemented with the mass fraction burned calculated through the Wiebe function and four different heat transfer correlations: Woschni, Hohenberg, Sitkei and Annand. To correctly evaluate the use of these ethanol fuels, a parameter estimation technique was used to calibrate both Wiebe and heat transfer model parameters for each simulation made. Experimental pressure traces from a SI engine were used to validate predictions of the two-zone combustion model and the influence of parameter estimation. All engine tests were performed with constant engine speed of 1800 rpm and the 50% mass fraction burned point set to 10° ATDC. Results showed that Hohenberg's correlation was the most accurate, being able to predict with high precision the in-cylinder pressure and heat flux through the cylinder walls in an SI engine. The parameter estimation technique had great influence in calibrating the Wiebe equation parameters to match the tests conditions, but had irrelevant results in the estimation of the heat transfer correlations parameters. In addition, the use of wet ethanol fuels has shown stable combustion and engine operation, indicating concrete possibilities of commercial use in the future.

Keywords: Heat transfer; Two-zone combustion model; Parameter estimation; Wet ethanol; Spark-ignition engines.

¹ To whom all correspondence should be addressed. E-mail: ninasalau@ufsm.br
Address: Chemical Engineering Department, UFSM – Av. Roraima, 1000, Cidade Universitária - Bairro Camobi. 97105-900 Santa Maria, RS – Brazil.
Phone: +55-55-3220-8448- Fax: +55-55-3220-8030.

1. Introduction

Biofuels, such as ethanol, are emerging in the last decades as a solution for the energy and emission problems generated with the use of fossil fuels. In the 70s, the Brazilian government implemented a program called PRO-ALCOOL, encouraging the use of ethanol through subsidies given to the fuel production industry. The program made possible an 11% reduction of CO₂ emissions compared to the use of only fossil fuel in the same period [1]. This scenario was lately reversed and hydrous ethanol fuel (HEF) has been losing market to gasoline, mainly because of high production and transportation costs.

Alternatively, high water content (wet) ethanol emerges as a solution to the elevated costs of HEF. The use of wet ethanol can reduce the energy costs of the distillation process and eliminate the need of dehydration, transforming an energy expenditure of 37% in a value close to 3% for the final stages of production [2]. Thus, if technically feasible, the use of wet ethanol in internal combustion engines would be of great interest. This feasibility already had further studies pointing that wet ethanol not only is capable of substituting HEF, but is able to improve some efficiency parameters of the engine [3].

To evaluate the engine performance using HEF and wet ethanol fuels, a large amount of testing is required. It is common to use computational internal combustion engine models for these initial assessments to both reduce the costs involved in real engine testing and find the engine limitations without the need to put it in extreme operating conditions. There are three classes of engine computational models to perform the simulations needed: zero-dimensional models (also known as thermodynamic models); quasi-dimensional models; and computational fluid dynamics (CFD) models. Of these three, the zero-dimensional models are preferably used [4].

Thermodynamic models are one of the simplest and fastest methods to model engine combustion process. Engine designers may find that experimentally based zero-dimensional codes are more useful for design and development applications. If an experimental model is developed based on an engine's experimental data, this model can be used for new engines with similar design in a predictive manner to provide some qualitative trends [5]. A comparative study between a zero-dimensional model, a quasi-dimensional model and a CFD model used to simulate a motored engine demonstrated that the difference in the achieved results was negligible in comparison to the computational cost, much higher for the CFD model than the other two [6].

The analyses in this paper consider a two-zone model for combustion. Models of this family may represent a very interesting simulation tool, especially for SI engines due to the way that combustion occurs. The flame front, infinitesimally thin, separates the chamber in a "burned" hot zone and a much cooler "unburned" zone [5]. The heat transfer correlation used can vary depending on the engine type, the fuel blend and the tests conditions. Woschni, Hohenberg and Annand correlations are some of the common choices, often chosen by random, without justification.

The heat transfers are particularly important in the combustion chamber energy balance, since they account for approximately 30 to 40% of the energy consideration. The gases temperatures can reach values around 2800 K, making the heat flux induced reach several tens megawatts per square meter for some engines [7]. High temperatures can also damage the engine structure, since maximum metal temperatures are limited to much lower values than the peak temperatures from combustion, requiring that cooling for the cylinder head, cylinder walls and piston must be provided. In regions of the cylinder with high heat flux, thermal stresses must be kept below levels that would cause fatigue cracking, where temperatures must be less than about 400°C for cast iron and 300°C for

aluminum alloys. Also, the gas-side surface of the cylinder wall must be kept below about 180°C to prevent deterioration of the lubricating oil film [8]. These problems show the importance in studying the heat transfer and how it could affect engine performance, efficiency and even emissions.

This work focus on predict the convective heat transfer occurring from the combustion gases to the cylinder walls in a SI engine, fueled with five different ethanol blends, during the phases of compression, combustion and expansion of the combustion cycle. The fuels tested were HEF and four blends of wet ethanol, differentiated by volume of each component of the mixture: E90W10, with 90% of ethanol and 10% of water; E80W20, with 80% of ethanol and 20% of water; E70W30, with 70% of ethanol and 30% of water; and E60W40, with 60% of ethanol and 40% of water. Different heat transfer correlations were implemented for the simulations, with their parameters being estimated to better fit the engine and fuel configurations, and in-cylinder pressure trends from a SI engine were used to validate the zero-dimensional model and define what correlation is able to represent more accurately the engine operation.

2. Description of the model

The two-zone combustion model adopted was surrounded by a control volume comprising the interior of a cylinder in an engine operating on Otto cycle. The governing equations of the model include the energy conservation equation, the mass conservation equation, the equation of ideal gas and sub models comprising combustion, heat transfer, variation of the cylinder volume, and composition of air, fuel, and residual gas mixture. The equations describing these models can be found in several publications and works about internal combustion engines [5] [8] [9].

Some assumptions were considered for the two-zone combustion model: two zones spatially homogeneous are assumed for the combustion process. These zones are called “unburned” and “burned” zones, and they are separated from each other by an infinitesimally thin flame front; all gases are considered to be ideal gases during the thermodynamic cycle; the in-cylinder pressure is considered equal for the two zones formed during combustion; the temperature of the cylinder walls is considered uniform and constant. The model also considers full vaporization of the fuel when it enters the combustion chamber. In fuels with higher amount of water, the full vaporization may not occur, generating an increase of pressure at the compression phase.

The model simulates the interval of the cycle where the intake and exhaust valves are closed, so it is assumed that the initial condition is one in which the compression cycle begins (PMI, $\theta = -180^\circ$) and the final one in which the expansion cycle ends (PMS, $\theta = +180^\circ$). The air-fuel mixture is assumed to be completely vaporized at the time of intake, even under high levels of ethanol hydration. This implies that the heat loss caused by the possible effects of vaporization of the water inside the cylinder shall not be computed as an explicit term in the heat transfer model. On the other hand, the effect of fuel hydration is assumed to focus solely on the heat exchange coefficient of each of the zones. The model does not consider any other effects due to fuel hydration.

Based on the first law of thermodynamics, a closed system internal energy is equal to the difference between heat transferred and work generated by the system:

$$\Delta U = Q - W \quad (1)$$

The purpose of the model is to determine the change in thermodynamic state during the cycle as a function of the crank angle, θ . Thus, taking the derivative of equation (1), yields:

$$m \frac{du}{d\theta} + u \frac{dm}{d\theta} = \frac{dQ}{d\theta} - P \frac{dV_c}{d\theta} + \frac{d(\dot{m}_l h_l)}{d\theta} \quad (2)$$

Where \dot{m}_l and h_l are the rate of total mass leaked and its enthalpy, respectively, m is the fuel mass, u is the internal energy, Q is the transferred heat, P is the in-cylinder pressure, and V_c the in-cylinder volume. The model assumes an engine in which the valves are closed, the mass variation in the cylinder is due only to losses from leaks in the rings (*blowby*), thus:

$$\frac{d(\dot{m}_l h_l)}{d\theta} = -\frac{\dot{m}_b h_l}{\omega} \quad (3)$$

Where ω is the rotation speed of the engine, \dot{m}_b the rate of mass leaked and h_l the enthalpy of the leaked mass. Substituting equation (3) in (2) we obtain the general form of the energy equation for a control volume that describes the content inside the cylinder:

$$m \frac{du}{d\theta} + u \frac{dm}{d\theta} = \frac{dQ}{d\theta} - P \frac{dV_c}{d\theta} - \frac{\dot{m}_b h_l}{\omega} \quad (4)$$

2.1 Thermodynamic properties

Equation (4) describes how the properties of interest will vary with crank angle, but not their variation as a function of temperature and pressure. This dependence is expressed by the following relations:

$$u = f(T, P) \rightarrow u = U/m = x u_b + (1 - x) u_u \quad (5)$$

$$v = f(T, P) \rightarrow v = \frac{V_c}{m} = x v_b + (1 - x) v_u \quad (6)$$

$$h = f(T, P) \rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (7)$$

$$s^0 = f(T, P) \quad (8)$$

Subscripts b and u represent the burned and unburned zones, respectively, and x represent the fraction of the fuel between them. Entropy is measured only in the unburned gas zone, as this is considered as an open system losing mass due to the combustion process. Thus, for the burned zone:

$$\frac{dv_b}{d\theta} = \frac{v_b}{T_b} \frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln T_b} \frac{dT_b}{d\theta} + \frac{v_b}{P} \frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln P} \frac{dP}{d\theta} \quad (9)$$

$$\frac{du_b}{d\theta} = \left(C_{pb} - \frac{Pv_b}{T_b} \frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln T_b} \right) \frac{dT_b}{d\theta} - v_b \left(\frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln T_b} + \frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln P} \right) \frac{dP}{d\theta} \quad (10)$$

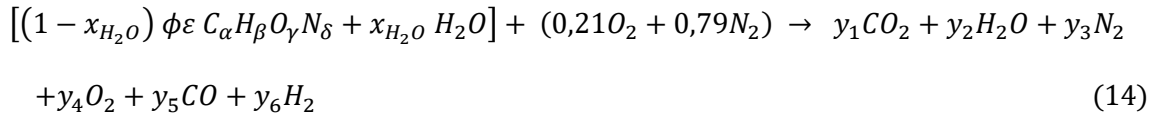
And for the unburned zone:

$$\frac{dv_u}{d\theta} = \frac{v_u}{T_u} \frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln T_u} \frac{dT_u}{d\theta} + \frac{v_u}{P} \frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln P} \frac{dP}{d\theta} \quad (11)$$

$$\frac{du_u}{d\theta} = \left(C_{pu} - \frac{Pv_u}{T_u} \frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln T_u} \right) \frac{dT_u}{d\theta} - v_u \left(\frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln T_u} + \frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln P} \right) \frac{dP}{d\theta} \quad (12)$$

$$\frac{ds_u}{d\theta} = \frac{C_{pu}}{T_u} \frac{dT_u}{d\theta} - \frac{v_u}{T_u} \frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln T_u} \frac{dP}{d\theta} \quad (13)$$

To determine the initial composition of the mixture of air, fuel, and residual gases it was used the model developed by Ferguson [9], which allows the evaluation of the initial thermodynamic state of the fuel blend. In order to do so, an overall reaction was structured to simulate the burning of a hydrated fuel:



In the above equation ε is the stoichiometric fuel/air ratio, ϕ is the equivalence ratio of the blend, x_{H_2O} the molar fraction of water in the fuel, and y_n the mole fraction of each component. For ethanol, we have $\alpha = 2$, $\beta = 6$, $\gamma = 1$ and $\delta = 0$. The equation (above) can be corrected to include the residual fraction, f , so that the mass fraction of each component is:

$$x_n = (1 - f)x_{n,u} + fx_{n,b} \quad (15)$$

Where $x_{n,u}$ and $x_{n,b}$ represent the mass fraction of component n in unburned and burned zones, respectively.

To estimate the thermodynamic properties of these components it is possible to choose between Gordon and McBride parameters [10] or the Chemkin thermodynamic

database [11], fitting the polynomial curves generated with data provided in the thermochemical tables of JANAF [12]. The variations of specific heat, enthalpy and entropy with temperature are given in Equation 16, Equation 17 and Equation 18, respectively.

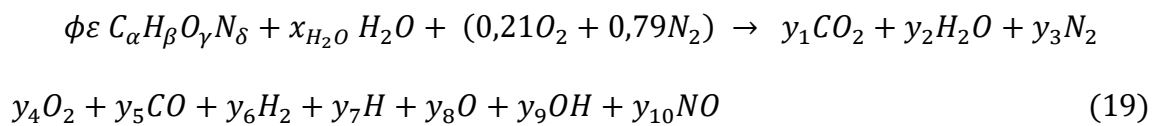
$$\frac{cp_i}{R} = a_{1,i} + a_{2,i} \cdot T + a_{3,i} \cdot T^2 + a_{4,i} \cdot T^3 + a_{5,i} \cdot T^4 \quad (16)$$

$$\frac{h_i}{R \cdot T} = a_{1,i} + \frac{a_{2,i}}{2} \cdot T + \frac{a_{3,i}}{3} \cdot T^2 + \frac{a_{4,i}}{4} \cdot T^3 + \frac{a_{5,i}}{5} \cdot T^4 + \frac{a_{6,i}}{T} \quad (17)$$

$$\frac{s_i^0}{R} = a_{1,i} \ln T + a_{2,i} \cdot T + \frac{a_{3,i}}{2} \cdot T^2 + \frac{a_{4,i}}{3} \cdot T^3 + \frac{a_{5,i}}{4} \cdot T^4 + a_{7,i} \quad (18)$$

The parameters are constant in two temperature ranges: $300 < T < 1000$ (K) and $1000 < T < 5000$ (K). The first range is convenient for the “unburned” zone calculations, while the second range facilitate the “burned” zone estimations. The index i represents the specie from which the property is needed. There are ten species considered as possible products in the combustion process for this model: CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 , CO , H_2 , H , O , OH and NO .

To determine the composition of the products, the chemical equilibrium model presented by Ferguson [9] was used; it considers that the only species of relevance due to dissociation are O , H , OH , and NO . Thus, the following equilibrium relation is considered:



Through an atomic balance, it is possible to obtain equations for C, H, O, and N. The insertion of six equilibrium constants gives consistency to the system, because it provides eleven equations for the ten mole fractions y_i and for the number of moles N. The dissociation reactions, their respective equilibrium constants, and their resolution are fully described by Ferguson [9]. With the estimated composition of the products, the enthalpy, entropy, specific volume, and specific internal energy could be calculated.

2.2 Volume and cylinder mass

The volume of the cylinder at a given crank angle is determined by Equation (20):

$$V_c = V_{TDC} \left\{ 1 + \frac{r-1}{2} \left[1 - \cos \theta + \frac{2l}{S_t} \left(1 - \left(1 - \frac{S_t^2}{4l^2} \sin^2 \theta \right)^{1/2} \right) \right] \right\} \quad (20)$$

Where r is the compression ratio, l is the length of the connecting rod, S_t is the piston stroke, and V_{TDC} is the in-cylinder volume at the top dead center (TDC). The mass variation in the interior of the cylinder is a function of the losses caused by leakage, represented by the *blowby* constant C_{blowby} , and given by:

$$m = m_1 \cdot \exp[-C_{blowby} \cdot (\theta - \theta_1)/\omega] \quad (21)$$

The initial mass m_1 in $\theta = \theta_1$ (start of compression) is specified by the ratio between the in-cylinder volume at the bottom dead center (V_{BDC}) and the specific volume of the blend at initial pressure and temperature:

$$m_1 = \frac{V_{BDC}}{v_1} \quad (22)$$

2.3 Combustion

For combustion, *Wiebe's* equation was used to estimate the burned mass fraction:

$$x_b = 1 - \exp \left[-a \left(\frac{\theta - \theta_i}{\Delta\theta} \right)^{b+1} \right] \quad (23)$$

Where $\Delta\theta$ represents the combustion duration, θ_i is the angle in which the combustion start and a and b are adjusting parameters of the mass fraction burned curve. Parameters a and b , and the combustion duration $\Delta\theta$ are estimated for each fuel blend.

2.4 Heat transfer

There are three different modes of heat transfer: diffusion, convection and radiation. In this work, only the convective heat transfer was modeled and evaluated,

except in one of the heat transfer correlations tested, that predicts the radiation influence on the heat transfer coefficient. Heat is transferred through fluids in motion and between a fluid and a solid surface in relative motion. When motion is produced by forces other than gravity, the term “forced convection” is used [8].

The gas-wall convective heat transfer can be expressed in terms of heat transmitted from the burned and unburned zones to the cylinder walls, with “w” subscript to represent the wall temperature:

$$\frac{dQ}{d\theta} = \frac{\dot{Q}_b - \dot{Q}_u}{\omega} \quad (24)$$

$$\dot{Q}_b = h_b A_b (T_b - T_w) \quad (25)$$

$$\dot{Q}_u = h_u A_u (T_u - T_w) \quad (26)$$

The heat transfer rate is then estimated from the in-cylinder pressure, unburned and burned gas temperatures, combustion chamber surface area and wall temperature, assuming gas velocities scaled with mean piston speed.

2.4.1 Heat transfer correlations

During combustion, the temperature of the exhaust gases increases significantly, with a maximum that can reach up to 2800 K. This induces the expansion of these gases and, therefore, an increase in their movement. It is during this time that heat transfer is most important [9].

This transfer of heat between the gases and the chamber walls is non-uniform and transient, generally becoming complicated to evaluate. Many approaches may be used depending on the required result, with the equations being separated according to the method used to predict heat transfer: correlations for time-averaged heat flux, correlations for instantaneous spatial average coefficients and correlations for instantaneous local

coefficients [8]. Only the ones from the second class would be considered, since a spatial average coefficient is necessary and sufficient to carry out the calculations. To determine the heat transfer coefficient, four different heat transfer correlations were implemented and tested.

Woschni's correlation [13] is well-known, widely used for both SI and Diesel engines and is given by Equation (27).

$$h_c = C_1 \cdot \left[B^{-0,2} \cdot P^{-0,8} \cdot \left((C_2 \cdot v_{mp}) + C_3 \cdot \frac{V_d \cdot T_1}{P_1 \cdot T_1} \cdot (P - P_{mot}) \right)^{0,8} \cdot T^{-0,53} \right] \quad (27)$$

Where B is the cylinder bore, P is the in-cylinder pressure, v_{mp} is the piston mean speed, V_d is the displaced volume, T_1 is the temperature at admission, P_1 is the pressure at admission, P_{mot} is the motored trend pressure and T is the in-cylinder temperature. C_1 , C_2 and C_3 are the parameters to be estimated.

According to Hohenberg [14], Woschni's correlation underestimates the heat transfer coefficient during compression and overestimates it during combustion. In addition, he stressed its difficulty of use. Based on Woschni's work, Hohenberg proposed the correlation given by Equation (28).

$$h_c = C_1 \cdot V_c^{-0,06} \cdot P^{0,8} \cdot T^{-0,4} (C_2 - v_{mp})^{0,8} \quad (28)$$

Where V_c is the in-cylinder volume, P is the in-cylinder pressure, T is the in-cylinder temperature and v_{mp} is the piston mean speed. C_1 and C_2 are the parameters to be estimated.

Similar to the previous two is Sitkei's correlation [15], although less used, given by Equation (29).

$$h_c = 2.36 \cdot 10^{-4} \cdot (1 + C_1) \cdot \frac{(P \cdot v_{mp})^{0,7} \cdot A^{0,3}}{T^{0,2} \cdot (4V_c)^{0,3}} \quad (29)$$

Where P is the in-cylinder pressure, v_{mp} is the mean piston speed, A is the combustion chamber area, T is the in-cylinder temperature and V_c is the in-cylinder volume. The parameter to be estimated for this correlation is C_1 .

Unlike the previous three that were created for Diesel engines and, afterwards, adapted for the SI ones, Annand's correlation originated from tests with SI engines [16]. The heat transfer coefficient is evaluated as shown in Equation (30).

$$h_c = C_1 \cdot \frac{k_g}{B} \cdot Re^{0,7} + 4.3e^{-9} \cdot \frac{(T_g^4 - T_w^4)}{(T_g - T_w)} \quad (30)$$

Where k_g is the thermal conductivity coefficient, B is the cylinder bore, Re is the Reynolds number, T_g is the zonal temperature and T_w is the wall temperature. The parameter to be estimated is C_1 . The second term of Equation (30) accounts the radiation influence, which most often is neglected for SI engines.

2.5 Heat flux

After determining the value of the heat transfer coefficient, the heat flux in the gas-wall can be estimated dividing Equation (25) and Equation (26) by the burned zone area and the unburned zone area, respectively, resulting in:

$$\dot{q}_b = h_b(T_b - T_w) \quad (31)$$

$$\dot{q}_u = h_u(T_u - T_w) \quad (32)$$

The initial heat flux, at compression phase and early combustion phase, is due to the unburned fuel and air mixture, representing the unburned zone of the cylinder area. After the ignition spark, a burned zone is formed and is represented from middle to end of the combustion phase and the remaining expansion phase. The heat flux in the burned zone should be always greater than that in its unburned counterpart. Figure 1 shows the

measured heat flux in a SI engine in different operating conditions [17], where combustion phase can be identified at the time of rapid growth of the heat flux.

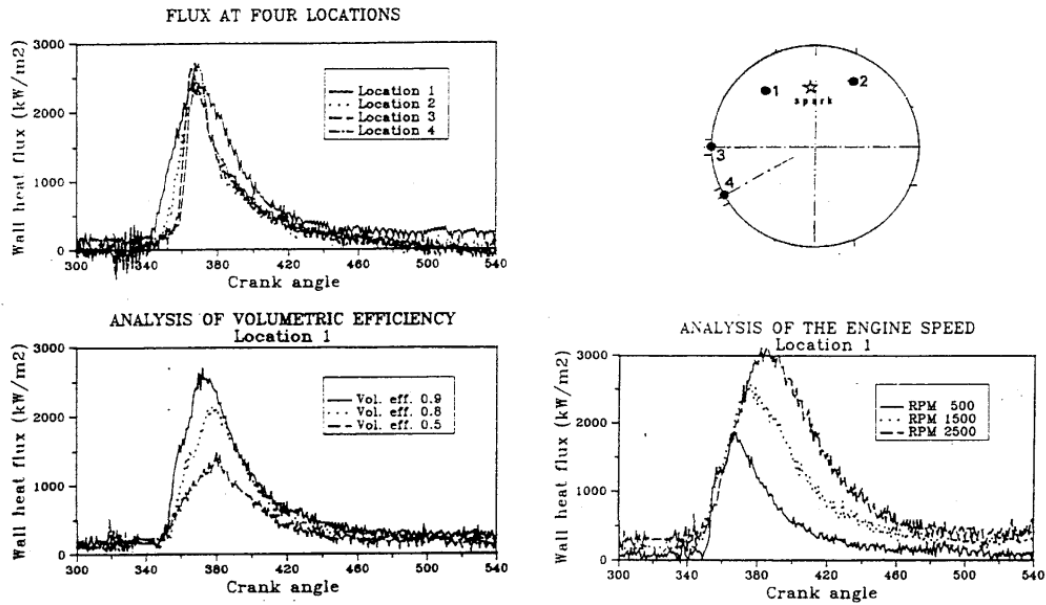


Figure 1 – Heat flux measured inside a SI engine cylinder in different operating conditions [17].

2.6 Numerical and computational methods

For the numerical integration of the differential equations the function *ode45* of the MatLab® software was used, which has the standard integrating method of Dormand-Prince, one of the techniques associated with the Runge-Kutta method [18]. This method implies the truncation of terms in the fifth order, by obtaining an extra degree of freedom for allowing seven function evaluations in lower orders, and extended regions of absolute stability.

2.7 Parameter estimation

Parameter estimations for the Wiebe equation and the chosen heat transfer correlation were made with the *lsqnonlin* function, an internal function of MatLab®. The *lsqnonlin* function solves nonlinear least-squares curve fitting problems of the form:

$$\min_x \|f(x)\|_2^2 = \min_x (f_1(x)^2 + f_2(x)^2 + \dots + f_n(x)^2) \quad (33)$$

Rather than compute the value $\|f(x)\|_2^2$ (the sum of squares), *lsqnonlin* function requires the user-defined function to compute the vector-valued function:

$$f(x) = \begin{bmatrix} f_1(x) \\ f_2(x) \\ \vdots \\ f_n(x) \end{bmatrix} \quad (34)$$

Being a least-squares procedure, nonlinear least-squares has some of the same advantages (and disadvantages) that linear least-squares regression has over other methods. The method has a fairly well-developed theory for computing confidence, prediction and calibration intervals to answer scientific and engineering questions. In most cases the probabilistic interpretation of the intervals produced by nonlinear regression are only approximately correct, but these intervals still work very well in practice. As a disadvantage, the use of iterative procedures requires the user to provide starting values for the unknown parameters before the software can begin the optimization. The starting values must be reasonably close to the as yet unknown parameter estimates or the optimization procedure may not converge [19].

The algorithm used for the optimization procedure is called *trust-region-reflective*. Its basic idea is to approximate f with a simpler function q , which reasonably reflects the behavior of function f in a neighborhood N around the point x . This neighborhood is the region of trust. A trial step s is computed by minimizing (or approximately minimizing) over N . This is the trust-region sub problem:

$$\min_s \{q(s), s \in N\} \quad (35)$$

The current point is updated to be $x + s$ if $f(x + s) < f(x)$. Otherwise, the current point remains unchanged and N , the region of trust, is shrunk and the trial step computation is repeated. After a number of steps, if $f(x + s)$ cannot be further minimized, the method stops and the solution for the optimization is shown [20].

3. Methodology

The methodology used in the tests with the experimental SI engine was to stabilize it at the speed of 1800 rpm and seek for a fixed crank angle of 10° ATDC for 50% of fuel mass fraction burned, adjusting the ignition advance for each fuel blend to fulfill this objective. As for the simulations with the two-zone combustion model, the methodology was, at first, to calibrate the Wiebe parameters to match the experimental data and then to estimate the heat transfer correlations parameters, with subsequent achievement of results for in-cylinder pressure and heat flux through the cylinder walls.

3.1 Experimental setup

An Agrale[®] M90 single-cylinder engine, which originally operated in Diesel cycle, was used to carry out the experimental tests. The engine was modified to operate with spark ignition by replacing the diesel injector in the cylinder head with a spark plug and the installation of a electronic engine management system and a throttle body to control engine load. Besides, compression ratio was decreased in order to avoid knock in high loads. The engine characteristics are shown in Table 1.

Table 1 - Test engine information.

| | |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| Brand/Model | AGRALE M-90, single-cylinder engine |
| Operation | Otto cycle |
| Combustion system | Port fuel injection (PFI) |
| Cooling system | Forced-air |
| Cylinder bore (mm) | 90 |
| Piston stroke (mm) | 105 |
| Rod length (mm) | 180 |
| Compression ratio | 12:1 |
| Displacement (cm ³) | 668 |

Wet ethanol blends were prepared from hydrous ethanol collected from a small experimental distillery in the university. The characterization of all samples was performed in an *Anton Paar* densimeter, model DMA 4500M. The synthesized samples were then characterized in the densimeter to check for composition, assuming a maximum deviation of ± 0.5 % in volumetric concentration. The characterization of all mixtures was carried out under environment conditions (1 atm and 20°C).

The new spark ignition, throttle and port fuel injection systems were controlled by a commercial electronic control unit (ECU). A Bosch LSU 4.2 broadband lambda probe was installed to measure the oxygen concentration in the exhaust gas and thus to control the air fuel ratio at which the engine was operating.

Engine load was applied with an Eddy current dynamometer. For the measurement of fuel consumption, a 100 ml burette with 0.2 ml resolution was used. The pressure within the cylinder was acquired using a gallium orthophosphate (GaPO₄) piezoelectric pressure transducer AVL GH14D, with an associated error of ± 0.3 bar, according to the manufacturer. For measuring the inlet pressure and exhaust pressure, transducers

MPX4250AP were used from Freescale Semiconductor manufacturer, with absolute error of ± 0.05 bar. All pressure signals were crank angle related by using an incremental encoder Veeder Root B58 N with resolution of 0.1 CAD.

The signals from the pressure sensors, sprocket, *trigger* and lambda were acquired through an NI USB - 6259 data acquisition board from *National Instruments*, with a maximum sampling rate of 1.25 MS/s. The acquisition rate for each signal was 130 kHz.

3.2 Trials

All tests were carried at 1800 RPM due to the electrical grid frequency in Brazil (related to generator speed operations). At the beginning of each test, stable operation of the engine was sought in the range with target BMEP of 6.4 bar (manually controlled) due to the original cooling system limitations. Next, fuel injection was corrected for stoichiometric operation ($\lambda=1$) and spark advance was carried in order to achieve the center of combustion at 10° ATDC for every fuel blend tested.

The five fuels tested differ due to the volumes of ethanol and water in the mixture. The fuel blends are: hydrous ethanol fuel (HEF) and mixtures of ethanol and water in the proportions of 90% (E90W10), 80% (E80W20), 70% (E70W30) and 60% (E60W40) by volume of ethanol.

The experimental conditions for each test are shown in Table 2:

Table 2 – Operational conditions.

| Test | HEF | E90W10 | E80W20 | E70W30 | E60W40 |
|----------------------|------|--------|--------|--------|--------|
| RPM | 1808 | 1804 | 1812 | 1807 | 1813 |
| Lambda | 1.02 | 0.99 | 1.01 | 1.01 | 1.07 |
| Spark Timing (°BTDC) | 4 | 6.5 | 4 | 7.5 | 9 |

| | | | | | |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Torque (N·m) | 35.3 | 35 | 35.2 | 36 | 34.4 |
| Intake temperature (°C) | 24 | 26 | 27 | 28 | 29 |
| Exhaust temperature (°C) | 578.50 | 575.10 | 564.49 | 550.22 | 545.80 |
| Fuel Consumption (ml/s) | 1.13 | 1.19 | 1.37 | 1.54 | 1.82 |

For all tests, the temperature of the outer wall of the cylinder and the term of mass loss by *blowby* were kept constant and equal to 420 K and 0, respectively.

4. Results

The experimental data of in-cylinder pressure were used to compare and evaluate the heat transfer correlations results.

The parameters estimation for the two-zone combustion model is shown first. Then, the results for each fuel blend are shown in figures for the simulation of the in-cylinder pressure and the heat flux through the cylinder walls for the four heat transfer correlations, followed by a brief analysis and a comparison of the correlations used.

4.1 Parameter estimation results

The objective function to be minimized in this work, using the nonlinear least-squares curve fitting of Equation (33), is given by:

$$\min_{\theta} \|f(x)\|_2^2 = \|P_{exp}(\theta) - P_{mod}(\theta)\|^2 \quad (36)$$

Where P_{exp} are the experimental pressure trend values as a function of the crank angle and P_{mod} are the modeled in-cylinder pressure values calculated with the two-zone

combustion model. The parameters of Wiebe equation and the chosen heat transfer correlation are denoted by θ .

Considering the Wiebe equation, if 99.9% of the fuel introduced is burned, parameter a assumes the value of 6.908. The variation of the form factor b involves a dissymmetry of the distribution, therefore of the heat release. A low value is related to fast flame development and the increase in b generates late combustions and a shift of the combustion peak. The combustion duration angle, $\Delta\theta$, is also unknown. Table 3 shows the results for these three parameters calibrated for each of the five fuel blends.

Table 3 – Wiebe equation calibrated parameters.

| Parameter | HEF | E90W10 | E80W20 | E70W30 | E60W40 |
|--------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| a | 1.53 | 1.58 | 1.67 | 1.76 | 1.70 |
| b | 0.54 | 0.92 | 0.56 | 0.70 | 0.74 |
| $\Delta\theta(^{\circ})$ | 34.75 | 38.56 | 41.10 | 48.50 | 49.07 |

The development of the heat transfer correlations used in this work took into account a series of tests on Diesel engines and, more recently, on SI engines running with gasoline. Therefore, each correlation had a certain number of parameters, whose ranges were determined based on the results obtained in those tests in order to adjust the equations for the type of engine and fuel being used. Table 4 shows the values, or ranges, adopted for these original parameters.

Table 4 – Heat transfer correlations original parameters.

| Correlation | Woschni | | | Hohenberg | | Sitkei | Annand |
|-------------|---------|-------|-------|-----------|-------|--------|--------|
| Parameter | C_1 | C_2 | C_3 | C_1 | C_2 | C_1 | C_1 |

| | | | | | | | |
|-------|-----------|------|------------------------|-----|-----|----------|------------|
| Value | 110 - 130 | 2.28 | $3.24 \cdot 10^{-3}$ * | 130 | 1.4 | 0 – 0.35 | 0.35 – 0.8 |
|-------|-----------|------|------------------------|-----|-----|----------|------------|

* C_3 is 0 during compression phase.

Different engines and fuels, or even different conditions than the ones used in the original tests, could result in different ranges for these parameters [8]. Based on that, a series of estimations were made in order to discover the optimum ranges of the heat transfer correlations parameters for the case of HEF and wet ethanol fuels in SI engines. The calibrated parameters can be seen in Table 5.

Table 5 – Heat transfer correlations calibrated parameters

| Correlation | Parameter | HEF | E90W10 | E80W20 | E70W30 | E60W40 |
|-------------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Hohenberg | C_1 | 139.78 | 141.23 | 140.07 | 141.13 | 140.29 |
| | C_2 | 3.12 | 3.21 | 2.95 | 3.14 | 3.27 |
| Woschni | C_1 | 149.98 | 151.21 | 143.64 | 148.58 | 137.34 |
| | C_2 | 2.82 | 4.26 | 3.18 | 3.50 | 5.40 |
| | C_3 | 0.02 | 0.01 | 0.07 | 0.01 | 0.01 |
| Sitkei | C_1 | 0.08 | 0.21 | 0.17 | 0.46 | 0.23 |
| Annand | C_1 | 0.42 | 0.28 | 0.7 | 0.37 | 0.43 |

The upper and lower bounds used for each parameter estimation were close to their original values. This choice was made because if these bounds flee from the original order of magnitude, the heat flux generated becomes unreal for normal SI engine operation. These calibrated parameters were used replacing the original ones to obtain the in-cylinder pressure trends and the heat flux for each fuel blend.

4.2 Hydrous Ethanol Fuel (HEF)

The HEF is the ordinary ethanol fuel used in Brazil and it can be easily bought at fuel stations. The fuel used in the tests, however, was produced in the university's micro-distillery. The distillation column separates ethanol from the water-ethanol mixture until it reaches the azeotrope composition, i. e. a composition of approximately 95% ethanol and 5% water by volume.

The results obtained for (a) the in-cylinder pressure trends along with the experimental data and (b) the heat flux simulated using the four different correlations are shown in Figure 2.

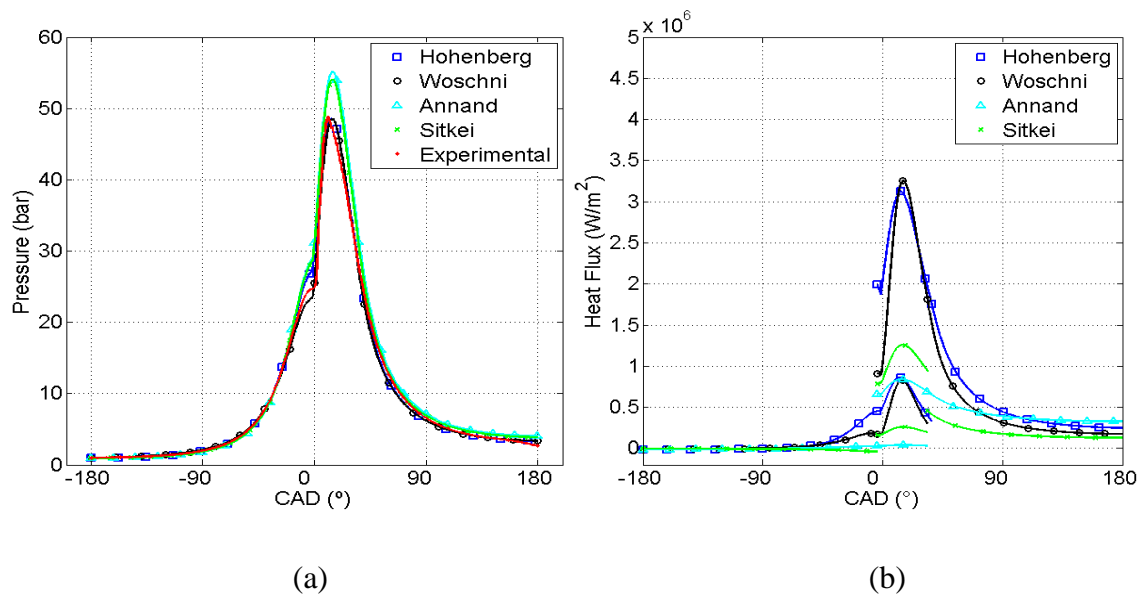


Figure 2 – Simulation results obtained for the HEF blend. (a) Pressure trends and experimental data; (b) Heat flux simulated.

Hohenberg and Woschni correlations had good results simulating the in-cylinder pressure, while Annand and Sitkei correlations overestimated the peak pressure at combustion phase. The simulated heat flux shows that Hohenberg and Woschni

correlations had results in accordance with what is expected from SI engines, with heat flux peak through the cylinder walls around 3 MW/m² [17]. Annand and Sitkei correlations underestimated the heat flux for the HEF blend, having a bad overall result.

4.3 E90W10 fuel blend

The second blend tested is the first wet ethanol per se, with 10% of water by volume. Figure 3 shows the results obtained for (a) in-cylinder pressure trends and (b) heat flux.

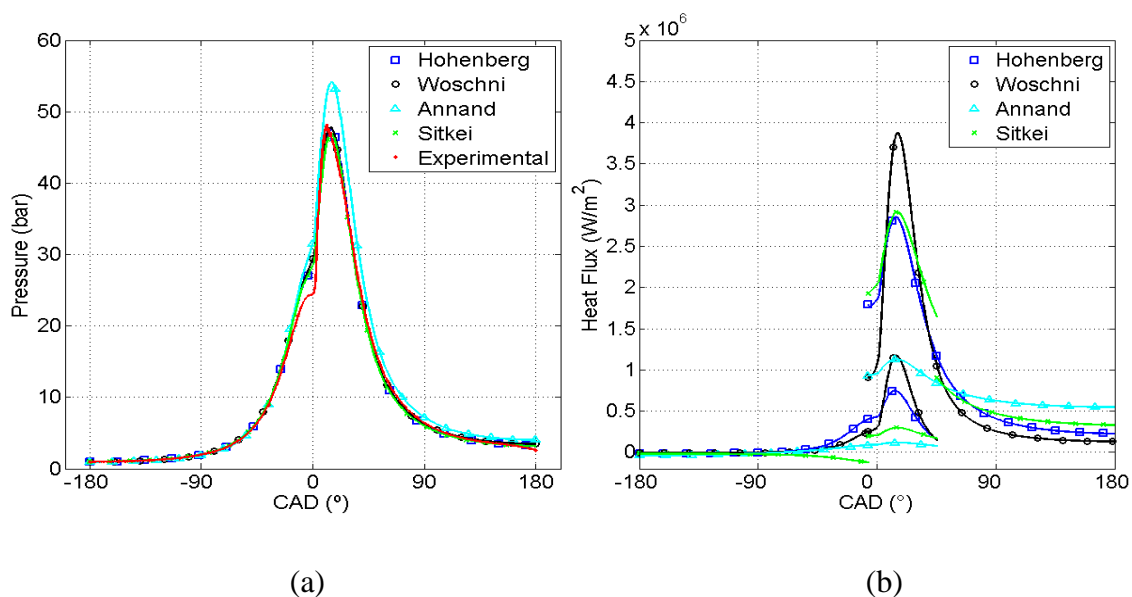


Figure 3 – Simulation results obtained for the E90W10 blend. (a) Pressure trends and experimental data; (b) Heat flux simulated.

Hohenberg, Woschni and Sitkei correlations had good results for the pressure trends simulation, fitting with high precision the experimental data. Annand's correlation overestimated the peak pressure at combustion phase. The heat flux simulated for each correlation is in accordance with the pressure trends, with Annand's correlation

underestimating it and Woschni's correlation overestimating it when compared to Hohenberg and Sitkei correlations results. As stated by Hohenberg [14], the overestimation of the heat transfer coefficient at combustion is a recurrent problem with Woschni's correlation.

4.4 E80W20 fuel blend

The second wet ethanol blend tested is the E80W20, with 20% of water by volume. The results for (a) in-cylinder pressure and (b) heat flux for each correlation are shown in Figure 4.

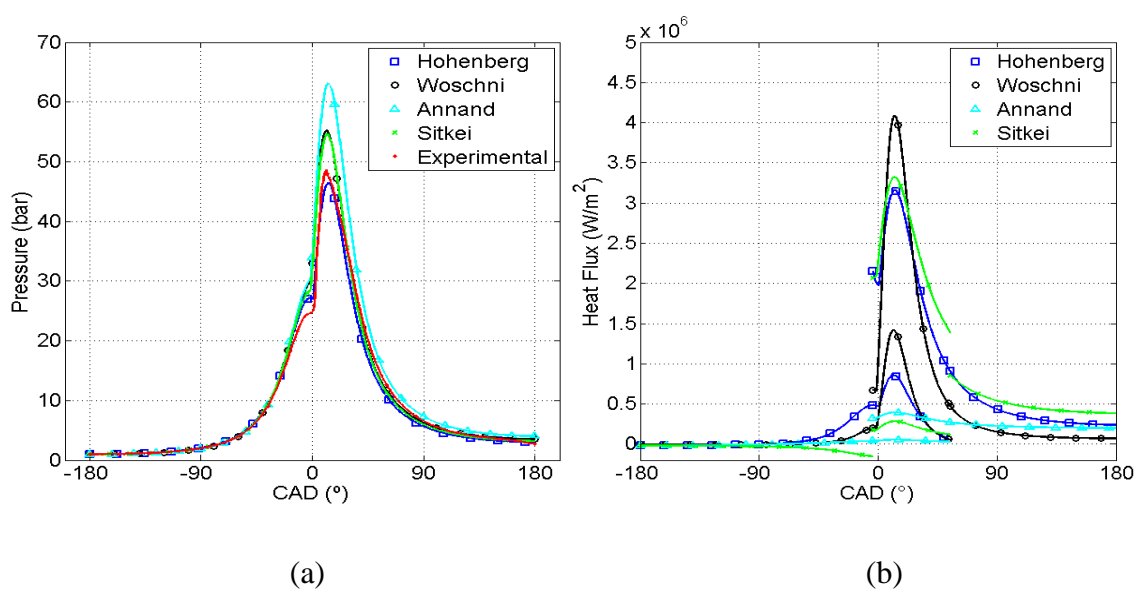


Figure 4 – Simulation results obtained for the E80W20 blend. (a) Pressure trends and experimental data; (b) Heat flux simulated.

Hohenberg's correlation was the only one that did not overestimated the peak pressure. To give contrast to this result, the heat flux, in Figure 4 (b), shows that Woschni's correlation underestimates it during compression and overestimates it during

combustion, Annand's correlation underestimates it during the whole cycle and Sitkei's underestimates it during combustion for the unburned zone.

4.5 E70W30 fuel blend

The third wet ethanol fuel tested, with an amount of water equivalent to 30% by volume of the mixture, was the E70W30. Figure 5 shows the results obtained for (a) in-cylinder pressure trends and (b) heat flux.

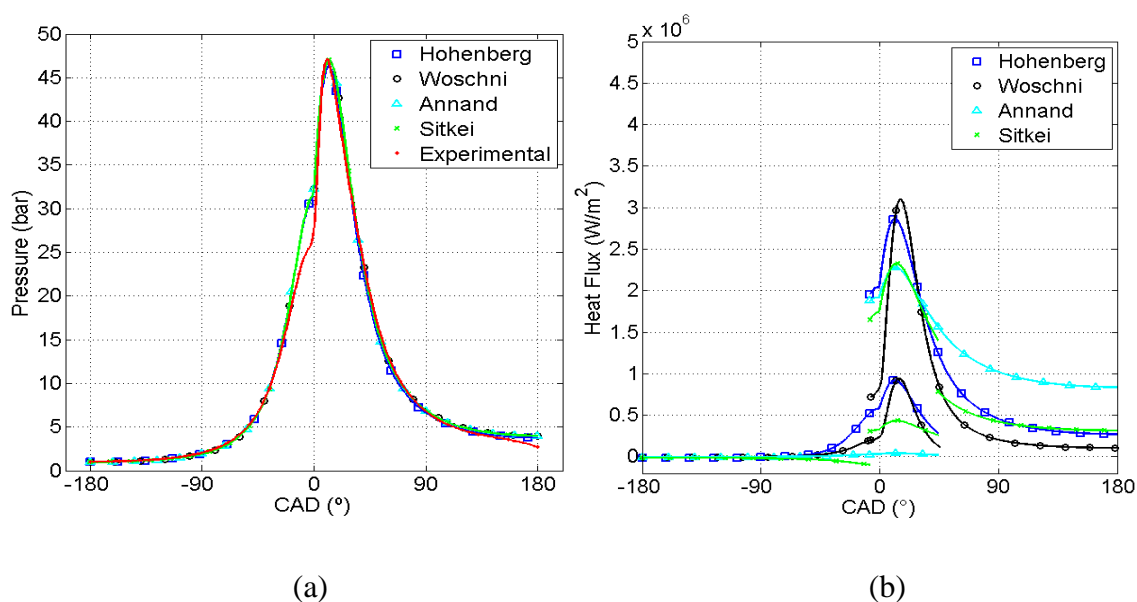


Figure 5 – Simulation results obtained for the E70W30 blend. (a) Pressure trends and experimental data; (b) Heat flux simulated.

All correlations had good precision simulating the in-cylinder pressure for the E70W30 fuel blend. The heat flux simulated for the Hohenberg, Woschni and Sitkei correlations is also in accordance to the expected for a SI engine, but Annand's correlation seems to underestimate it during combustion for the unburned zone and overestimate it during expansion.

4.6 E60W40 fuel blend

The last fuel tested, the E60W40, had 40% of water by volume. The results for (a) in-cylinder pressure and (b) heat flux for each correlation are shown in Figure 6.

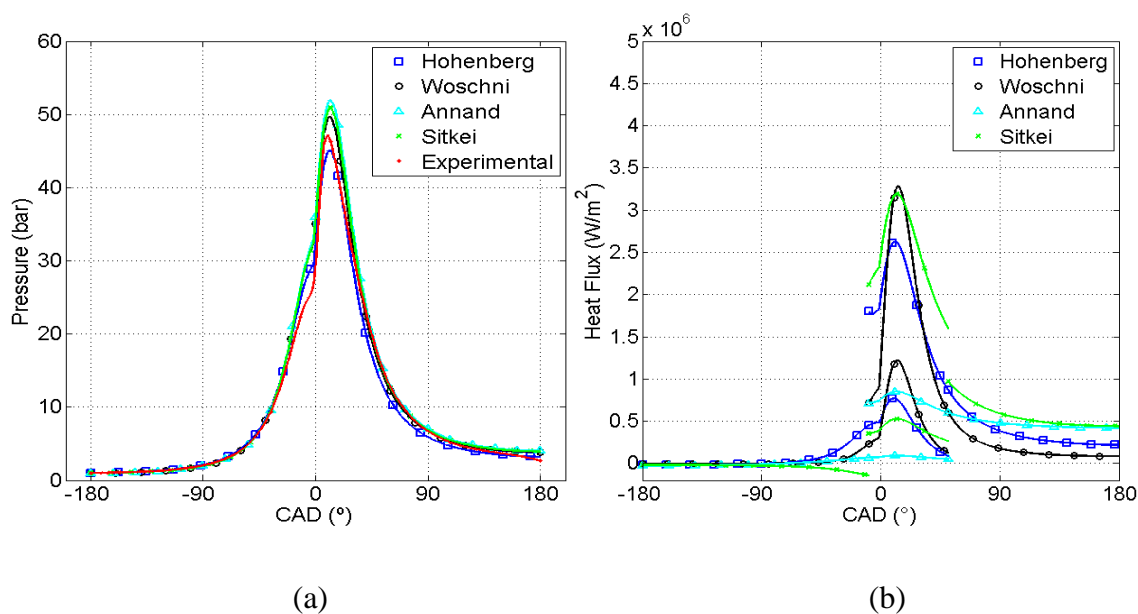


Figure 6 – Simulation results obtained for the E60W40 blend. (a) Pressure trends and experimental data; (b) Heat flux simulated.

All correlations had acceptable results simulating the in-cylinder pressure, as can be seen in Figure 6 (a). The heat flux in the cylinder walls had also good results, except for Annand's correlation, that had an overall unacceptable result in all fuel blends tested.

4.7 Heat transfer correlations and parameter estimation analysis

The results obtained indicate that Hohenberg's correlation is the one that excels, simulating both pressure and heat flux with good precision. Thus, it is the indicated correlation to use when HEF and wet ethanol fuels are burned in SI engines. Besides, it

is easy to use and, being a zero-dimensional model, does not have high computational cost.

In second place is Woschni's correlation, which had an overall good result but, as already noted, constantly underestimates the heat transfer coefficient at compression phase and overestimates it during combustion phase. By simulating with precision the in-cylinder pressure and overestimating the heat flux at combustion, the limitations of this correlation may lead to the precipitated conclusion that it is not safe for the engine materials to run with a particular fuel under the conditions tested. The need for motored pressure data also make this the hardest correlation to use among the four tested.

Correlations Sitkei and Annand are not indicated to use for simulating HEF and wet ethanol fuels for the unacceptable results obtained, mainly for the heat flux. Both correlations are, however, easy to use for SI engines, requiring few adjustments. Annand's correlation could have enhanced use in cases where the radiation has greater influence on the heat transfer process.

The parameters estimated for the heat transfer correlations were very similar to their originally proposed values, with good accuracy in fitting the experimental pressure trends in most cases. No relevant differences can be observed by using the values found through parameter estimation, being this technique unnecessary for this case.

The Wiebe equation parameters, however, can significantly modify the in-cylinder pressure trends and the heat flux simulated, demanding the user to calibrate its parameters to adapt the test conditions and the fuel used. The results found for combustion duration are very similar to the experimental observations, since the addition of water in the fuel tends to cause a progressive increase to the combustion phase duration, slowing down the fuel mass burning.

Finally, the overall results show that the use of wet ethanol fuel, even with a high amount of water in the mixture composition, can maintain normal engine operation, with all five fuels having very similar experimental pressure trends. This indicates that wet ethanol fuels can be a good alternative as renewable fuels, with lower costs of production and similar engine performance results as with the HEF.

5. Conclusions

Four different heat transfer correlations were implemented in a two-zone combustion model in order to determine which one was the most suitable to predict the in-cylinder pressure and the heat flux through the cylinder walls in a SI engine running with hydrous ethanol fuel and wet ethanol fuel blends. In addition, parameter estimations were made for the heat transfer correlations and the Wiebe equation used.

The heat transfer correlation choice proved to be of fundamental importance, since Sitkei and Annand correlations had unacceptable results. Hohenberg's correlation emerged as the more accurate, followed by Woschni's correlation, with both having good precision in predicting the experimental pressure trends and generating heat flux results according to what is expected of SI engines.

The parameters estimation technique proved to be of great value for the Wiebe equation parameters, allowing the two-zone combustion model to properly simulate the engine combustion cycle in a way consistent with the experimental observations. The heat transfer parameters, on the other hand, suffered little influence with the estimation made, indicating that the originally proposed values for the correlations are sufficient to represent the heat transfer process.

The results found also indicate that wet ethanol is a good alternative to hydrous ethanol fuel, with both experimental and simulated performances being very close for all

fuels tested. The wet ethanol fuels have lower costs of production when compared to the HEF, which makes them an interesting choice in the growing market of renewable fuels.

REFERENCES

- [1] SZKLO, A. S., SHAEFFER, R., SCHULLER, M. E., CHANDLER, W.; **Brazilian energy policies side-effects on CO₂ emissions reduction**. Energy Policy, Vol. 33, p. 349-364, 2005.
- [2] MACK, J. H., ACEVES, S. M., DIBBLE, R. W.; **Demonstrating direct use of ethanol in a homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine**. Energy, Vol. 34, Issue 6, p. 782 – 787, 2009.
- [3] AMBRÓS, W. M., LANZANOVA, T. D. M., FAGUNDEZ, J. L. S, SARI, R. L., PINHEIRO, D. K., MARTINS, M. E S., SALAU, N. P. G.; **Experimental analysis and modeling of internal combustion engine operating with wet ethanol**. Fuel, Vol. 158, p. 270 – 278, 2015.
- [4] SOYLU, S., GERPEN, J. V.; **Development of empirically based burning rate sub-models for a natural gas engine**. Energy Conversion and Management, Vol. 45, p. 467 – 481, 2004.
- [5] LOUNICI, M.S., LOUBAR, K., BALISTROU, M., TAZEROUT, M.; **Investigation on Heat Transfer Evaluation for a More Efficient Two-zone Combustion Model in the Case of Natural Gas SI Engines**. Applied Thermal Engineering, Vol. 31, p. 319 – 328, 2010.
- [6] PARIOTIS, E. G., KOSMADAKIS, G. M., RAKOPOULOS, C. D.; **Comparative analysis of three simulation models applied on a motored internal combustion engine**. Energy Conversion and Management, Vol. 60, p. 45 – 55, 2012.
- [7] GUIBERT, P.; **Engine cycle modeling – Spark ignition engines (in French)**. Technique de l'ingénieur, BM 2511, p. 1 – 28, 2005.

- [8] HEYWOOD, J. B.; **Internal Combustion Engine Fundamentals**. McGraw-Hill series in Mechanical Engineering, 1988.
- [9] FERGUSON, C.R.; **Internal Combustion Engines, applied thermosciences**. John Wiley & Sons, 1986.
- [10] GORDON, S., MCBRIDE, B. J.; **Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations**. NASA, SP-273, 1971.
- [11] KEE, R. J. et al.; **The Chemkin Thermodynamic Data Base**. Sandia Report, SAND87-8215B, 1991.
- [12] **JANAF Thermochemical Tables**. 2d Ed., NSRDS-NB537, U.S. National Bureau of Standards, 1971.
- [13] WOSCHNI, G.; **A Universally Applicable Equation for the instantaneous Heat Transfer Coefficient in the Internal Combustion Engine**. SAE Paper No. 670931, 1967.
- [14] HOHENBERG, G.F.; **Advanced Approaches for Heat Transfer Calculations**. SAE Paper No. 790825, 1979.
- [15] SITKEI, G., RAMANAIA, G.V.; **Rational Approach for Calculation of Heat Transfer in Diesel Engines**. SAE Paper No. 720027, 1972.
- [16] ANNAND, W.J.D.; **Heat Transfer in the Cylinder of Reciprocating Internal Combustion Engines**. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Vol. 177, p. 973 – 990, 1963.
- [17] GILABER, P., PINCHON, P.; **Measurements and Multidimensional Modeling of Gas-Wall Heat Transfer in a S. I. Engine**. SAE Technical Paper 880516, 1988.
- [18] DORMAND, J. R., PRINCE, P. J.; **A Family of Embedded Runge-Kutta Formulae**. Journal of Computational and Applied Mathematics, Vol. 6, p. 19 – 26, 1980.

[19] DENNIS, J. E. Jr.; **Nonlinear Least-Squares**. State of the Art in Numerical Analysis, ed. D. Jacobs, Academic Press (New York), p. 269 – 312, 1977.

[20] BYRD, R. H., SCHNABEL, R. B., SCHULTZ, G. A.; **A trust region algorithm for nonlinearly constrained optimization**. SIAM Journal of Numerical Analysis, Vol. 24, p. 1152 – 1170, 1987.

[21] SEN, A.K., LITAK, G., YAO, B.F., LI, G.X.; **Analysis of pressure fluctuations in a natural gas engine under lean burn conditions**. Applied Thermal Engineering, Vol. 30, p. 776 – 779, 2010.

Acknowledgements

The authors would like to thank the National Council of Technological and Scientific Development (CNPq), the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) and the Research Support Foundation of Rio Grande do Sul (FAPERGS) for the financial support for this project.

4. NET ENERGY FACTOR: A NEW STUDY TO DETERMINE THE OPTIMAL ETHANOL PARTIALLY PURIFIED BY DISTILLATION TO BE USED AS A BIOFUEL IN A SI ENGINE

J. L. S. Fagundez¹, R. L. Sari², F. D. Mayer¹, M. E. S. Martins², N. P. G. Salau²

¹*Graduation Program in Chemical Engineering, Universidade Federal de Santa Maria*

²*Mechanical Engineering Department, Universidade Federal de Santa Maria*

Abstract

Previous studies have estimated the net energy value involved in the production chain of ethanol fuel, more precisely the hydrous ethanol fuel (HEF) with no more than 5% of water, by volume, in its composition. The large variations of data and the assumptions used, however, caused the results to lack in precision and, in most cases, do not present a tangible energy value. As common sense, studies are unanimous in pointing out that the greatest fraction of the energy necessary for making ethanol is spent in water removal (distillation and dehydration), rising exponentially the smaller the amount of water in the final product. The wet ethanol, thus, emerges as a possible solution, with water composition content above 5% v/v. As a means to assess the real possibility of increased productivity and reduced production costs, this work compares the net energy value involved in the production of HEF and four different blends of wet ethanol fuels, with percentage of water in their composition varying from 10 to 40%, and their use as fuels in a Spark-Ignition (SI) engine, considering their respective lower heating values (LHV). In order to more accurately evaluate variables as process time and energy spent in terms of power used for heating the column, the distillation process tests used an unsteady state operation, done through batches in order to obtain as distillate the fuel blends specified. By using wet ethanol to reduce the costs with water removal in the distillation, it is possible to quantify the energy used in the separation process and the efficiency in transferring this thermal energy into mechanical energy for the engine to produce work. The results showed a clear advantage for the wet ethanol production and use as fuel in terms of productivity, energy requirement in production and the net energy factor, especially for the blend with 70% ethanol and 30% water (v/v), whose LHV is about the same amount required to produce it. In addition, the wet ethanol fuels also had very similar engine operation when compared to the HEF, indicating concrete possibilities of commercial use in the future.

Keywords: Net Energy Factor; Optimization; Ethanol; Biofuels; Batch Distillation; Spark-Ignition Engine.

² To whom all correspondence should be addressed. E-mail: ninasalau@ufsm.br

Address: Chemical Engineering Department, UFSM – Av. Roraima, 1000, Cidade Universitária - Bairro Camobi. 97105-900 Santa Maria, RS – Brazil.

Phone: +55-55-3220-8448- Fax: +55-55-3220-8030.

1. Introduction

Brazil was a pioneer in developing ethanol as an economically viable alternative to fossil fuels. The global oil crisis and the low prices of the sugar were the trigger to the growth of hydrous ethanol fuel (HEF) in this country during the 70s [1]. The Brazilian government, aware of the situation, took measures to reduce ethanol production costs through subsidies for the ethanol national industry and also establishing the mandatory utilization of this biofuel, in a program called PRO-ALCOOL. One of the effects of this program was the 11% reduction of CO₂ emission compared to the use of fossil fuels from 1975 to 2000 [2], making ethanol a possible solution for the greenhouse gas emissions in SI engines. With the global growth in oil production, the scenario has changed in recent years and gasoline became again an economically more advantageous fuel than HEF.

In Brazil, the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) is responsible for ethanol fuel regulation. Within the current legislation, ethanol fuels can be found in two ways at gas stations: hydrated ethanol, with a water mass fraction between 0.062 and 0.075, which is equivalent to alcohol content around 95% and 96%, by volume respectively; and anhydrous ethanol, in mandatory gasoline-ethanol blends (gasohol), with a maximum alcohol percentage of 27% by volume [3].

As an alternative for cost reduction in the production of hydrated ethanol fuels, the use of higher percentage of hydration (10 – 40%) becomes interesting. These wet ethanol fuels can reduce the energy costs of the distillation process and eliminate the need of further dehydration as in the case of anhydrous ethanol, transforming an energy expenditure of 37% in water removal processes in a value close to 3% [4]. The feasibility of use as a substitute for HEF already had further studies pointing that wet ethanol not only is capable of maintaining HEF's engine performance, but is able to improve some efficiency parameters of the engine [5].

The following steps comprise the most common methods for ethanol production: farming and harvesting raw material; milling and boiling; fermentation; distillation; and dehydration (if used in gasoline-ethanol blends). After the fermentation process, the ethanol to water volumetric content can vary from 6% to 12% [6]. Subsequently, the distillation process may increase this ratio to values around 95%, reaching the azeotrope point of the mixture.

Figure 1 shows the energy used in each stage of the hydrous ethanol production from sugarcane [8]. The three stages in ethanol production from sugarcane are: Agricultural stage, which includes the energy requirements for agricultural operations and harvesting; Transportation stage, accounting for the energy in the sugarcane transportation after harvest; Industrial stage, which includes feedstock preparation, fermentation and distillation processes, along with electricity and miscellaneous energy costs. The industrial stage has an energy cost of approximately 20 MJ/l produced [9], and the distillation process has, considering the average value for ethanol refineries, an energy cost of 10.24 MJ/l produced [10]. Considering the industrial cost as 26.74% of the total energy cost, the distillation process is equivalent to 13.69% of the total energy cost for producing hydrous ethanol.

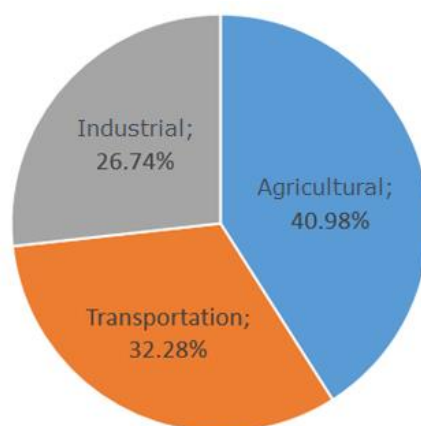


Figure 1 – Energy used in each stage of the hydrous ethanol production from sugarcane.

While many applications may demand pure ethanol (for example, ethanol as a gasoline additive), other practical applications could use wet ethanol, making the overall energy balance of ethanol much more attractive.

Calculating the maximum water concentration that allows efficient SI engine operation is a difficult task, but it is important because direct use of even slightly wet ethanol could save considerable distillation and dehydration energy [7].

The aim of this work is to assess the net energy involved between ethanol water removal process and its use as fuel, taking into account only the distillation process energy expenditure and the chemical energy available in the five different fuel blends. In order to link the distiller and the SI engine used, a net energy factor is proposed. Along with the energy assessment, the engine performance is evaluated through the in-cylinder pressure trends generated by each fuel blend for the purpose of, in addition to verify the energy efficiency of the processes, also to assess the quality of fuel produced and its capacity to maintain the proper functioning of the engine.

2. State of Art

Ethanol is the most worldwide consumed biofuel, and its production is constantly investigated in order to achieve optimizations related to the energy used during its life cycle, since the agricultural stage to the dehydration processes [11] [12].

The energy assessment of the production cycle has shown in previous work that in terms of thermal energy requirements in a corn ethanol refinery, a product with 86% ethanol and 14% water, by mass, would be the optimum choice in terms of energy savings and reduced emissions of CO₂ [13]. This work focus in evaluating the possible advantages in producing ethanol fuel with less purity, but more energy efficient. To do so, it uses two parameters to determine the energy involved in the studied processes.

Studies related to the energy expenditure in the distillation process for the separation of an ethanol-water mixture, with a variation in the distillate composition, date back to the 80s. The energy used was believed to have a linear increase with the increase of ethanol in the product, a result obtained with an empirical equation and called the minimum heat requirement for the column to produce the desired distillate [14]. More recent studies point out that the energy expenditure has an exponential increase when the ethanol concentration in the distillate approaches the azeotrope composition of the ethanol-water mixture [7] [15] [16].

Regarding the use of ethanol fuels with high hydration (more than 5% by volume), it leads to a reduction in calorific value of the fuel, consequently increasing the fraction of energy corresponding to the latent heat of vaporization of water and increasing the fuel consumption [17]. Tests in HCCI engines showed that the internal cylinder pressure and heat release rate had no abrupt change from HEF to a hydration percentage of 40% by volume. For fuels with more than 40% of water by volume, engine efficiency decreased sharply and it was difficult to maintain combustion [4].

Engine problems can be verified when using wet ethanol as fuel, such as the possible contamination of the lubricating oil by water and consequent formation of microemulsions, which hinder the lubricating process. In addition, the oxidation process can be accelerated on engine parts that are susceptible [18].

2.1 Energy value and net energy factor

It is common for the evaluation of energy efficiency in ethanol life cycle to use parameters such as the net energy value (NEV), which takes into account the difference between the LHV of the fuel and the total energy spent (fossil and renewable) in the production cycle, the net renewable energy value (NREV), that only considers the fossil

energy spent in the production, and the energy ratio (ER), that considers the ratio between the LHV and the NREV [11] [12].

The purpose of this work is to relate the chemical energy (LHV) available in the HEF or wet ethanol fuel tested with the energy used during the distillation operation, since the energy expenditure observed in production, transportation and fermentation remains the same, independent of the fuel blend to be produced. To achieve this objective, a ratio of the fuel LHV and the total energy spent in the distillation is proposed, called net energy factor, given by Equation (1).

$$NEF = \frac{Q_{LHV}}{E_V} \quad (1)$$

Where NEF stands for the net energy factor, Q_{LHV} (MJ/kg) is the lower heating value of the fuel, which will take the nomenclatures LHV_T (the theoretical LHV) and LHV_O (the real LHV considering the fuels conversion efficiency), and E_V is the energy value.

The E_V (MJ/kg) is a parameter used to predict the amount of energy necessary to produce 1 kg of the fuel extrapolating the observed values of distilled volume and energy spent. Equation (2) shows how it is calculated.

$$E_V = \frac{P_M \left(\frac{MJ}{s} \right) * t(s)}{\left[(v_d(l) \cdot \%v_E) * \rho_E \left(\frac{kg}{l} \right) \right] + \left[(v_d(l) \cdot \%v_W) * \rho_W \left(\frac{kg}{l} \right) \right]} \quad (2)$$

Where P_M is the heating mantle power, t is the time taken until the end of the batch, v is the distillate volume, $\%v_E$ is the volumetric fraction of ethanol in the distillate, $\%v_W$ is the volumetric fraction of water in the distillate, ρ_E is the ethanol density at 25°C and ρ_W is the water density at 25°C.

2.2 Case study

The cases studied were divided into two sections: one to the batch distiller used to purify the alcoholic fermentation product and another to the SI engine used to test the ethanol fuel obtained as a product of the batch distiller.

2.2.1 Batch distillation process

Distillation is the unit operation of separating the component substances from a liquid mixture by selective evaporation and condensation. It may result in essentially complete separation (nearly pure components), or it may be a partial separation that increases the concentration of selected components of the mixture.

Batch or differential distillation refers to the use of distillation in batches, meaning that a mixture is inserted at the reboiler and distilled to separate its component fractions. When the less volatile component is removed from the reboilers mixture, the batch is ended and the column is cleared. The reboiler is charged again with more mixture and the process is repeated. This is in contrast with continuous distillation where the feedstock is added and the distillate is drawn off without interruption [6].

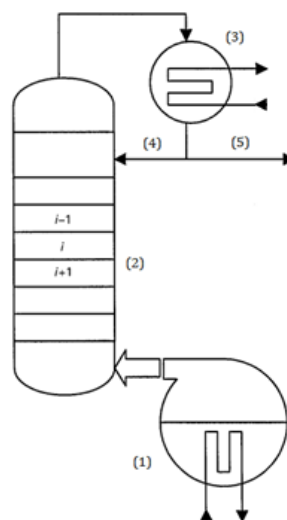


Figure 2 – Batch distillation column schematics.

Figure 2 shows the schematics of a batch distillation column. This equipment is divided in the following parts: (1) reboiler, where the initial mixture charge, obtained from the fermentation process, is fed and heated during the process; (2) column body, responsible for the separation of the mixture in its various equilibrium stages, which can be trays, packing or hybrid, with both internals; (3) condenser, responsible for condensate the ethanol-rich vapors; (4) reflux, a liquid stream responsible for reinserting part of the distillate in the column to promote high purity distillate; (5) distillate, a liquid stream that leaves the column with the desired composition.

After the initial charge is inserted into the distillation column, the power of the heating mantle and the reflux rate are fixed, so that efficiency parameters such as total distillate and the energy factor for the batch – a ratio of the amount of distillate produced by the total amount of energy expended – can be evaluated at the end of the process.

2.2.2 SI engine operation

In spark ignition engines with port fuel injection (PFI), the pre-mixed air-fuel mixture is introduced in the cylinder during the phase of admission. The residual gases in the combustion chamber are diluted until the moment of closing the intake valve. The compression phase is started, and just before the end of this phase, near to the top dead center, a spark is generated by the spark plug. From the spark, a flame front is propagated and sweeps the combustion chamber, finally finding the chamber walls, cylinder and piston [17].

The combustion process can be described by a burned mass function of the cylinder charge, associated with the conversion rate of the air-fuel mixture into combustion products, characterizing a heat release rate. The burn rate can be determined from experimental in-cylinder pressure data, calculating the amount of heat needed to

produce a certain level of pressure variation [17]. Figure 3 shows the sequence of events that typically occurs in a four-stroke SI engine combustion cycle, with the independent variable being the crank angle degree (CAD), varying from the top dead center (TDC) to the bottom dead center (BDC). The combustion duration to burn 10-90% of mass fraction varies with engine design and operation, but typically is located in a range of 40° to 60° of the crankshaft [18].

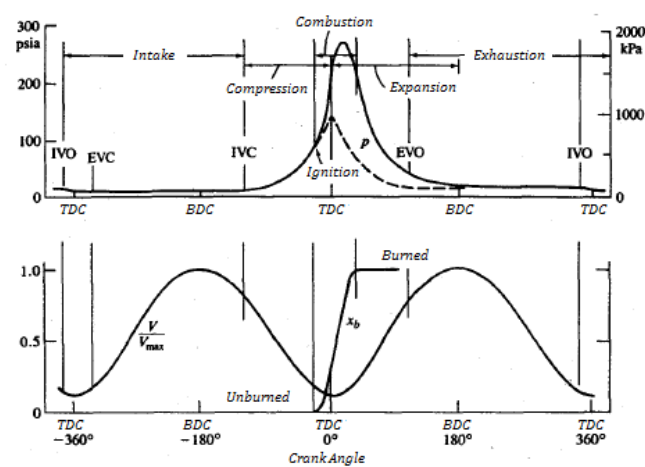


Figure 3 – Sequence of events during a four-stroke SI engine combustion cycle.

Where IVO is the inlet valve opening time, EVO is the exhaust valve opening time, IVC is the inlet valve closing time and EVC is the exhaust valve closing time. The mass fraction burned is represented by x_b , V is the instantaneous cylinder volume and V_{max} is the cylinder total volume.

Some engine indicated efficiency parameters can be calculated during the engine operation. Adjusting the engine torque and engine speed to experimental desired values, indicated power (P_i), indicated specific fuel consumption (sfc) and indicated conversion efficiency (η_i) can be obtained by Equation (3), Equation (4) and Equation (5), respectively [18].

$$P_t(kW) = 2\pi N \left(\frac{rev}{s} \right) \cdot \tau(N \cdot m) \times 10^{-3} \quad (3)$$

$$sfc \left(\frac{g}{kWh} \right) = \frac{\dot{m}_f \left(\frac{g}{h} \right)}{P_t(kW)} \quad (4)$$

$$n_t = \frac{3600}{\left[sfc \left(\frac{g}{kWh} \right) \cdot Q_{LHV} \left(\frac{MJ}{kg} \right) \right]} \quad (5)$$

Where N is the engine speed, τ is the engine Torque, \dot{m}_f is the mass flow and Q_{LHV} is the fuel lower heating value.

3. Experimental Setup

Dividing again the information according to the sequence of events, first it is shown the batch distillation module process description and setup, followed by the SI engine and its peripherals experimental settings.

3.1 Distillation experiments

Experiments of distillation were performed in the Unit Operations Laboratory, at the chemical engineering building in the UFSM.

3.1.1 Batch distillation module description

The experimental batch distillation module, shown in Figure 4, consists of the following parts and accessories: a heating mantle; a reboiler; a power controller; seven sample collection modules; seven fractionation modules; an electric panel with temperature indicators, ammeter and timer; a top reflux module with solenoid; a condenser module; a graduated receptacle; a bottom sample collection module.

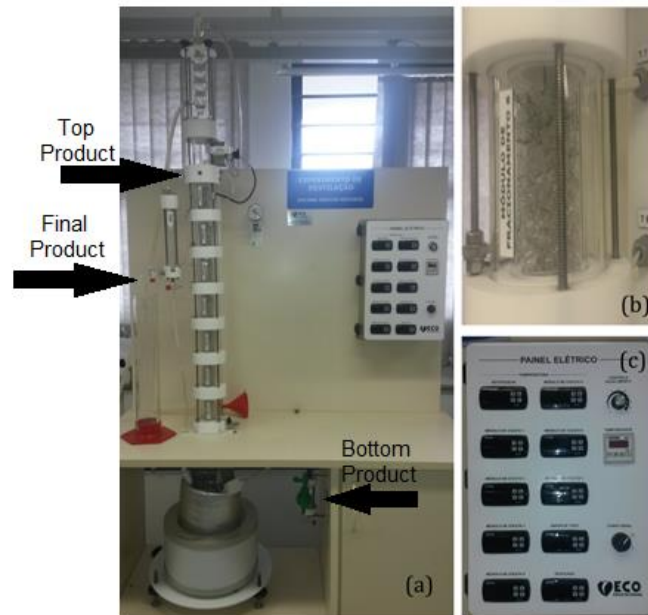


Figure 4 – (a) Distillation module overview; (b) Fractionation module with Raschig rings; (c) Electric panel with power controller, temperature indicators and timer.

The reboiler main structure is a five-liter glass flask, positioned on the heating mantle and surrounded by a refractory jacket. Attached to, there is a temperature thermocouple and a sample collection module. The fractionation modules (seven in total) are filled with 8 mm Raschig rings and each one has a thermocouple whose temperature measurement is indicated in the electric panel. The last two thermocouples are located in the condenser and in the distillate receiver. The heating mantle full power is 689 W, adjusted by the power controller at the electric panel, with ten possible options – from 10% to 100% of the heating power.

3.1.2 Batch distillation process setup

Five experiments were carried out in the distillation module, aiming to produce as final distillate each one of the five different fuel blends necessary for the SI engine tests. The method used to progressively reduce the amount of ethanol in the final distillate was

the decrease of the reflux ratio, forcing the column to distill a higher amount of water on top. Given the way the procedure is done, it is not possible to predict the number of samples to be taken in each experiment. The samples were taken until the final distillate were in accordance with the specifications for each fuel to be tested. This method has the disadvantage of low accuracy in predicting the optimum time to the desired composition of the distillate, since the decrease in the amount of ethanol occurs very quickly if the reflux ratio is low. For experimental purposes, however, the method was able to obtain the desired results.

The initial mixture charges, inserted in the reboiler flask, were made by adding water at a standard mixture of ethanol and water with 95% of ethanol and 5% of water by volume (HEF), aiming for 4.5 liters of mixture with around 8% of ethanol by volume. To achieve this, an Anton Paar densimeter, model DMA 4500M, presented in Figure 5, was used.

The 10 ml-samples from top and bottom of the distillation column were taken with a 15-minute interval. Samples of the distillate coming out of the column were also being made, in the same 15-minute interval, to control the specification of the final distillate desired. The points where the samples were taken are indicated in Figure 4 (a).



Figure 5 – Anton Paar DMA 4500M.

Table 1 shows the setup for the five distillation experiments. The fuels to be obtained and tested were HEF and four blends of wet ethanol, differentiated by volume of

each component of the mixture: E90W10, with 90% of ethanol and 10% of water; E80W20, with 80% of ethanol and 20% of water; E70W30, with 70% of ethanol and 30% of water; and E60W40, with 60% of ethanol and 40% of water. The experiments were named according to these five fuel blends.

Table 1 – Batch distillation module experimental setup

| Column Parameters | HEF | E90W30 | E80W20 | E70W30 | E60W40 |
|--------------------------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Power (W) | 488.6 | 488.6 | 488.6 | 488.6 | 488.6 |
| Reflux Ratio | 6 | 2 | 0.5 | 0.25 | 0.1 |
| Reboiler Initial Volume (l) | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 |
| x_r | 0.082 | 0.080 | 0.080 | 0.082 | 0.080 |

Where x_r is the initial ethanol volume fraction at the reboiler. The heating mantle were adjusted to use 70% of its power (equivalent to 488.6 W) for all experiments. As can be seen, the only adjustment factor used to modify the final composition of the distillate was the reflux ratio, since no structural change in the column, such as changing the fractioning modules number, could be made.

Before withdrawal of samples, it is necessary to stabilize the distillation column in the correct operating temperatures, letting the bottom vapor to rise to the top and allow each fractionation module to reach ideal conditions for heat and mass transfer. With heating mantle power fixed at 488.6 W and room temperature around 25 °C, the stabilization time observed for all experiments was among 105 and 110 minutes. To do the calculations for the conversion of volume distillate into fuel mass, the ethanol density was considered equal to 0.789 kg/l.

3.2 Ethanol tests in a SI engine

Experiments with ethanol fuel blends in a SI engine were performed at the Engines, Fuels and Emissions Research Group (GPMOT) laboratory, a mechanical engineering building in the UFSM.

3.2.1 SI engine and peripherals description

An Agrale[®] M90 single-cylinder engine, which originally operated in Diesel cycle, was used to carry out the experimental tests. The engine was modified to operate under Spark Ignition mode. To make this possible, a spark plug was installed in the place of the diesel injector, along with a port fuel injection system and a throttle body to control the air mass flow rate. In addition, the compression ratio was decreased to avoid knock occurrence. The engine characteristics are shown in Table 2.

Table 2 - Test engine information.

| | |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| Brand/Model | AGRALE M-90, single-cylinder engine |
| Operation | Otto cycle |
| Injection system | Port fuel injection (PFI) |
| Cooling system | Forced-air |
| Cylinder bore (mm) | 90 |
| Piston stroke (mm) | 105 |
| Rod length (mm) | 180 |
| Compression ratio | 12:1 |
| Displacement (cm ³) | 668 |

A Bosch LSU 4.2 wideband lambda probe was installed to measure the oxygen concentration in the exhaust gas and, thus, monitors the air fuel ratio at which the engine was operating. A commercial electronic control unit (ECU) FuelTech FT400 was used to control the spark ignition, throttle and port fuel injection systems.

The pressure within the cylinder was acquired using a gallium orthophosphate (GaPO_4) piezoelectric pressure transducer AVL GH14D, with an associated error of ± 0.3 bar, according to the manufacturer. Engine load was applied with an Eddy current dynamometer. For the measurement of fuel consumption, a 100 ml burette with 0.2 ml resolution was used. For measuring the inlet pressure and exhaust pressure, transducers MPX4250AP were used from Freescale Semiconductor manufacturer, with absolute error of ± 0.05 bar. All pressure signals were crank angle related by using an incremental encoder Veeder Root B58 N with resolution of 0.1 CAD.

The signals from the pressure sensors, encoder and lambda were acquired through an NI USB - 6259 data acquisition board from *National Instruments*, with a maximum sampling rate of 1.25 MS/s. The acquisition rate for each signal was 130 kHz.

3.2.2 SI engine process methodology

All tests were carried at 1800 RPM due to the electrical grid frequency in Brazil (related to generator speed operations). At the beginning of each test, stable operation of the engine was sought in the range with target BMEP of 6.7 bar (full load). Next, fuel injection was adjusted for stoichiometric operation ($\lambda=1$) and spark advance was carried in order to achieve the center of combustion at 10° ATDC for every fuel blend tested.

Figure 6 shows a simplified diagram of the experimental setup and the data acquisition equipment.

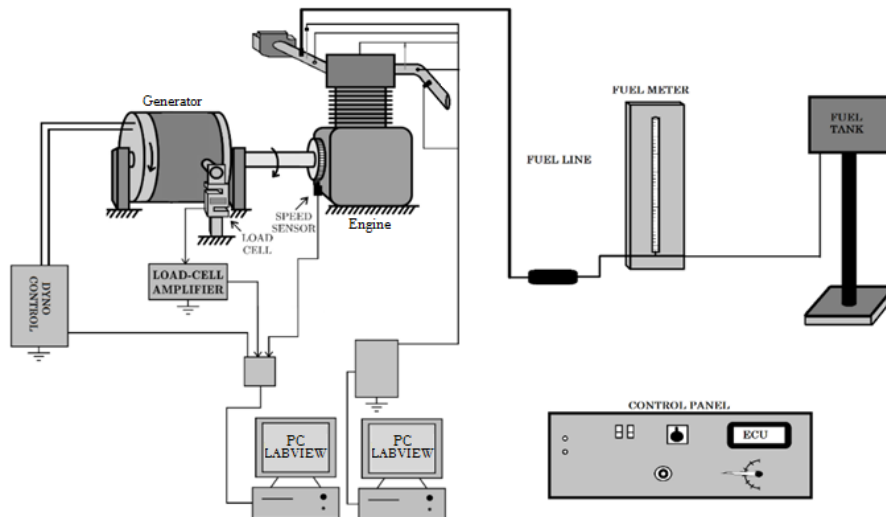


Figure 6 – Simplified diagram of the experimental setup and the data acquisition equipment.

A LabView based routine was used to acquire and process the sensors data, allowing to monitor in real time combustion parameters and engine behavior.

4. Results

The following results are shown according to the order with which they were performed, keeping the already adopted sequence of distillation experiments before SI engine tests. Lastly, a comparison is made between all fuel blends, the energy spent during the production process and the total amount of distillate produced, the power generated by the engine, the specific fuel consumption and the fuel conversion efficiency based on each fuel LHV.

4.1 Batch distillation results

The distillation results were separated according to the fuel whose production was sought. The sampling taken is shown through charts and tables, as well as the results obtained for total output and energy expenditure.

4.1.1 Distillation efficiency parameters

The first batch distillation experiment aimed to the production of ethanol with 95% purity (% volume), a value close to the azeotrope point of the mixture. Figure 8 shows the experimental result, in terms of volume fraction of ethanol, for the HEF batch distillation. When the sample values begin to move away from the target value (0.95), there is indication that the ethanol mass from the initial mixture began to run out and the batch is over.

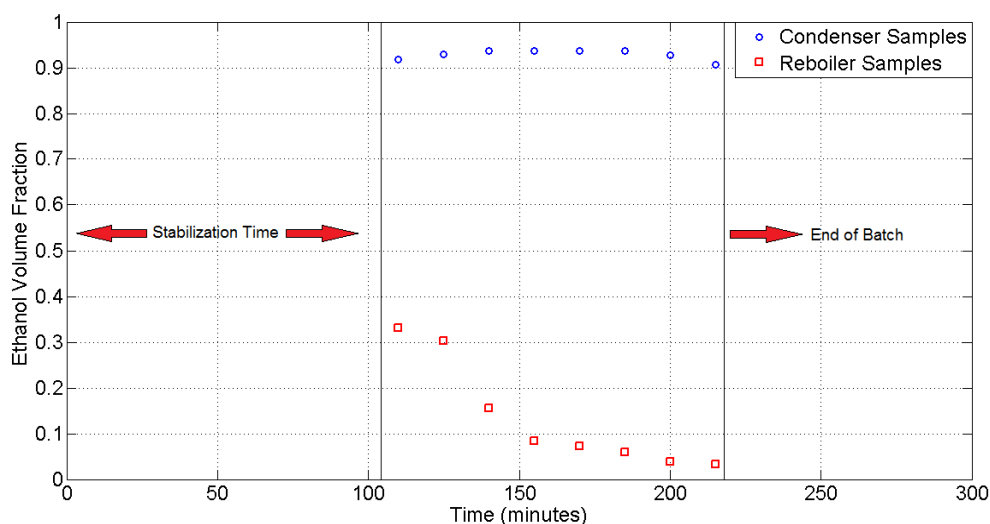


Figure 7 – HEF batch distillation samples taken at Condenser and Reboiler modules.

The first section of Figure 7 (from 0 to 100 min) shows the time required until stabilization of the distillation column, preventing the withdrawal of samples in this period. Subsequent to the moment of stabilization, the withdrawal procedure began with samples taken from 15 to 15 minutes.

The second batch distillation experiment sought the E90W10 production as the distillate. For this fuel, the intended mixture final composition has 90% of ethanol by

volume. Figure 8 shows the experimental results for the E90W10 batch distillation experiment.

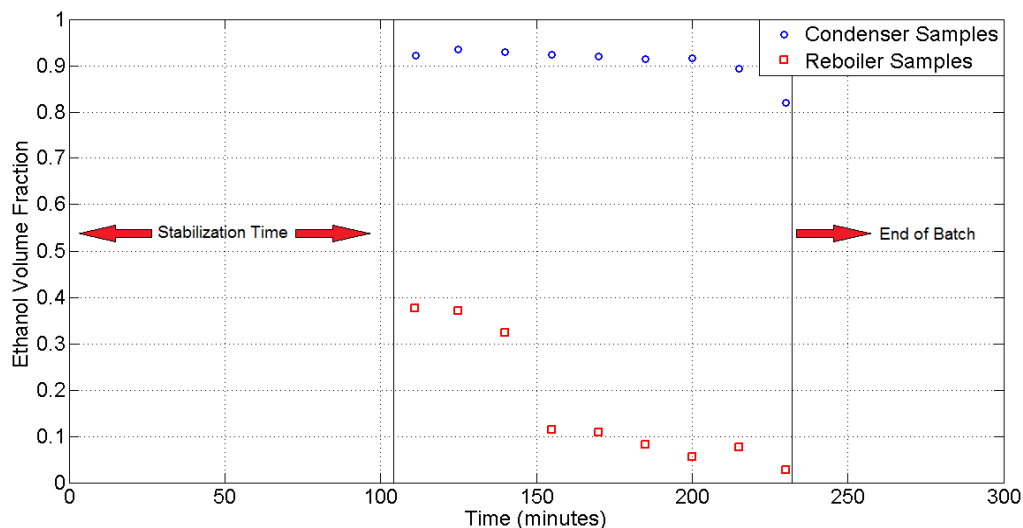


Figure 8 – E90W10 batch distillation samples taken at Condenser and Reboiler modules.

It can be seen that, compared to HEF test, the volume fraction of ethanol from the condenser samples do not undergoes appreciable decrease with decreasing reflux ratio from 6 to 2. This behavior was expected, because it forces the column to produce a lower purity distillate, but without a sharp increase in the distillate flow.

Following the sequence of tests for the batch distillation, the next fuel to be produced was the E80W20. In order to reduce the amount of ethanol in the distillate up to this point, the distillate was forced to leave the column at a rate superior than its reflux, causing the reflux ratio to be less than 1. Figure 9 shows the results for the condenser and reboiler samples withdrawn in the E80W20 test in terms of the ethanol molar fraction of the mixture.

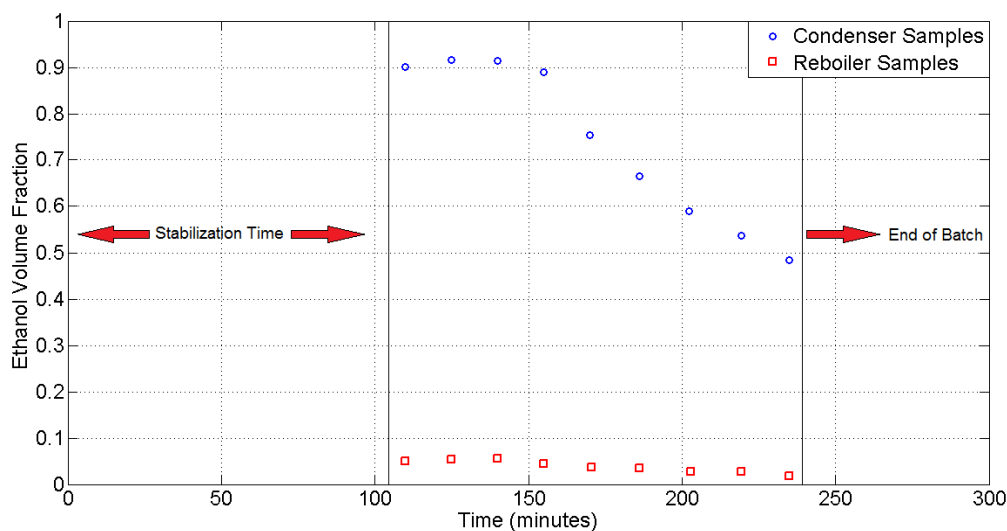


Figure 9 – E80W20 batch distillation samples taken at Condenser and Reboiler modules.

The withdraw of product starts after the same stabilization time and the batch rapidly decreases the amount of ethanol available in the initial charge, making the fuel specification setting more complicated. As can be seen in Table 1, the reflux ratio has a value inferior than 1, which makes the column dynamics to change, causing the mixture separation to be faster, but reducing the separation efficiency.

The dynamic operation of the distillation column to produce the E70W30 fuel blend was also quite fast, as expected. Figure 10 shows the results for the taken samples during the distillation batch.

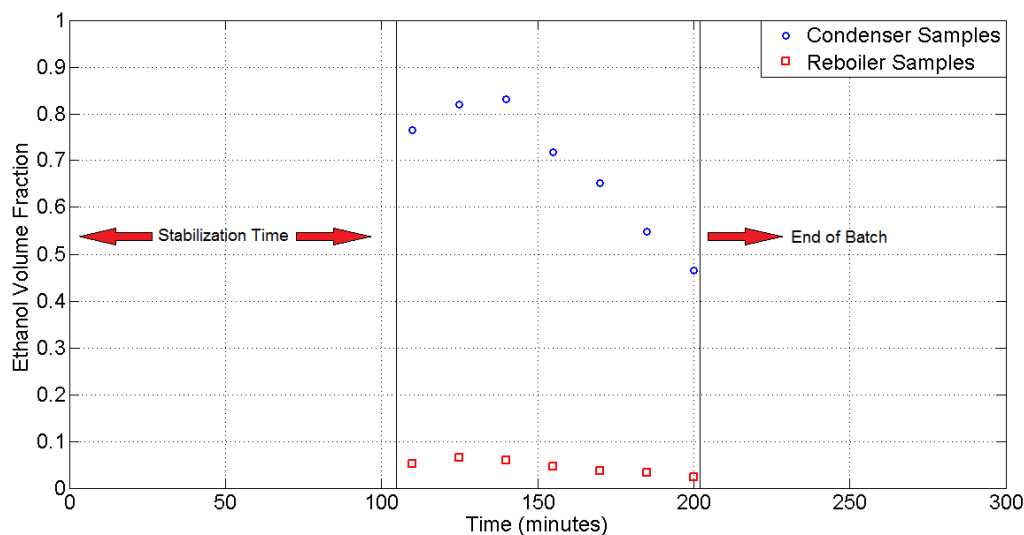


Figure 10 – E70W30 batch distillation samples taken at Condenser and Reboiler modules.

The distillate output speed with a reflux ratio of 0.25 causes the volume fraction of ethanol at the top to be low since the beginning of the samples withdraw. The total batch time also becomes significantly lower, a result that has contribution of both low reflux ratio and a relatively high speed to obtain an end volume fraction of 0.7, a value that corresponds the specification required.

The last batch distillation test sought the production of the E60W40 fuel blend, the one with the higher amount of water in its composition, and for that goal the reflux ratio used was equal to 0.1. In other words, to force the column to produce a very impure product it was necessary to remove from the process after the stabilization time a volume ten times superior than the one sent back in reflux. The dynamics observed in the process were very similar to the ones for the E70W30 test, which may indicate that the test reached the minimum efficiency for the separation process and an even greater decrease in reflux ratio would cause little impact or even that the E60W40 could be obtained without the use of reflux in the column. Figure 11 shows the experimental results for the E60W40 batch distillation test.

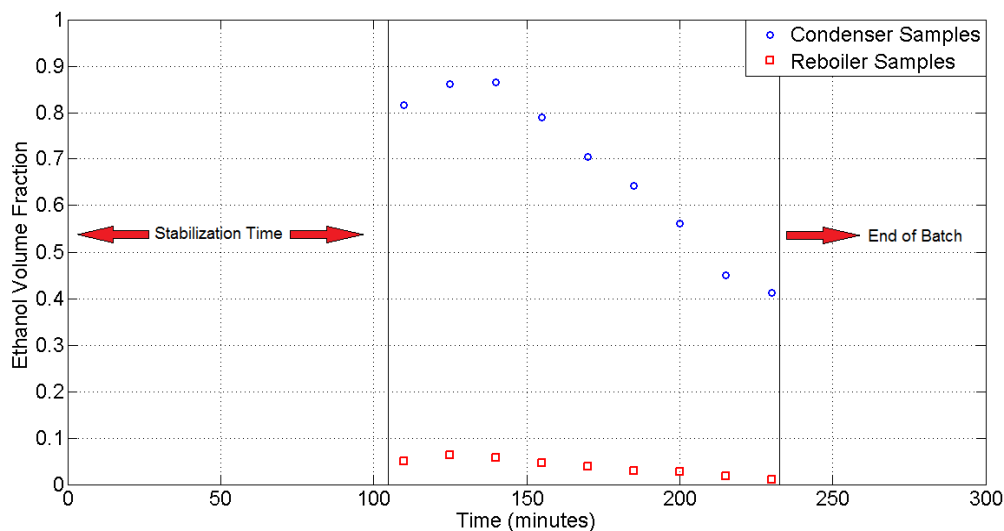


Figure 11 – E60W40 batch distillation samples taken at Condenser and Reboiler modules.

Although with dynamics similar to the previous test, the duration of the batch is extended by the necessity to comply with the specification desired. The E60W40 fuel blend has an ethanol volume fraction of 0.6, a very low value considering a distillation process for the separation.

Table 3 shows the distillation efficiency parameters for all tests. The energy value (E_V) was calculated using Equation (2).

Table 3 – Distillation results for the five ethanol distillate types.

| Test | Distillation Results | | | | |
|--------|-------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------------|---------------|
| | Distillated Volume (mL) | Ethanol Volume Fraction | Batch Time (min) | Total Energy Requirement (MJ) | E_V (MJ/kg) |
| HEF | 89.5 | 0.9372 | 220 | 6.45 | 89.83 |
| E90W10 | 245 | 0.9041 | 235 | 6.89 | 34.75 |

| | | | | | |
|--------|-----|--------|-----|------|-------|
| E80W20 | 330 | 0.8153 | 240 | 7.04 | 25.77 |
| E70W30 | 390 | 0.7060 | 200 | 5.86 | 17.66 |
| E60W40 | 560 | 0.6168 | 235 | 7.23 | 14.84 |

The distillate volume rises, as expected, with the increase of water content in the distillate. The batch time does not have a linear behavior, a result that is due to the methodology adopted for the samples withdraw and the impossibility to predict the time required to obtain the final composition of interest in the distillate. Similarly, the total energy requirement breaks its linearity with the E70W30 distillate, whose final composition was achieved rapidly through the tested experimental condition. The E_V , on the other hand, can show more logically the distillation efficiency for each case by using the same 1 kg base of distillate in all cases. Its continuous decrease the greater the amount of water in the distillate composition shows the first advantage in energy efficiency by producing wet ethanol in comparison to hydrous ethanol.

4.1.2 Energy value comparison

The energy value (E_V) shows the difference in energy cost to produce ethanol fuel blends with more water in their compositions. Figure 12 shows the E_V comparison for the five fuel blends produced.

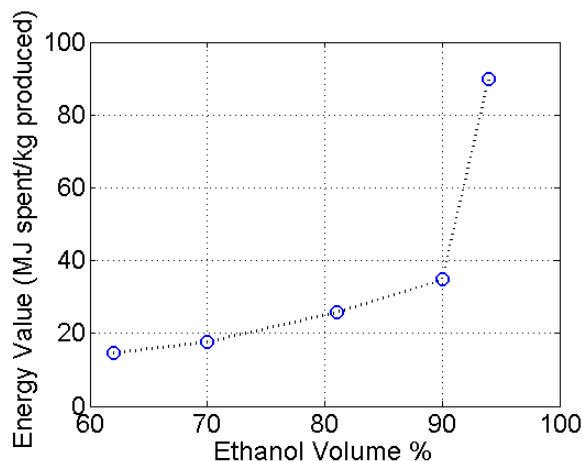


Figure 12 – Fuel blends E_V comparison.

It can be verified a linear increase in the E_V from the fuel with the higher amount of water, E60W40, to the second with more ethanol in its composition, E90W10. The energy expenditure observed when trying to reduce the water amount in the final product, by volume, from 10% to 5%, has a much faster growth, increasing the cost of the process and giving the E_V an exponential behavior. This result is in agreement with the most recent studies [7] [15] [16] and refutes a linear increase in energy expenditure for high purity ethanol distillates.

It should be noted that the distiller used is quite simple, with only one heat source and no heat recovery in the column, including a low production capacity. The E_V can present substantial change in absolute terms for different columns, but the relative variation between the fuel blends produced tends to be the same.

4.2 SI engine results

The test results for the SI engine are shown together for comparison purpose of the engine performance running with fuels with increasing water content. The presented in-cylinder experimental pressure trend for each fuel is an average of 200 engine cycles,

with 900 measuring points between the phases of compression and expansion, from -180° to 180° of the crankshaft angle (CAD), for each cycle.

The experimental conditions for each test are shown in Table 4:

Table 4 – SI engine operational conditions.

| Operational Condition | HEF | E90W10 | E80W20 | E70W30 | E60W40 |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Speed (rpm) | 1808 | 1804 | 1812 | 1807 | 1813 |
| Lambda | 1.01 | 0.98 | 0.99 | 1.01 | 0.98 |
| BMEP | 6.4 | 6.4 | 6.4 | 6.4 | 6.4 |
| Spark Timing ($^\circ$ BTDC) | 17.25 | 18.25 | 21.50 | 22.25 | 22.50 |
| Torque (N·m) | 37 | 37 | 37 | 37 | 37 |
| Intake temperature ($^\circ$ C) | 20.5 | 21.2 | 21 | 21.4 | 21.8 |
| Exhaust temperature ($^\circ$ C) | 545.3 | 575.7 | 586.1 | 578.2 | 566.7 |

Figure 13 shows the results obtained for the in-cylinder pressure when running the SI engine with the fuels obtained through the batch distillation process.

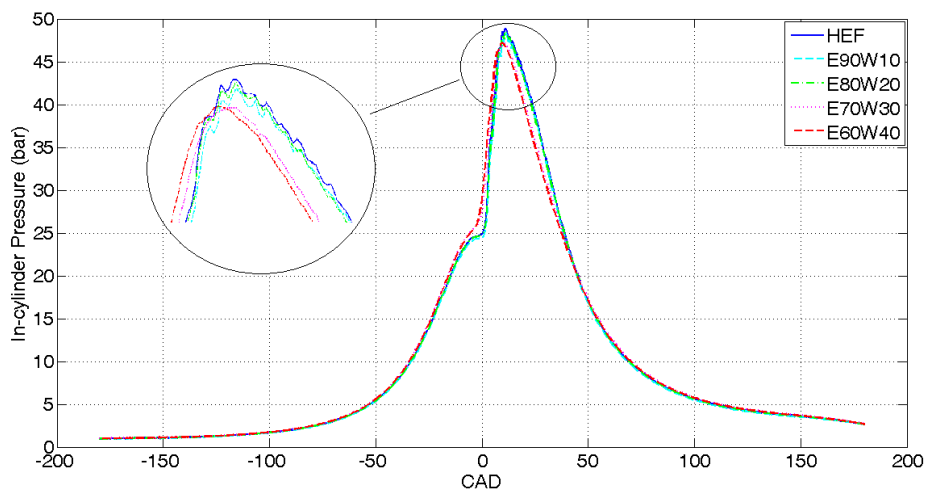


Figure 13 – SI engine in-cylinder pressure for the five fuel blends.

The SI engine had very similar performance running the five different fuels, with a small peak pressure decrease the greater the amount of water in the fuel. Table 5 shows the Lower Heating Value (LHV) for each fuel [19] and the efficiency parameters evaluated: power, specific fuel consumption and fuel conversion efficiency.

Table 5 – Fuel blends LHV and SI engine efficiency parameters.

| Fuel Blend | LHV (MJ/kg) | Efficiency Parameters | | |
|------------|-------------|-----------------------|---------------------|-------|
| | | Power (kW) | <i>sfc</i> (g/kW.h) | n_t |
| HEF | 25.18 | 6.97 | 481.35 | 0.297 |
| E90W10 | 23.54 | 6.97 | 480.11 | 0.318 |
| E80W20 | 20.39 | 6.97 | 608.57 | 0.290 |
| E70W30 | 17.4 | 6.97 | 767.72 | 0.269 |
| E60W40 | 14.55 | 6.97 | 1074.26 | 0.230 |

By adjusting the engine Torque at 37 N.m, the Power generated using all five fuels was also fixed in 6.97 kW, since the tests also considered an engine constant speed of 1800 rpm. These equal terms allow the comparison between *sfc* and n_t for each fuel. The specific fuel consumption increases with the increase of water content in the fuel, as expected. Due to the loss in calorific value for the fuels with more water and, probably, a poor combustion efficiency, the engine needs more fuel to supply the same energy demand. Then, there is a decrease in the fuel conversion efficiency for higher water percentages.

4.3 Net energy factor results

Figure 14 shows the results for the net energy factor between the distillation and the SI engine processes. The chemical energy in the fuel (Q_{LHV}) is divided in two cases: the chemical energy considered is the theoretical LHV (LHV_T), given by Table 5, for each fuel blend; the chemical energy is the energy effectively utilized by the fuel when tested in the SI engine, given by the product between the Q_{LHV} and the n_i observed, called LHV_O .

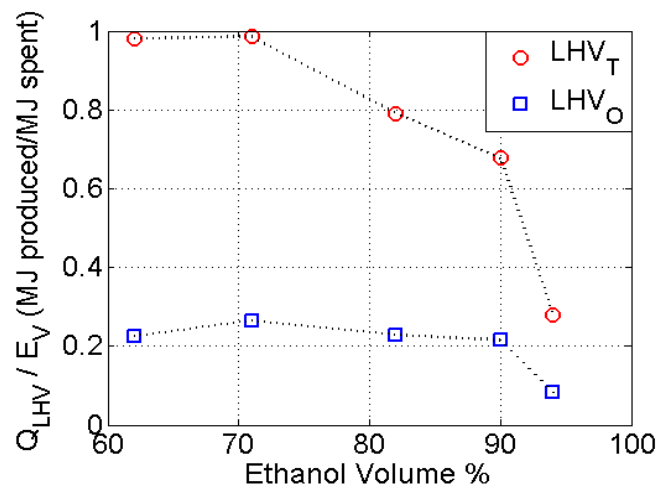


Figure 14 – Net energy factor.

This final comparison parameter shows the great difference in energy efficiency between spending energy to produce and gain energy with the fuel produced. While HEF fuel only manages to theoretically harness around 28% of the energy required in its production process, considering the LHV_T , the E60W40 and the E70W30 fuels are theoretically able to transfer almost 100% of the energy spent in one process to another. Considering the fuel conversion efficiency, the advantage of using the E70W30 fuel is more evident, since its specific fuel consumption is not as great as the E60W40, and its E_V is six times less than that of the HEF fuel.

The results show that, in terms of energy efficiency, there is advantage in using fuels with a higher percentage of water in its composition in comparison with the ordinary HEF fuel, with the E70W30 being the most energy efficient. Considering engine performance, there is no sensible decay in terms of work for any fuel used, which is in accordance with what has previously been found [4]. It is verified thereby that wet ethanol fuels may be a viable solution to reduce the ethanol fuel costs without compromising its good fuel characteristics.

Additional studies are needed to verify the possibility of use of wet ethanol fuels for prolonged periods of time and the implications in the engine. The limitations of using these fuels, such as lubricating oil contamination and increased engine oxidation, have not been documented for SI engines and, even if they were observed, it would be possible to adjust the engine and overcome these problems with current technologies. Studies related to high hydrated fuels transportation, by means of vehicles or pipelines, would also be highly valuable for the identification of possible limitations in the use of these fuels.

5. Conclusions

The results obtained through batch distillation indicated advantage to produce wet ethanol distillates, i.e. with 10% v/v or more of water in its composition. The volume of production, due to the reduction of the reflux ratio, is significantly higher for wet ethanol fuels than for HEF and, therefore, the energy expenditure to produce the same amount of fuel decreases with the increase in water content. While it would take about 90 MJ to produce a kilogram of HEF, the amount of energy required drops to approximately 15 MJ to produce a kilogram of E60W40, six times less energy.

The SI engine, tested with the same configuration for all five fuel blends, had stable operation in all cases. It was seen that the only significant difference between the blends tested were the specific fuel consumption, which grows in proportion to the increase in water content in the fuel. The fuel conversion efficiency, however, showed that hydration levels up to 20% in volume content improve the use of their chemical energy.

The net energy factor between processes also makes clear the energy advantage in using wet ethanol fuels in SI engines rather than HEF. While HEF, in theory, manages to transfer about 28% of the energy required in its distillation purification process, according to its LHV, the same transfer increases from 70 to almost 100% for the wet ethanol fuels. The E70W30 had the best results, being the most energy-efficient fuel to be produced and having the best real use of chemical energy available. Also, it must be stated that the use of modern engine configurations, as for example Downsizing techniques, tends to highlight even more efficiency parameters for wet ethanol due to its knock free operation. Thus, the wet ethanol fuels seem to be a good alternative for the ethanol renewable fuels market regarding energy improvement and reduction of costs.

REFERENCES

- [1] SOCCOL, C. R., *et al.*; **Brazilian biofuel program: An overview**. Journal of Scientific & Industrial Research, Vol. 64, p. 897 – 904, 2005.

- [2] SZKLO, A. S., SHAEFFER, R., SCHULLER, M. E., CHANDLER, W.; **Brazilian energy policies side-effects on CO₂ emissions reduction**. Energy Policy, v. 33, p. 349-364, 2005.

- [3] National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP); **7th resolution – 09/02/2011**. Available at: www.udop.com.br, 2015.

- [4] MACK, J. H., ACEVES, S. M., DIBBLE, R. W.; **Demonstrating direct use of ethanol in a homogeneous charge compression ignition (HCCI) engine.** *Energy*, v. 34, Issue 6, p. 782 – 787, 2009.
- [5] AMBRÓS, W. M., LANZANOVA, T. D. M., FAGUNDEZ, J. L. S., SARI, R. L., PINHEIRO, D. K., MARTINS, M. E. S., SALAU, N. P. G.; **Experimental analysis and modeling of internal combustion engine operating with wet ethanol.** *Fuel*, v. 158, p. 270 – 278, 2015.
- [6] BASSO, L. C., BASSO, T. O., ROCHA, S. N.; **Ethanol Production in Brazil: The Industrial Process and Its Impact on Yeast Fermentation.** *Biofuel Production – Recent Developments and Prospects*, Chapter 5, 2011.
- [7] FLOWERS, D. L., ACEVES, S. M.; **Improving ethanol life cycle energy efficiency by direct utilization of wet ethanol in HCCI engines.** SAE International, SAE 2007-01-1867, 2007.
- [8] MACEDO, I. C., LEAL, M. R. L. V., SIFLVA, J. E. A. R.; **Assessment of greenhouse gas emissions in the production and use of the fuel ethanol in Brazil.** São Paulo State Environment Secretariat, 2004.
- [9] KROCHTA, J. M.; **Energy analysis for ethanol.** *California Agriculture*, Vol. 34, p. 9 – 11, 1980.
- [10] FADEEV, A. G., MEAGHER, M. M.; **Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels.** *Chemical Communications*, Issue 3, 2001.
- [11] KHATIWADA, D., VENKATA, B. K., SILVEIRA, S., JOHNSON, F. X.; **Energy and GHG balances of ethanol production from cane molasses in Indonesia.** *Applied Energy*, Vol. 164, p. 756 – 768, 2016.
- [12] BANSAL, A., ILLUKPITIYA, P., TEGEGNE, F., SINGH, S. P.; **Energy efficiency of ethanol production from cellulosic feedstock.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 58, p. 141 – 146, 2016.

- [13] SAFFY, H. A., NORTHROP, W. F., KITTELSON, D. B., BOIES, A. M.; **Energy, carbon dioxide and water use implications of hydrous ethanol production.** Energy Conversion and Management, Vol. 105, p. 900 – 907, 2015.
- [14] BENGTON, H. H.; **Small Scale Ethanol Production From Corn – Technology, Energy Efficiency and Economics.** Energy in Agriculture, Vol. 2, p. 197 – 217, 1983.
- [15] SAXENA, S., SCHNEIDER, S., ACEVES, S., DIBBLE, R.; **Wet ethanol in HCCI engines with exhaust heat recovery to improve the energy balance of ethanol fuels.** Applied Energy, Vol. 98, p. 448 – 457, 2012.
- [16] MAYER, F. D., FERIS, L. A., MARCILIO, N. R., HOFFMANN, R.; **Why small-scale fuel ethanol production in Brazil does not take off?**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 43, p. 687 – 701, 2015.
- [17] BREAUX, B., ACHARYA, S.; **The effect of elevated water content on ethanol combustion: a feasibility study.** Proceedings of the ASME 2011 Power Conference, 2011.
- [18] HEYWOOD, J. B.; **Internal Combustion Engine Fundamentals.** McGraw-Hill series in Mechanical Engineering, 1988.
- [19] STONE, R.; **Introduction to Internal Combustion Engines, Third Edition.** SAE Inc., 1999.

Acknowledgements

The authors would like to thank the National Council of Technological and Scientific Development (CNPq), the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) and the Research Support Foundation of Rio Grande do Sul (FAPERGS) for the financial support for this project.

5. SI ENGINE PERFORMANCE COMPARISON USING A TWO-ZONE COMBUSTION MODEL FOR N-BUTANOL, HYDROUS ETHANOL, N-BUTANOL/ETHANOL BLENDS AND GASOHOL

J. L. S. Fagundez¹, D. Golke², M. E. S. Martins², N. P. G. Salau³

¹*Graduate Program in Chemical Engineering, Universidade Federal de Santa Maria*

²*Mechanical Engineering Department, Universidade Federal de Santa Maria*

Abstract

The future depletion of fossil fuels causes increasingly looking for new sources of energy, especially renewable fuels such as the alcohols. Widely studied and used in the forms of methanol and ethanol, these alcohols have chemical properties that allow their use as a fuel, regarding engine efficiency, but also have disadvantages related to fuel consumption and the need to adapt a gasoline engine to be able to burn efficiently. An alternative for these biofuels, hitherto little used as an automotive fuel, is the n-butanol, a superior alcohol with chemical characteristics very similar to gasoline and without the aforementioned disadvantages. This work focus on evaluate, experimentally and through computer simulations, the use of n-butanol as a fuel and its behavior in a SI engine with in-cylinder pressure trends and calculation of indicated efficiency parameters. To do so, the use of n-butanol as a pure fuel (B100) was compared to the use of HEF (95% ethanol and 5% water, by volume), the ethanol fuel available in the Brazilian market. In addition, the use of n-butanol blended with ethanol (73% n-butanol and 27% ethanol, B73E27, by volume), was compared to the use of the available gasoline fuel in Brazil, a blend of 73% gasoline and 27% ethanol, by volume (G73E27). Thus, n-butanol was tested as a replacement for ethanol and gasohol in a SI engine, with all tests done under the same engine conditions. For the computer simulations, a two-zone model using the Wiebe equation to calculate the mass fraction burned and the Hohenberg correlation to predict the heat transfer was implemented and tested with the four fuel blends. The results have shown that n-butanol was capable of maintain similar engine behavior and indicated efficiency parameters as HEF, with reduced fuel consumption due to its superior LHV. Regarding the gasohol fuel comparison, the B73E27 had better results in the engine conditions tested than the G73E27, proving the n-butanol to be a potential surrogate for gasohol. The two-zone model was capable to predict with high accuracy the experimental data for B100 and HEF and with a satisfactory accuracy the experimental data of the blends B73E27 and G73E27.

Keywords: N-Butanol; Hydrous ethanol; Gasohol; Internal combustion engine; Two-zone combustion model.

³ To whom all correspondence should be addressed. E-mail: ninasalau@ufsm.br

Address: Chemical Engineering Department, UFSM – Av. Roraima, 1000, Cidade Universitária - Bairro Camobi. 97105-900 Santa Maria, RS – Brazil.

Phone: +55-55-3220-8448- Fax: +55-55-3220-8030.

1. Introduction

The energy crisis arising from future depletion of fossil fuels and the increasing care regarding harmful emissions to the environment led to research and development of biofuels capable of substituting their fossil fuels counterparts, particularly with the global increase in production and use of ethanol and biodiesel. In addition, new lines of research emerge pointing to the advantages of using n-butanol, a high alcohol, as a substitute for the anhydrous ethanol in gasoline-ethanol fuel blends (gasohol) and even as a substitute for gasoline due to their chemical similarities [1][2].

As a four-carbon alcohol, n-butanol is colorless and flammable, forming with 2-butanol, isobutanol and tert-butanol a family of four butanol isomers [1]. N-Butanol can be produced through three primary routes: 1) carbohydrates fermentation (1st and 2nd biomass), known as acetone-butanol-ethanol (ABE) process; 2) ethanol dehydration to n-butanol through Guerbet condensation reaction; 3) cellulosic biomass gasification to obtain syngas (synthesis gas) and, from this, produce butanol catalytically [3]. For the purposes of this work, only n-butanol and its properties are evaluated as a fuel.

Compared to ethanol, n-butanol has superior fuel properties, such as unrestricted blending capabilities with gasoline, higher energy content (LHV), no need to modify gasoline engines to run a pure n-butanol fuel and the advantage of being hygroscopic, enabling it to be directly blended in refineries and transported through the existing distribution infrastructure without any water contamination danger [4]. Also, compared to the Brazilian gasohol, a blend of 73% gasoline and 27% anhydrous ethanol by volume, n-butanol has similar octane number and higher oxygen number, which is believed to allow more complete combustion, reducing carbon monoxide emissions. The Reid vapor pressure is a fuel property related to the ease that a fuel has to evaporate and, therefore, directly related to cold engine start. Having an inferior Reid vapor pressure, Butanol is

more difficult to evaporate than gasohol and ethanol [5]. Table 1 clarifies this fuel properties comparison [6].

Table 1 – Pure n-butanol, hydrous ethanol and gasohol properties

| Property | Units | n-Butanol | Hydrous ethanol | Gasohol |
|------------------------------|--------------|------------------|------------------------|----------------|
| Density at 15°C | kg/L | 0.81 | 0.805 – 0.811 | 0.74 |
| Stoichiometric AFR | - | 11.2 | 9 | 13.2 |
| Oxygen Content | % by weight | 21.6 | 36.3 | 13 |
| Research Octane Number (RON) | - | 96 | 109 | 97.3 |
| Reid Vapor Pressure | bar | 0.02 | 0.16 | 0.56 |
| Volumetric Energy Content | MJ/L | 29.97 | 21.17 | 31.60 |
| Latent Heat of Vaporization | kJ/kg | 430 | 930 | 180 |
| Lower Heating Value | MJ/kg | 37 | 25.18 | 38.92 |

The air to fuel ratio and the energy content of n-butanol are closer to gasohol. Butanol is less volatile and explosive, has higher flash point, and lower vapor pressure, which makes it safer to handle and can be shipped through existing fuel pipelines [7]. In addition, n-butanol higher energy content and higher burning efficiency compared to ethanol increase the range of the vehicle. As a practical test of the possibility of using n-butanol as a fuel, David Ramey drove across the United States in a car using 100% butanol. He did not modify the engine and routinely tested and passed car exhaust emissions at several testing centers across the country [8].

Tests regarding pure n-butanol, n-butanol and gasoline blends and an ethanol and gasoline blend were compared in order to demonstrate the advantage of using biofuels to

reduce greenhouse gas emissions. The results have shown that n-butanol emits less CO in comparison to gasoline, but more NO_x, due to higher temperatures of combustion. In addition, both n-butanol and gasoline had lower emission of HC when compared to ethanol [9]. Considering the ABE process for n-butanol production, the fossil energy savings and reductions in GHG emissions relative to gasoline are greater when a well-to-wheels basis is considered, with co-products credited by energy allocation. The market for an important co-product of the ABE process, the acetone, could also represent an important turning point for n-butanol production feasibility [10].

A large amount of testing is required to evaluate an engine performance when using a particular fuel such as n-butanol. It is common to use computational internal combustion engine models for these initial assessments to both reduce the costs involved in real engine testing and find the engine limitations without the need to put it in extreme operating conditions. The zero-dimensional models emerge as the preferred choice between computational models capable of predicting the behavior of an engine, due to its good results and low computational cost [11].

The analyses in this paper consider a zero-dimensional two-zone model for combustion. Models of this family may represent a very interesting simulation tool, especially for SI engines due to the way that combustion occurs. The flame front, infinitesimally thin, separates the chamber in a "burned" hot zone and a much cooler "unburned" zone [12]. The heat transfer correlation used, based on satisfactory results obtained in previous works using similar models [12] [13], is the one proposed by Hohenberg [14], and the mass fraction burned is evaluated through the Wiebe equation [15].

The expected results from the computational model are engine indicated performance parameters such as power, torque and fuel consumption in accordance with

experimental results from practical testing of a SI engine running with four different fuel blends: pure n-butanol (B100); 95% ethanol and 5% water by volume (hydrous ethanol fuel, HEF); 73% n-butanol and 27% ethanol by volume (B73E27); 73% gasoline and 27% ethanol by volume (G73E27).

2. Model description

The two-zone model adopted for the simulations has a burned and an unburned zone, each spatially homogeneous and separated by an interface of infinitesimal thickness, surrounded by a control volume comprising the interior of a cylinder in an engine operating on Otto cycle. The governing equations of the model include the energy conservation equation, the mass conservation equation, the equation of ideal gas and sub models comprising combustion, heat transfer, variation of the cylinder volume, and composition of air, fuel, and residual gas mixture. The equations describing these models are grouped into several publications and works that deal with internal combustion engines [12] [15] [16].

The use of a two-zone model has been previously studied and compared to other two model classes, a one-zone thermodynamic model and a three-dimensional computational fluid dynamics (CFD) model. The study demonstrated that the difference in the achieved results with the zonal models was negligible in comparison to the much higher computational of CFD [17].

The model simulates the interval of the cycle where the intake and exhaust valves are closed, so it is assumed that the initial condition is one in which the compression cycle begins (BDC, $\theta = -180^\circ$) and the final one in which the expansion cycle ends (TDC, $\theta = +180^\circ$). All in-cylinder gas is considered as a homogeneous mixture of ideal gases. The air-fuel mixture is assumed to be completely vaporized at the time of intake, even under

high levels of ethanol hydration. This implies that the heat loss caused by the possible effects of vaporization of the water inside the cylinder shall not be computed as an explicit term in the heat transfer model. On the other hand, the effect of fuel hydration is assumed to focus solely on the heat exchange coefficient of each of the zones. The model does not consider any other effects due to fuel hydration.

Based on the first law of thermodynamics, a closed system internal energy is equal to the difference between heat and work generated by the system:

$$\Delta U = Q - W \quad (1)$$

The purpose of the model is to determine the change in thermodynamic state during the cycle as a function of the crank angle, θ . Thus, taking the derivative of equation (1), yields:

$$m \frac{du}{d\theta} + u \frac{dm}{d\theta} = \frac{dQ}{d\theta} - P \frac{dV_c}{d\theta} + \frac{d(\dot{m}_l h_l)}{d\theta} \quad (2)$$

Where \dot{m}_l and h_l are the rate of total mass leaked and its enthalpy, respectively, m is the fuel mass, u is the internal energy, Q is the transferred heat, P is the in-cylinder pressure, and V_c the in-cylinder volume. The model assumes an engine in which the valves are closed, the mass variation in the cylinder due only to losses from leaks in the rings (*blowby*), thus:

$$\frac{d(\dot{m}_l h_l)}{d\theta} = - \frac{\dot{m}_b h_l}{\omega} \quad (3)$$

Where ω is the rotation speed of the engine, \dot{m}_b is the rate of mass leaked and h_l is the enthalpy of the leaked mass. Substituting equation (3) in (2) we obtain the general form of the energy equation for a control volume that describes the content inside the cylinder:

$$m \frac{du}{d\theta} + u \frac{dm}{d\theta} = \frac{dQ}{d\theta} - P \frac{dV_c}{d\theta} - \frac{\dot{m}_b h_l}{\omega} \quad (4)$$

2.1 Thermodynamic properties

Equation (4) describes how the properties of interest will vary with the crank angle, but not as they vary as a function of temperature and pressure. This dependence is expressed by the following relations:

$$u = f(T, P) \rightarrow u = U/m = xu_b + (1 - x)u_u \quad (5)$$

$$v = f(T, P) \rightarrow v = V/m = xv_b + (1 - x)v_u \quad (6)$$

$$h = f(T, P) \rightarrow \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = C_p \quad (7)$$

$$s_u = f(T, P) \quad (8)$$

Where T is the in-cylinder temperature, U is the internal energy, v is the specific volume, subscripts b and u represent the burned and unburned zones, respectively, and x represent the fraction of the blend between them. Entropy is measured only in the unburned gas zone, as this is considered as an open system losing mass due to the combustion process. Thus, for the burned zone, with C_p representing the heat capacity:

$$\frac{dv_b}{d\theta} = \frac{v_b}{T_b} \frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln T_b} \frac{dT_b}{d\theta} + \frac{v_b}{P} \frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln P} \frac{dP}{d\theta} \quad (9)$$

$$\frac{du_b}{d\theta} = \left(C_{pb} - \frac{Pv_b}{T_b} \frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln T_b} \right) \frac{dT_b}{d\theta} - v_b \left(\frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln T_b} + \frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln P} \right) \frac{dP}{d\theta} \quad (10)$$

And for the unburned zone, with s representing the specific entropy:

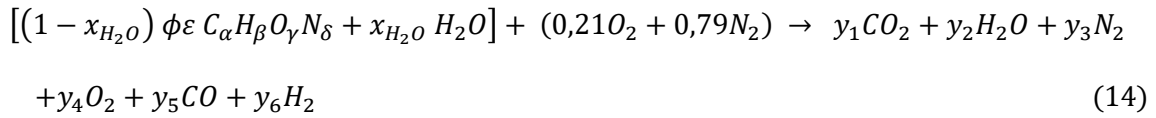
$$\frac{dv_u}{d\theta} = \frac{v_u}{T_u} \frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln T_u} \frac{dT_u}{d\theta} + \frac{v_u}{P} \frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln P} \frac{dP}{d\theta} \quad (11)$$

$$\frac{du_u}{d\theta} = \left(C_{pu} - \frac{Pv_u}{T_u} \frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln T_u} \right) \frac{dT_u}{d\theta} - v_u \left(\frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln T_u} + \frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln P} \right) \frac{dP}{d\theta} \quad (12)$$

$$\frac{ds_u}{d\theta} = \frac{C_{pu}}{T_u} \frac{dT_u}{d\theta} - \frac{v_u}{T_u} \frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln T_u} \frac{dP}{d\theta} \quad (13)$$

To determine the initial composition of the mixture of air, fuel, and waste gases it was used the model developed by Ferguson [16], which allows the evaluation of the

thermodynamic state of the initial blend. In order to do so, an overall reaction was structured to simulate the burning of a hydrated fuel:



In the above equation ε is the stoichiometric fuel/air ratio, ϕ is the equivalence ratio of the blend, x_{H_2O} the fraction of water in the fuel, and y_n the mole fraction of each component. For ethanol, we have $\alpha = 2$, $\beta = 6$, $\gamma = 1$ and $\delta = 0$. The equation (above) can be corrected to include the residual fraction, f , so that the mass fraction of each component is:

$$x_n = (1 - f)x_{n,u} + fx_{n,b} \quad (15)$$

Where $x_{n,u}$ and $x_{n,b}$ represent the mass fraction of component n in unburned and burned blend, respectively.

2.2 Cylinder volume and mass equations

The volume of the cylinder at a given crank angle is determined by the relationship:

$$V = V_{TDC} \left\{ 1 + \frac{r-1}{2} \left[1 - \cos \theta + \frac{2l}{S} \left(1 - \left(1 - \frac{S^2}{4l^2} \sin^2 \theta \right)^{1/2} \right) \right] \right\} \quad (16)$$

Where r is the compression ratio, l is the length of the connecting rod, S the piston stroke, and V_{TDC} the cylinder volume at the top dead center. The mass variation in the interior of the cylinder is a function of the losses caused by leakage, and given by:

$$m = m_1 \cdot \exp[-C_{blowby} \cdot (\theta - \theta_1)/\omega] \quad (17)$$

Where C_{blowby} is the mass *blowby* constant. The initial mass m_1 in $\theta = \theta_1$ (start of compression) is specified by the relationship between the initial volume of the cylinder (V_{BDC}) and the specific volume of the blend, v_1 , in the initial pressure and temperature:

$$m_1 = V_{BDC}/v_1 \quad (18)$$

Where V_{BDC} is the in-cylinder volume at the bottom dead center.

2.3 Combustion

For combustion, *Wiebe's* equation is used to estimate the burned mass fraction:

$$x_b = 1 - \exp \left[-a \left(\frac{\theta - \theta_i}{\Delta\theta} \right)^{n+1} \right] \quad (19)$$

Where $\Delta\theta$ represents the duration of combustion, θ_i is the angle in which the combustion start and a and n are adjusting parameters of the mass fraction burned curve [15]. Except for the combustion start, the other three parameters in Equation 19 were estimated with the *lsqnonlin*, an internal function of MatLab® that uses the trust-region-reflective optimization method to minimize a non-linear least square objective function.

2.4 Heat transfer

The heat transfer in the system can be expressed in terms of heat transmitted from the burned and unburned zone to the cylinder walls:

$$\frac{dQ}{d\theta} = \frac{\dot{Q}_b - \dot{Q}_u}{\omega} \quad (20)$$

$$\dot{Q}_b = h_b A_b (T_b - T_w) \quad (21)$$

$$\dot{Q}_u = h_u A_u (T_u - T_w) \quad (22)$$

Where A_b and A_u are the area of the burned and unburned zones, respectively, T_w is the cylinder wall temperature and h is the spatial average heat transfer coefficient.

The heat transfer coefficient for each zone should be evaluated for analysis of thermal exchanges. The *Hohenberg* correlation was used for its accuracy, relative simplicity and short convergence period when applied in conjunction with two-zone models [12]. Meanwhile, the Hohenberg model is much convenient for the fact that the geometry of the combustion chamber corresponds to that of a diesel engine, for which this model is normally used. The Hohenberg correlation for each zone is given by:

$$h_b = C_1 V^{-0,06} P^{0,8} T_b^{-0,4} (C_2 + v_{mp})^{0,8} \quad (23)$$

$$h_u = C_1 V^{-0,06} P^{0,8} T_u^{-0,4} (C_2 + v_{mp})^{0,8} \quad (24)$$

Where v_{mp} is the piston mean speed. The coefficients C_1 and C_2 used in this work were the ones proposed by Hohenberg, whose application covers a wide range of experimental conditions for both SI and CI engines [14].

2.5 Numerical solution

By rearranging the terms of equation (4), so that all derivatives are functions of the crank angle, pressure, and temperature of the burned and unburned zone, we have the following expressions:

$$\frac{dP}{d\theta} = \frac{A + B + C}{D + E} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_b}{d\theta} = & \frac{-h_b \left(\frac{\pi b^2}{2} + \frac{4V}{b} \right) (T_b - T_w) x^{1/2}}{\omega m C_{pb} x} + \frac{v_b}{C_{pb}} \frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln T_b} \left(\frac{A + B + C}{D + E} \right) \\ & + \frac{h_u - h_b}{x C_{pb}} \left[\frac{dx}{d\theta} - (x - x^2) \frac{C}{\omega} \right] \end{aligned} \quad (26)$$

$$\frac{dT_u}{d\theta} = \frac{-h_u \left(\frac{\pi b^2}{2} + \frac{4V}{b} \right) (T_u - T_w) (1 - x^{1/2})}{\omega m C_{pu} (1 - x)} + \frac{v_u}{C_{pu}} \frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln T_u} \left(\frac{A + B + C}{D + E} \right) \quad (27)$$

$$\frac{dW}{d\theta} = P \frac{dV}{d\theta} \quad (28)$$

$$\frac{dQ_l}{d\theta} = \frac{h_b}{\omega} \left(\frac{\pi b^2}{2} + \frac{4V}{b} \right) \left[x^{1/2}(T_b - T_u) + (1 - x^{1/2})(T_u - T_w) \right] \quad (29)$$

$$\frac{dH_l}{d\theta} = \frac{Cm}{\omega} [(1 - x^2)h_u + x^2h_b] \quad (30)$$

Where:

$$A = \frac{1}{m} \left(\frac{dV}{d\theta} + \frac{VC}{\omega} \right) \quad (31)$$

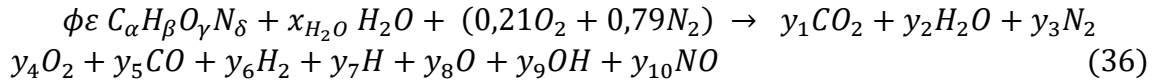
$$B = h_b \frac{\left(\frac{\pi b^2}{2} + \frac{4V}{b} \right)}{\omega m} \left[\frac{v_b}{C_{pb}} \frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln T_b} x^{1/2} \frac{T_b - T_w}{T_b} + \frac{v_u}{C_{pu}} \frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln T_u} (1 - x^{1/2}) \frac{T_u - T_w}{T_u} \right] \quad (32)$$

$$C = -(v_b - v_u) \frac{dx}{d\theta} - v_b \frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln T_b} \frac{h_u - h_b}{C_{pb} T_b} \left[\frac{dx}{d\theta} - \frac{(x - x^2)C}{\omega} \right] \quad (33)$$

$$D = x \left[\frac{v_b^2}{C_{pb} T_b} \left(\frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln T_b} \right)^2 + \frac{v_b}{P} \frac{\partial \ln v_b}{\partial \ln P} \right] \quad (34)$$

$$E = (1 - x) \left[\frac{v_u^2}{C_{pu} T_u} \left(\frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln T_u} \right)^2 + \frac{v_u}{P} \frac{\partial \ln v_u}{\partial \ln P} \right] \quad (35)$$

To determine the composition of the products, the chemical equilibrium model presented by Ferguson [12] was used; it considers that for $\phi < 3$ the only species of relevance due to dissociation are O, H, OH, and NO. Thus, the following equilibrium relation is considered:



Through an atomic balance, it is possible to obtain equations for C, H, O, and N. The insertion of six equilibrium constants gives consistency to the system, because in this way there are eleven equations for the ten mole fractions y_i and for the number of moles N . The dissociation reactions, their respective equilibrium constants, and their resolution are fully described by Ferguson [16]. With the estimated composition of the products, the enthalpy, entropy, specific volume, and specific internal energy could be calculated.

2.6 Performance parameters

Work, generation of heat, maximum pressure and temperature developed throughout the cycle were calculated after the numerical solution of the model equations was found. Based on that, it was possible to estimate the key performance parameters of the engine: indicated power (P), indicated torque (τ), the indicated specific fuel consumption (sfc), indicated mean effective pressure (IMEP), and the indicated fuel conversion efficiency (η), according to the following equations:

$$P (kW) = W_c(J) \cdot \frac{N(rps)}{n_R} \quad (37)$$

$$\tau (N.m) = P \cdot \frac{60000}{2\pi N} \quad (38)$$

$$sfc \left(\frac{g}{kWh} \right) = \frac{m(kg)}{3600 \cdot P} \quad (39)$$

$$IMEP_{(gross)} = \frac{W_t(J)}{[V_{BDC}(m^3) - V_{TDC}(m^3)]} \quad (40)$$

$$\eta = \frac{3600}{sfc \cdot Q_{LHV} \left(\frac{MJ}{kg} \right)} \quad (41)$$

Where W_c is the work per cycle, W_t is the work that refers to the sum of the compression stroke work and the expansion stroke work, N is the engine speed, n_R is the number of crank revolution per power stroke and Q_{LHV} is the lower heating value of the fuel tested.

2.7 Air and combustion gases properties

The estimate of the thermodynamic properties of the air and the combustion gases components is performed using equations developed by Gordon and McBride [18], which fit polynomial curves from the data provided in the JANAF thermochemical tables [19].

The variation with temperature of the specific enthalpy (h_i), entropy (s_i^0) and heat capacity (c_{pi}) of the species are given as follows:

$$\frac{c_{pi}}{R} = a_{1,i} + a_{2,i}T + a_{3,i}T^2 + a_{4,i}T^3 + a_{5,i}T^4 \quad (42)$$

$$\frac{h_i}{RT} = a_{1,i} + \frac{a_{2,i}T}{2} + \frac{a_{3,i}T^2}{3} + \frac{a_{4,i}T^3}{4} + \frac{a_{5,i}T^4}{5} + \frac{a_{5,i}}{T} \quad (43)$$

$$\frac{s_i^0}{R} = a_{1,i} \ln(T) + a_{2,i}T + \frac{a_{3,i}T^2}{2} + \frac{a_{4,i}T^3}{3} + \frac{a_{5,i}T^4}{4} + a_{7,i} \quad (44)$$

The coefficients a_1 to a_7 are constant for two temperature ranges: $300 < T < 1000\text{K}$, and $1000 < T < 5000\text{K}$. The first range is convenient for calculations in the unburned area, while the second range is useful for determining the properties of the burned area. The index i refers to the species of which the property is desired. Ten species are considered present in the combustion process: CO_2 , H_2O , N_2 , O_2 , CO , H_2 , H , O , OH and NO . As the n-butanol is an unusual fuel, the coefficients to be used in equations (42), (43) and (44) were based on a previous work [20] that used parameter estimation to fit these equations with experimental data [21], obtaining the coefficients for n-butanol presented in Table 2, along the ones used for ethanol and gasoline.

Table 2 – Estimated parameters for n-butanol, ethanol and gasoline

| Parameters | Values | | |
|------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | n-Butanol | Ethanol | Gasoline |
| a_1 | 2.62 | 2.63 | 4.06 |
| a_2 | 4.14×10^{-2} | 2.14×10^{-2} | 6.10×10^{-2} |
| a_3 | -1.70×10^{-5} | -8.16×10^{-6} | -1.88×10^{-6} |
| a_4 | 2.42×10^{-9} | 1.08×10^{-9} | 0 |
| a_5 | -7.04×10^{-4} | -1.24×10^{-3} | 0 |
| a_6 | -3.62×10^4 | 3.00×10^4 | -3.59×10^4 |
| a_7 | 16.99 | 12.71 | 15.45 |

The coefficients used for ethanol were obtained by the same parameter estimation method [20], and the coefficients for gasoline are shown by Heywood [15]. For all simulations, the temperature of the outer wall of the cylinder were kept constant and equal to 420 K and the term of mass loss by *blow by* was considered equal to 0.

3. Experimental setup

This section describes the SI engine and its peripherals as well as the computer used for the data acquisition and simulations.

3.1 SI engine and peripherals

An Agrale[®] M90 4-stroke single-cylinder engine was used to carry out the experimental tests. The engine is originally a diesel utility engine, used in small tractors and generators. It was modified to operate in Spark Ignition mode through the replacement of the original diesel injector by a spark plug, which was installed in the cylinder head with minor modifications. The engine characteristics are shown in Table 3.

Table 3 - Test engine information.

| | |
|--------------------|-------------------------------------|
| Brand/Model | AGRALE M-90, single-cylinder engine |
| Operation | Otto cycle |
| Combustion system | Port fuel injection (PFI) |
| Cooling system | Forced-air |
| Cylinder bore (mm) | 90 |
| Piston stroke (mm) | 105 |
| Rod length (mm) | 180 |
| Compression ratio | 13:1 |

| | |
|---------------------------------|-----|
| Displacement (cm ³) | 668 |
|---------------------------------|-----|

In-cylinder pressure was acquired using a gallium orthophosphate (GaPO₄) piezoelectric pressure transducer AVL GH14D, which has an associated error of ± 0.3 bar, according to the manufacturer. Inlet pressure and exhaust pressure were measured with MPX4250AP transducers, from Freescale Semiconductor, with absolute error of ± 0.05 bar. All pressure signals were synchronized with the crankshaft by using an incremental encoder Veeder Root B58 N with resolution of 0.1 CAD.

A Bosch LSU 4.2 wideband lambda sensor was used to measure the oxygen concentration in the exhaust gas and to monitor the air-fuel ratio. A commercial electronic control unit FuelTech FT400 was used to control the spark ignition, throttle opening and the port fuel injection system. Fuel consumption was measured with a 100 ml burette with 0.2 ml resolution.

The signals from the pressure sensors, encoder and lambda were acquired with an NI USB - 6259 data acquisition board from *National Instruments*, with a maximum sampling rate of 1.25 MS/s. The acquisition rate for each signal was 130 kHz.

3.2 Engine test

Tests were carried at three different engine speeds: 1600, 1800 and 2000 rpm and 37 Nm of torque. Fuel injection was adjusted for stoichiometric operation ($\lambda=1$). The experimental conditions for each test are shown in Table 4. Spark timing was adjusted for MBT (maximum brake torque) or knock limit, whichever came first.

Table 4 – SI engine operational conditions.

| Fuel Blend | Engine Speed (rpm) | Operational Conditions | | | |
|------------|--------------------|------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------|
| | | Lambda | Spark Timing (°BTDC) | Intake temperature (°C) | Exhaust temperature (°C) |
| B100 | 1600 | 1 | 12.25 | 41 | 592 |
| | 1800 | 1 | 12 | 44 | 615 |
| | 2000 | 1 | 12.5 | 39 | 650 |
| HEF | 1600 | 1 | 13.5 | 33 | 576 |
| | 1800 | 1 | 15 | 35 | 587 |
| | 2000 | 1 | 17.75 | 39 | 592 |
| B73E27 | 1600 | 1 | 13 | 38 | 582 |
| | 1800 | 1 | 14 | 40 | 597 |
| | 2000 | 1 | 14 | 40 | 612 |
| G73E27 | 1600 | 1 | 9 | 47 | 618 |
| | 1800 | 1 | 9 | 45 | 639 |
| | 2000 | 1 | 10 | 46 | 647 |

The torque yield a brake means effective pressure (BMEP) around 7 bar, which is 70% of the engine's maximum power. Such load level was chosen in order to ensure engine durability.

3.3 Computer and data processing

The use of simple zonal models made possible that an ordinary computer could be used for data processing and simulation. The computer specifications are shown in Table 5.

Table 5 – Computer specifications

| | |
|-----------|---------------------|
| Brand | Samsung Eletronics |
| Processor | Intel® Core™ 2 Quad |
| CPU | Q8400 @ 2.66GHz |

| | |
|----------------------------|------------------------|
| Random Access Memory (RAM) | 4 GB |
| Operational system | Windows 7 Professional |
| Computer architecture | 32 bits |

For numerical integration of differential equations, the *ode45* function of Matlab® was used. Dormand and Prince developed the default integration method used by *ode45*, based on the well-known Runge-Kutta integration techniques. This integration method evaluates the function six times to increase accuracy of fourth and fifth order solutions. The difference between these solutions is taken as the error for the fourth order solution [22].

4. Results

The tests were performed in the order presented in Table 4. The first two corresponded to the alcohol-only comparison, where the B100 had its engine performance compared to the HEF. The last two consisted of evaluating the engine performance when substituting the gasoline presented in the G73E27 for its surrogate n-butanol, in the B73E27.

4.1 Parameter estimation

The objective function to be minimized in this work, using the nonlinear least-squares curve fitting, is given by:

$$\min_{\theta} \|f(x)\|_2^2 = \|P_{exp}(\theta) - P_{mod}(\theta)\|^2 \quad (45)$$

Where P_{exp} are the experimental pressure trend values as a function of the crank angle and P_{mod} are the modeled in-cylinder pressure values calculated with the two-zone

combustion model. The Wiebe function parameters are denoted by θ . Table 6 presents the estimated parameters a e b for Equation 19.

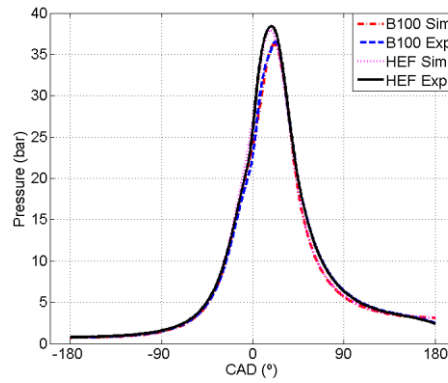
Table 6 – Wiebe equation parameters.

| Fuel Blend | Engine Speed (rpm) | Parameters | |
|------------|--------------------|------------|------|
| | | a | b |
| B100 | 1600 | 2.42 | 2.08 |
| | 1800 | 2.49 | 1.92 |
| | 2000 | 2.22 | 2.08 |
| HEF | 1600 | 2.41 | 1.77 |
| | 1800 | 2.43 | 1.86 |
| | 2000 | 2.35 | 1.91 |
| B73E27 | 1600 | 3.21 | 2.06 |
| | 1800 | 2.51 | 2.04 |
| | 2000 | 2.31 | 2.37 |
| G73E27 | 1600 | 3.05 | 2.04 |
| | 1800 | 2.76 | 1.85 |
| | 2000 | 2.31 | 2.12 |

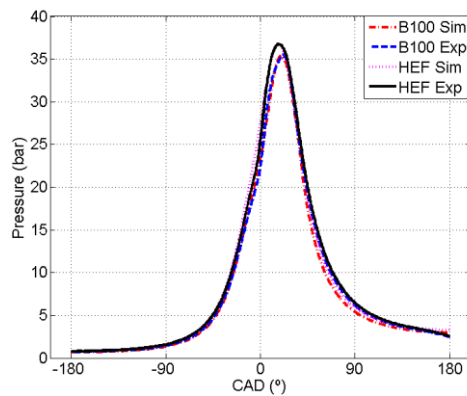
According to Heywood [14], the values commonly used for a and b to fit the mass fraction burned with the Wiebe equation are equal to 5 and 2, respectively. In Table 6, parameter b is calibrated with values close to 2 for all cases, but parameter a had no values near 5, which would justify the use of parameter estimation to calibrate these parameters before obtaining the two-zone model indicated efficiency parameters for the engine.

4.2 B100 and HEF results and discussion

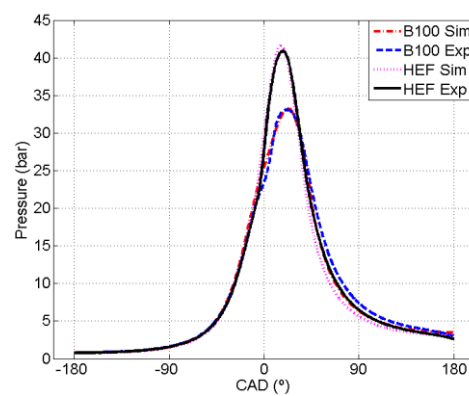
Figure 1 shows the in-cylinder pressure trends obtained in the SI engine along with the pressure curves simulated by the two-zone model for the B100 and the HEF fuel blends.



(a)



(b)



(c)

Figure 1 – B100 and HEF comparison at (a) 1600 rpm, (b) 1800 rpm and (c) 2000 rpm.

It is possible to see that the model could simulate the in-cylinder pressure with high accuracy, demonstrating good fit to the tested fuel blends and engine. Both fuels had similar behavior in the combustion cycle, except when the engine speed was at 2000 rpm minute, a case where the HEF fuel had a slightly better performance than the B100.

With the model calibrated to fit the experimental in-cylinder pressure data, it is possible to predict a series of other engine operation variables, such as in-cylinder temperature and gas-wall heat flux. The combustion duration is estimated along with the two other parameters in the Wiebe equation.

Figure 2 shows the (a) combustion duration, (b) maximum pressure, (c) maximum gas-wall heat flux and (d) max temperature predicted for both fuels through the two-zone model calculations for both B100 and HEF.

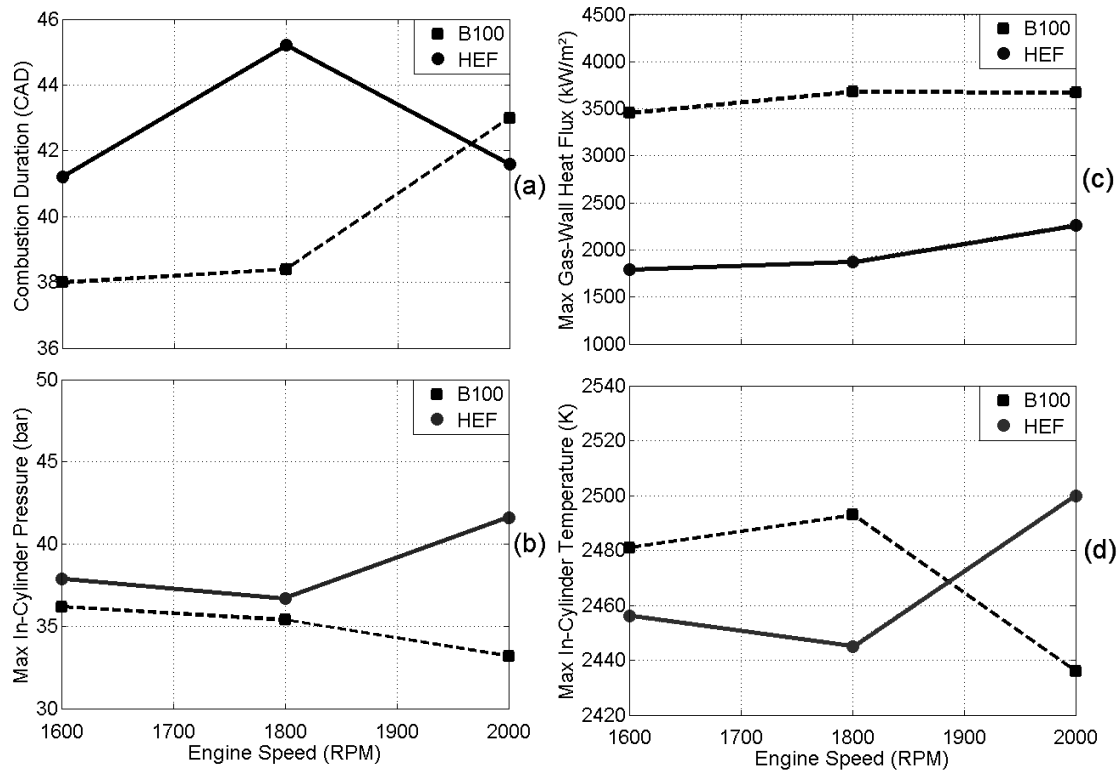


Figure 2 – Comparison of simulation results for B100 and HEF at 1600 rpm, 1800 rpm and 2000 rpm.

Combustion duration and maximum in-cylinder temperature and pressure were very similar for both B100 and HEF in all tests. The maximum gas-wall heat transfer, however, were almost 2 times greater for B100 than HEF. The difference in the heat flux suggests that B100 is wasting part of its chemical energy without performing work in the piston, a fact that can be explained by the retarded (knock-limited) ignition timing in comparison to HEF. This also had an impact in the indicated fuel conversion efficiency, which was higher for HEF. Table 7 shows the results of indicated efficiency, both

experimental and simulated, for the SI engine running with B100 and HEF, along with the relative error of the two-zone model results.

Table 7 – Simulated and experimental performance parameters for B100 and HEF with relative errors.

| Engine Speed (rpm) | | B100 | | | HEF | | |
|--------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | 1600 | 1800 | 2000 | 1600 | 1800 | 2000 |
| P (kW) | Simulated | 6.45 | 7.18 | 8.58 | 6.54 | 7.7 | 8.16 |
| | Experimental | 6.2 | 6.97 | 7.75 | 6.19 | 6.97 | 7.75 |
| | Relative Error (%) | 4.04 | 2.95 | 10.72 | 5.5 | 10.41 | 5.3 |
| τ (N.m) | Simulated | 38.51 | 38.12 | 40.97 | 39.02 | 40.86 | 38.97 |
| | Experimental | 37 | 37 | 37 | 37 | 37 | 37 |
| | Relative Error (%) | 4.08 | 3.03 | 10.73 | 5.46 | 10.43 | 5.32 |
| $IMEP$ (bar) | Simulated | 7.24 | 7.17 | 7.71 | 7.34 | 7.69 | 7.33 |
| | Experimental | 7.97 | 7.62 | 8.36 | 7.88 | 7.89 | 8.1 |
| | Relative Error (%) | -9.16 | -5.92 | -7.75 | -6.85 | -2.53 | -9.51 |
| sfc (g/kWh) | Simulated | 349.2 | 327.6 | 367.2 | 406.8 | 450 | 439.2 |
| | Experimental | 330 | 315.9 | 359.8 | 409.9 | 409.6 | 418.66 |
| | Relative Error (%) | 5.82 | 3.71 | 2.07 | -0.75 | 9.87 | 4.91 |
| η | Simulated | 0.3 | 0.32 | 0.28 | 0.35 | 0.32 | 0.32 |
| | Experimental | 0.32 | 0.33 | 0.29 | 0.35 | 0.35 | 0.34 |
| | Relative Error (%) | -5.5 | -3.58 | -2.01 | 0 | -8.98 | -4.68 |

The two-zone model was able to predict the indicated efficiency with a maximum relative error around 10%, a good result considering its limitations. Experimentally, the $IMEP$ values were close for B100 and HEF, the sfc was greater for HEF, something expected and explained by its lower calorific value in comparison to B100. Fuel conversion efficiency was superior for HEF in all conditions tested, which was also expected from the gas-wall heat flux predictions previously seen.

B100 fuel had an engine overall efficiency very similar to HEF fuel blend, being able to replace it with the advantage of having lower fuel consumption. Considering the results obtained, B100 had good combustion characteristics in an engine that might not be in the optimum condition for burning n-butanol, giving way to future developments with even better results for this alcohol.

4.3 B73E27 and G73E27 results and discussion

The in-cylinder pressure trends and the pressure curves simulated by the computer model for the B73E27 and the G73E27 fuel blends are shown in Figure 3.

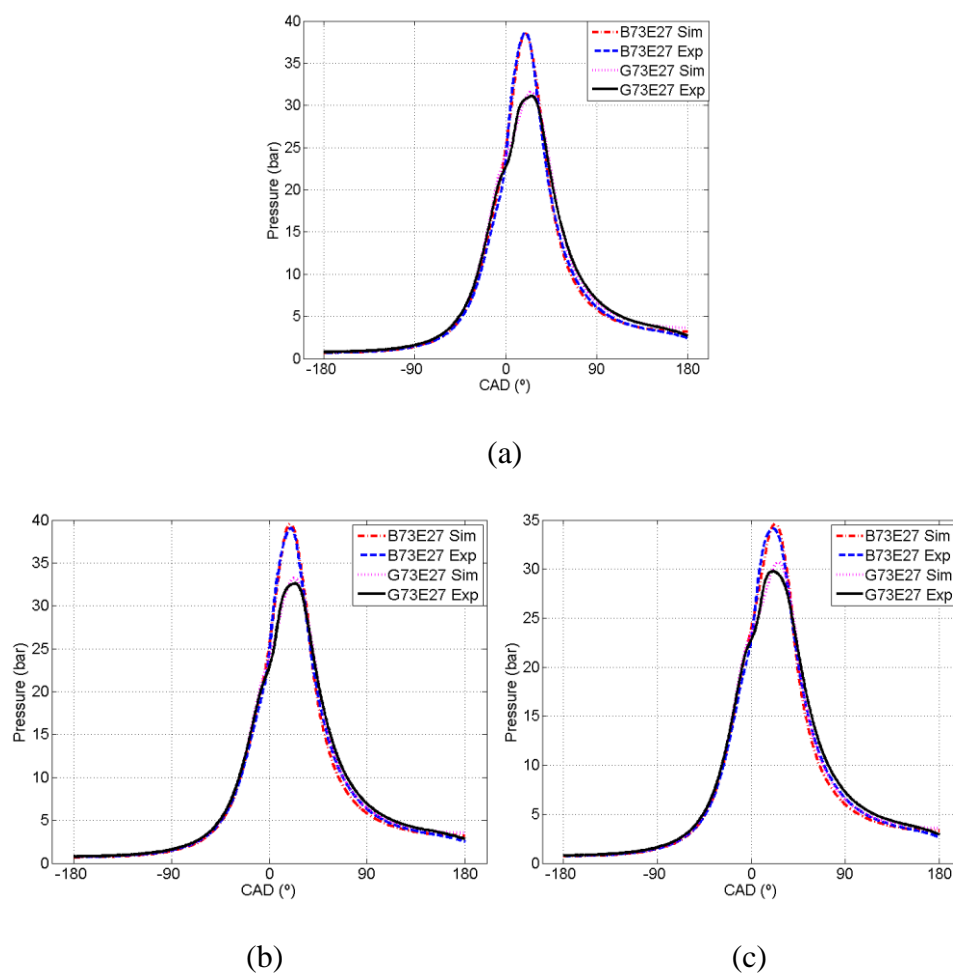


Figure 3 – B73E27 and G73E27 comparison at (a) 1600 rpm, (b) 1800 rpm and (c) 2000 rpm.

Again, it can be seen that the two-zone model could predict with high precision the in-cylinder pressure trends from the SI engine for both fuel blends. Figure 3 also shows that the B73E27 blend had a better performance than the G73E27 in all conditions tested. This can be attributed to better combustion phasing of the B73E27 blend, which was less knock-limited and allowed more advanced ignition timing.

Figure 4 shows the (a) combustion duration, (b) maximum pressure, (c) maximum gas-wall heat flux and (d) maximum temperature predicted for both fuels through the two-zone model calculations for both B73E27 and G73E27.

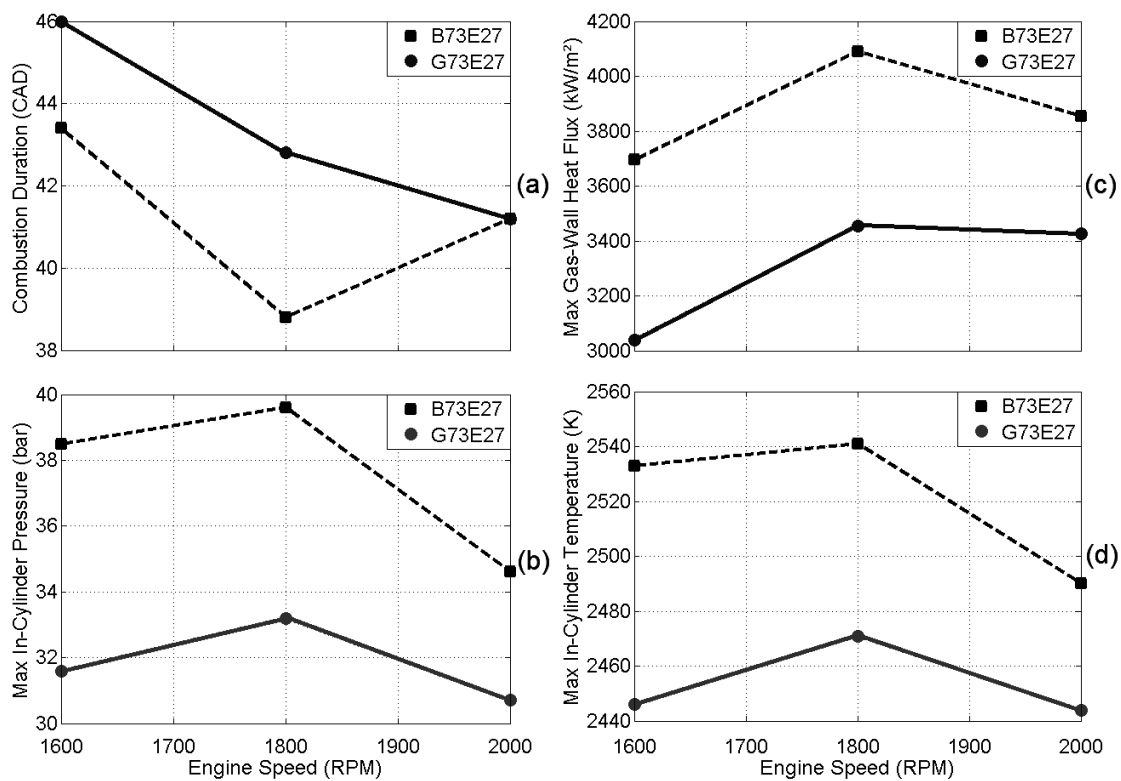


Figure 4 – Simulation results comparison for B73E27 and G73E27 at 1600 rpm, 1800 rpm and 2000 rpm.

Combustion duration shows very similar results for both fuels, while the peak pressure was higher for the B73E27 in all cases. The maximum temperature and the

maximum heat flux were greater for the B73E27, but the contrary was expected, since the G73E27 fuel blend has a higher calorific value. These results might indicate that the SI engine configuration (mainly compression ratio) was more favorable for the combustion of B73E27 than of G73E27.

Table 8 shows the indicated efficiency parameters obtained for the SI engine in the tests with B73E27 and G73E27 compared to the ones predicted by the two-zone model, along with the relative error for the computer model results.

Table 8 – Simulated and experimental performance parameters of B73E27 and G73E27 with the relative errors

| Engine Speed (rpm) | | B73E27 | | | G73E27 | | |
|--------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | 1600 | 1800 | 2000 | 1600 | 1800 | 2000 |
| P (kW) | Simulated | 7.41 | 7.37 | 7.94 | 5.89 | 6.98 | 6.78 |
| | Experimental | 6.2 | 6.96 | 7.54 | 6.2 | 6.97 | 7.75 |
| | Relative Error (%) | 19.53 | 5.68 | 5.31 | -5 | 0.08 | -12.51 |
| τ (N.m) | Simulated | 44.27 | 39.11 | 37.93 | 35.03 | 36.48 | 32.03 |
| | Experimental | 37 | 37 | 37 | 37 | 37 | 37 |
| | Relative Error (%) | 19.65 | 5.7 | 5.36 | -5.32 | -1.4 | -13.43 |
| $IMEP$ (bar) | Simulated | 8.33 | 7.36 | 7.14 | 6.86 | 6.39 | 6.89 |
| | Experimental | 7.91 | 7.96 | 7.9 | 7.98 | 8.01 | 8.03 |
| | Relative Error (%) | 5.31 | -7.54 | -9.62 | -14.04 | -12.86 | -14.2 |
| sfc (g/kWh) | Simulated | 378 | 410.4 | 399.6 | 284.4 | 295.2 | 291.6 |
| | Experimental | 344 | 340.4 | 352.2 | 300 | 322.7 | 306.8 |
| | Relative Error (%) | 9.9 | 20.58 | 13.44 | -5.2 | -8.51 | -4.96 |
| η | Simulated | 0.3 | 0.28 | 0.28 | 0.33 | 0.32 | 0.32 |
| | Experimental | 0.33 | 0.33 | 0.32 | 0.31 | 0.29 | 0.31 |
| | Relative Error (%) | -9.01 | -17.07 | -11.84 | 5.48 | 9.3 | 5.21 |

The two-zone model relative errors were higher when comparing the performance of fuel blends to pure fuels (alcohols). Since the original model proposed by Ferguson

[15] only evaluates pure fuels, the mixture interactions and characteristic behavior cannot be predicted with high accuracy, reaching relative errors of around 20% for some performance parameters. The experimental results showed that the G73E27 had higher indicated mean effective pressure in all three conditions tested, while the computer model predicted the opposite behavior.

The *sfc* results were according to what is expected, with the B73E27 having a slightly higher specific consumption than the G73E27, due to its inferior LHV. The indicated fuel consumption showed that n-butanol could replace gasohol and have a superior efficiency in the engine. However, the computer model also predicted the opposite behavior for this parameter.

Despite of model inaccuracies, the experimental tests have shown, however, that B73E27 is a good surrogate for G73E27 (gasohol), reaching similar and sometimes higher engine efficiency. It was also possible to notice that the HEF fuel was the fuel better adapted to the current engine setup. Variables such as compression ratio, fixed at 13:1 in this work, may cause a sensible efficiency variation. Decreasing its value would favor the gasoline-ethanol blend whereas increasing it would benefit HEF even further should knocking combustion be avoided [23].

5. Conclusion

Given the results obtained, is safe to assume that n-butanol can be used as a renewable fuel and is able to substitute ethanol, as a pure alcohol fuel, or be blended with it, provided the necessary adjustments are made. It is also a natural surrogate for the gasohol fuel, due to its similar chemical properties, and has the advantage of being renewable. The combustion characteristics showed that although having slightly higher

fuel consumption than gasohol, the use of n-butanol had a similar SI engine performance, which can be further improved by optimizing compression ratio and ignition timing.

The two-zone model results have shown that its limitations become more evident for more complex fuel evaluations. For the pure alcohol blends, B100 and HEF, the performance parameters were very close to the real ones, as well as its tendencies of increase and decrease. On the other hand, B73E27 and G73E27 had higher prediction errors and, for some parameters, a different behavior than the real tests showed. Although obtaining satisfactory results for all tests, computer models of this type can be used expecting high accuracy for pure fuel blends and simple engine geometry calculations, but more complex configurations must be treated with caution and may require the use of *quasi*-dimensional or CFD models.

The SI engine experimental configuration, especially the compression ratio used, may have favored some blends over others. A new study, considering a range variation for the compression ratio between 10:1 and 14:1 would help to clarify this possibility.

The use of n-butanol fuel remains a challenge due to its current high production price. If this disadvantage is overcome, its use as an efficient biofuel to replace the Brazilian gasohol becomes very feasible. The advantages of some of its chemical properties, such as being hygroscopic, allow it to be incorporated into the Brazilian energy matrix with minimal or change regarding storage and transportation. N-butanol is, therefore, a very interesting alternative as a biofuel for spark ignition engines.

REFERENCES

- [1] LIU, H., WANG, G., ZHANG, J.; **The Promising Fuel - Biobutanol**. Liquid, Gaseous and Solid Biofuels – Conversion Techniques, Chapter 6, March 20, 2013.

- [2] HÖNIG, V., KOTEK, M., MARÍK, J.; **Use of butanol as a fuel for internal combustion engines.** Agronomy Research, Vol. 12, p. 330 – 340, 2014.
- [3] JANSSENS, R. P.; **Second Generation Biofuels.** Fact Foundation Library – Bioenergy Technologies, 2014.
- [4] SZULCZYC, K. R.; **Which is a better transportation fuel – butanol or ethanol?** International Journal of Energy and Environment, Vol. 1, Issue 1, 2010.
- [5] GALLAGHER, P. W., SHAPOURI, H., PRICE, J., SCHAMEL, G., BRUBAKER, H.; **Some Long-run Effects of Growing Markets and Renewable Fuel Standards on Additives Markets and the US Ethanol Industry.** Journal of Policy Modeling, Vol. 25, p. 585 – 608, 2003.
- [6] MELO, T. C. C, MACHADO, G. B., OLIVEIRA, E. J., BELCHIOR, C. R. P., COLAÇO, M. J., OLIVEIRA, D. G.; **Different Hydrous Ethanol-Gasoline Blends – FTIR Emissions of a Flex-Fuel Engine and Chemical Properties of the Fuels.** SAE Technical Paper Series, 2011-35-0080, 2011.
- [7] PFROMM, P. H., BOADU, V. A., NELSON, R., VADLANI, P., MADL, R.; **Bio-butanol vs. bio-ethanol: a technical and economic assessment for corn and switch grass fermented by yeast or Clostridium acetobutylicum.** Biomass Bioenergy, Vol. 34, p. 515 – 524, 2010.
- [8] RAMEY, D. YANG, S. T.; **Production of Butyric Acid and Butanol from Biomass.** Morgantown, WV: Department of Energy, Contract No.: DE-F-G02-00ER86106, 2004.
- [9] HÖNIG, V., KOTEK, M., MARIK, J.; **Use of butanol as a fuel for internal combustion engines.** Agronomic Research, v. 12, pp. 333 – 340, 2014.
- [10] ARGONNE NATIONAL LABORATORY; **Life-Cycle Assessment of Corn-Based Butanol as a Potential Transportation Fuel.** U.S Department of Energy Report, ANL/ESD/07-10, 2007.

- [11] SOYLU, S., GERPEN, J. V.; **Development of empirically based burning rate sub-models for a natural gas engine.** Energy Conversion and Management, v. 45, p 467 – 481, 2004.
- [12] LOUNICI, M.S., LOUBAR, K., BALISTROU, M., TAZEROUT, M.; **Investigation on Heat Transfer Evaluation for a More Efficient Two-zone Combustion Model in the Case of Natural Gas SI Engines.** Applied Thermal Engineering, v. 31, 2010.
- [13] AMBRÓS, W. M., LANZANOVA, T. D. M., FAGUNDEZ, J. L. S, SARI, R. L., PINHEIRO, D. K., MARTINS, M. E S., SALAU, N. P. G.; **Experimental analysis and modeling of internal combustion engine operating with wet ethanol.** Fuel, v. 158, p 270 – 278, 2015.
- [14] HOHENBERG, G.F.; **Advanced Approaches for Heat Transfer Calculations.** SAE Paper No. 790825, 1979.
- [15] HEYWOOD, J. B.; **Internal Combustion Engine Fundamentals.** McGraw-Hill series in Mechanical Engineering, 1988.
- [16] FERGUSON, C.R.; **Internal Combustion Engines, applied thermosciences.** John Wiley & Sons, 1986.
- [17] PARIOTIS, E. G., KOSMADAKIS, G. M., RAKOPOULOS, C. D.; **Comparative analysis of three simulation models applied on a motored internal combustion engine.** Energy Conservation and Management, Vol. 60, p. 45 – 55, 2012.
- [18] GORDON, S., McBRIDE, B. J.; **Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman – Jouguet Detonations.** NASA publications, SP-273, 1971.
- [19] NIST; **JANAF Thermochemical Tables.** Second Edition, NSRDS-NB537, U.S. National Bureau of Standards, 1971.

[20] BEVILACQUA, B. S., SALAU, N. P. G.; **Curve Fits for Thermodynamic Properties of Butanol Fuel**. SAE Technical Papers, No. 2015-36-0505, 2015.

[21] CHAO, J., HALL, K. R., MARSH, K. N., WILHOIT, R. C.; **Thermodynamic Properties of Key Organic Oxygen Compounds in the Carbon Range C1 to C4, Part 2 – Ideal Gas Properties**. Thermodynamics Research Center, 1960.

[22] DORMAND, J. R., PRINCE, P. J.; **A Family of Embedded Runge-Kutta Formulae**. Journal of Computational and Applied Mathematics, Vol. 6, p. 19 – 26, 1980.

[23] SODRÉ, J. R., COSTA, R. C.; **Compression ratio effects on an ethanol/gasoline fueled engine performance**. Applied Thermal Engineering, Vol. 31, p. 278 – 283, 2011.

Acknowledgements

The authors would like to thank the National Council of Technological and Scientific Development (CNPq), the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES) and the Research Support Foundation of Rio Grande do Sul (FAPERGS) for the financial support for this project.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Além da discussão de resultados presente em cada um dos artigos que fazem parte dessa Dissertação, se faz necessário também uma discussão global, a fim de relacionar os resultados obtidos com os objetivos previamente traçados.

O primeiro artigo, que trata da avaliação da transferência de calor pelo modelo de duas zonas testado, tem como foco principal o aperfeiçoamento desse modelo, de forma que ele não somente seja capaz de se ajustar aos dados experimentais de pressão com precisão, mas que também seja capaz de prever importantes parâmetros do ciclo de combustão com valores capazes de refletir a realidade do processo. A fim ajustar o modelo aos dados experimentais, fez-se uso da técnica de estimação de parâmetros para as correlações de transferência de calor e para a equação de cálculo da fração de massa queimada do combustível.

Os resultados obtidos no primeiro artigo mostraram que a estimação de parâmetros para as correlações de transferência de calor é desnecessária, pois os parâmetros estimados precisam ser próximos aos valores originais para que os resultados de transferência de calor e, conseqüentemente, fluxo de calor entre os gases de combustão e a parede do cilindro tenham reflexo naquilo que é esperado de um motor de ignição por centelha. Já a calibração dos parâmetros da equação de cálculo da fração de massa queimada de combustível se mostrou de grande valia, com a obtenção de valores distintos dos normalmente utilizados na literatura e com grande variação nos resultados finais a depender dos valores utilizados. Os testes feitos e resultados obtidos permitiram a escolha da correlação de transferência de calor de Hohenberg como a mais precisa entre todas as testadas e possibilitaram uma avaliação inicial do desempenho de um motor com ignição por centelha quando alimentado com etanol combustível, com cinco diferentes percentuais de hidratação.

Na sequência, continuou-se o estudo do etanol super-hidratado, um biocombustível renovável com potencial de substituição do etanol hidratado para aumento da eficiência energética envolvida em sua produção e conseqüente aumento da atratividade do combustível no mercado consumidor. Com o objetivo de se avaliar a eficiência da energia empregada na produção e na queima do combustível em um motor de ignição por centelha, identificou-se o processo de destilação como um ponto chave.

Através da criação de um parâmetro capaz de relacionar o gasto de energia ao purificar o etanol durante o processo de destilação e seu poder calorífico disponível para a realização de trabalho no motor, foi possível identificar a desvantagem em termos de energia na produção do etanol hidratado combustível utilizado no Brasil.

Todos os combustíveis de etanol super-hidratado, em especial o que continha 30% de água em volume, obtiveram resultados superiores em termos de energia gasta para uma mesma quantidade produzida e semelhante desempenho ao serem testados no motor, com um esperado aumento de consumo quanto maior a percentagem de água presente na composição. Desta forma, o etanol super-hidratado surge como uma possível alternativa energeticamente mais eficiente e com capacidade real de redução de custo e aumento do mercado de biocombustíveis brasileiros.

O terceiro artigo segue a linha de pesquisa em biocombustíveis e aplicação de modelos computacionais para verificação de parâmetros de eficiência. Partindo para uma nova alternativa de biocombustível, utilizou-se o n-butanol, um isômero do butanol com as melhores características para uso como combustível, e comparou-se sua performance em um motor de ignição por centelha frente ao etanol hidratado e à gasolina misturada a etanol anidro. Para tanto, o n-butanol foi utilizado na forma pura e misturado ao etanol, estando esse último presente em 27% do volume da mistura, assim como ocorre na gasolina.

A modelagem computacional no terceiro artigo fez uso do conhecimento adquirido no primeiro, aplicando a correlação de transferência de calor de Hohenberg com os parâmetros originais e efetuando a estimação dos parâmetros da equação de Wiebe para o cálculo da fração de massa queimada de combustível. Os resultados obtidos, novamente, foram bastante precisos, em especial quando testados os combustíveis puros de n-butanol e etanol hidratado (5% de água em volume). O modelo computacional de duas zonas provou-se capaz de efetuar cálculos complexos e obter parâmetros de eficiência que tiveram erro relativo variando até 10% para combustíveis puros e até 20% para as misturas. Para um modelo relativamente simples, quando consideradas as alternativas de CFD, os resultados foram bastante satisfatórios e de custo computacional muito baixo.

Com relação ao uso de n-butanol como biocombustível, várias foram as vantagens observadas com os resultados experimentais obtidos. O n-butanol tem capacidade de operar em motores de ignição por centelha com a mínima necessidade de ajuste, pois tem características intermediárias entre o etanol e a gasolina, se aproximando mais da última.

Isso implica diretamente no consumo de combustível, quando comparado ao etanol. A performance do motor com a queima de n-butanol foi muito semelhante à performance com o uso de etanol hidratado, mas com consumo menor de combustível, para as condições experimentais testadas. Nessas mesmas condições, a mistura n-butanol/etanol foi superior à gasolina brasileira em quase todos os parâmetros de eficiência, perdendo por pequena margem na comparação do consumo de combustível.

Os resultados obtidos pelo n-butanol são suficientes para que esse álcool seja considerado uma alternativa de biocombustível no futuro, pois suas propriedades químicas e termodinâmicas são superiores às do etanol para uso como combustível, e sua semelhança com a gasolina encontra no fato do primeiro ser renovável uma clara vantagem.

Com isso, os objetivos propostos foram alcançados satisfatoriamente com relação ao ajuste de um modelo computacional de duas zonas capaz de prever o comportamento dos combustíveis utilizados e ao avanço relativo à pesquisa de biocombustíveis com capacidade de gerar impacto positivo no mercado brasileiro, tanto pela redução de custos e aumento de atratividade como pela possibilidade de substituição de um combustível fóssil por um renovável, sem alteração significativa da performance do motor.

Para a sequência dos estudos, propõe-se que testes de longa duração sejam realizados com o etanol super-hidratado com 30% de água em volume, para determinar as possíveis desvantagens que uma longa exposição à maior quantidade de água pode gerar nas peças do automóvel. Com relação ao n-butanol, propõe-se a avaliação desse combustível em diferentes condições operacionais do motor, de maneira a encontrar seu possível ponto ótimo de uso. Quanto ao modelo computacional de duas zonas, identificar maneiras de reduzir a diferença dos resultados simulados e experimentais quando na avaliação de misturas complexas de combustíveis e adicionar à avaliação os períodos de admissão e exaustão do ciclo de funcionamento do motor. Por fim, realizar a avaliação das emissões geradas pelos biocombustíveis e implementar isso ao modelo computacional, de forma a deixá-lo mais robusto.

7. CONCLUSÃO

Devido ao futuro esgotamento das fontes de combustíveis fósseis, como a gasolina, que hoje é o combustível mais utilizado no Brasil, é necessário que se faça a pesquisa e o desenvolvimento de alternativas que sejam não apenas capazes de substituir esses combustíveis fósseis de maneira eficiente, mas sejam energeticamente eficientes e capazes de reduzir as emissões que causam problemas como o efeito estufa. Das variadas linhas de pesquisa existentes, os álcoois combustíveis são biocombustíveis renováveis que se destacam.

No Brasil, o etanol hidratado é a alternativa de álcool combustível à disposição do mercado brasileiro. Nos últimos anos, contudo, o mercado do etanol hidratado diminuiu em relação ao da gasolina, pois uma série de fatores fez seu preço de venda deixar de ser atrativo ao consumidor. A falta de perspectiva de melhora desse cenário passa a ser o ponto de partida para a realização de pesquisas com etanol combustível com maior percentual de hidratação, ou etanol super-hidratado combustível. Esse tipo de combustível aposta na possibilidade de aumento da eficiência energética do processo de destilação, na fase industrial de produção do álcool, para redução do custo do produto final e conseqüente retorno da atratividade.

A fim de realizar os testes necessários, optou-se pelo uso de um modelo computacional de duas-zonas para a simulação do funcionamento de um motor com ignição por centelha a ser usado. Esse modelo foi adaptado ao uso dos combustíveis renováveis investigados e técnicas de estimação de parâmetros foram aplicadas para melhorar o ajuste do modelo aos dados experimentais. Além disso, foram testadas quatro diferentes correlações de transferência de calor para verificar qual era capaz de melhor se adaptar ao motor e aos biocombustíveis. Os resultados obtidos tiveram como principal objetivo o aperfeiçoamento do modelo, que passou a usar uma correlação de calor específica, desenvolvida por Hohenberg, que obteve a mais alta precisão ao efetuar os cálculos de fluxo de calor entre os gases de combustão e as paredes do cilindro, e um método de estimação de parâmetros para calibrar os parâmetros da equação de Wiebe para o cálculo da fração de massa de combustível queimada.

O estudo do uso do etanol super-hidratado combustível continuou com a avaliação da eficiência energética do processo de destilação ao se destilar produtos finais com diferentes percentuais de água na composição. O processo de destilação passa a ter

consumo de energia muito elevado quanto maior for a pureza do etanol destilado, com destacado aumento a partir de 90% de etanol em volume no produto. Tentou-se então obter os cinco tipos de combustíveis de etanol que vinham sendo testados: o etanol hidratado comum, e combustíveis super-hidratados com percentagem de 10%, 20%, 30% ou 40% de água em volume. Para mostrar esse resultado em forma de uma eficiência energética global desde a geração do combustível até sua queima no motor, criou-se um fator de energia líquida, dado pela razão entre o poder calorífico do combustível e a energia gasta na destilação para purificá-lo. Levando em consideração a eficiência de conversão de energia de cada combustível, chegou-se ao resultado que o etanol super-hidratado com 30% de água em volume é o de maior eficiência energética, até seis vezes superior ao do etanol hidratado combustível, e é capaz de manter a performance de motor satisfatória, com aumento de consumo, mas sem redução notável dos demais parâmetros de eficiência.

Por fim, passou-se a avaliar uma outra alternativa de álcool combustível, o n-butanol. Diferente do etanol, esse álcool tem características químicas que o aproximam da gasolina, em especial por seu poder calorífico inferior muito semelhante ao da última. Fazendo uso do mesmo modelo computacional de duas-zonas, agora adaptado ao uso de n-butanol, testou-se quatro tipos de combustíveis: n-butanol puro, etanol hidratado, mistura de n-butanol e etanol, e gasolina brasileira (com 27% de etanol anidro, em volume). Os resultados obtidos mostraram que o n-butanol é capaz de obter performance semelhante à do etanol hidratado nas condições operacionais testadas, com a vantagem de diminuição do consumo de combustível devido ao seu poder calorífico mais alto. Nas mesmas condições, a mistura n-butanol/etanol foi superior à gasolina, sendo capaz de superá-la em quase todos os parâmetros de eficiência calculados. O modelo computacional obteve resultados satisfatórios para todos os combustíveis, mas apresentou diferenças notavelmente maiores para o uso das misturas combustíveis, mais complexas.

Tanto o etanol super-hidratado como o n-butanol se mostraram interessantes alternativas de biocombustíveis renováveis, com capacidade suficiente para serem acrescidos à matriz energética brasileira. Mais pesquisas devem ser feitas com relação a esses álcoois combustíveis, desde suas respectivas produções até testes de longa duração em automóveis, com o objetivo de identificar mais vantagens e desvantagens de seu uso. Esse trabalho encerra-se com a certeza de ter alcançado o objetivo de contribuir com o desenvolvimento dessas pesquisas nas áreas de simulação de processos e otimização energética com uso de biocombustíveis.

BIBLIOGRAFIA

- Agência Nacional do Petróleo, G. N. (09 de Fevereiro de 2011). Fonte: UDOP - União dos Produtores de Bioenergia: www.udop.com.br
- Ambrós, W., Lanzasova, T., Fagundez, J., Sari, R., Pinheiro, D., Martins, M., & Salau, N. (2015). Experimental Analysis and Modeling of Internal Combustion Engine Operating with Wet Ethanol. *Fuel*, 270-278.
- Asian Clean Fuels Association. (2008). *Octane - What's Behind the Number*. ACFA.
- Bailey, B. K. (1996). *Handbook on Bioethanol: Production and Utilization*.
- Balci, O. (1997). Principles of Simulation Model Validation, Verification and Testing. *Transactions of the Society for the Computer Simulation International*, 14: 3-12.
- Bhandari, V. (1994). *Design of Machine Elements*. McGraw-Hill.
- BRASKEM. (2015). *O Etanol*. Fonte: Braskem - Plástico verde: <http://www.braskem.com/site.aspx/Etanol>
- Breaux, B., & Acharya, S. (2011). The effect of elevated water content on ethanol combustion: a feasibility study. *Proceedings of the ASME 2011 Power Conference*. Denver.
- Buttsworth, D. (2002). *Spark Ignition Internal Combustion Engine Modelling Using Matlab*. Toowoomba: University of Southern Queensland Press.
- Caldas, J., Lacerda, A., & Veloso, E. (2003). *Internos de Torres: Pratos e Recheios*. Rio de Janeiro: Editora UERJ.
- Chiodi, M. (1st Ed. de 2011). An innovative 3D-CFD approach towards virtual development of internal combustion engines. *Vieweg und Teubner Verlag*.
- Couper, J. R. (2005). *Chemical Process Equipment: Selection and Design*. 2nd Edition: Elsevier.

- Distefano, G. (1968). Mathematical Modeling and Numerical Integration of Multicomponent Batch Distillation Equations. *AIChE Journal*, 190-199.
- Diwekar, U. (1995). *Batch Distillation: Simulation, Optimal Design and Control*. Washington DC: Taylor & Francis.
- Dürre, P. (1998). New insights and novel developments in clostridial acetone/butanol/isopropane fermentation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 639-648.
- Ferguson, C. (1986). *Internal Combustion Engines: Applied Thermosciences*. John Wiley & Sons.
- Fishwick, P. A. (1988). The Role of Process Abstraction in Simulation. *IEEE Transactions and Systems, Man and Cybernetics*, 18-39.
- Flowers, D. A. (23 de Julho de 2007). Improving Ethanol Life Cycle Energy Efficiency by Direct Utilization of Wet Ethanol in HCCI Engines. *SAE International Journal of Engines*, pp. 332-337.
- Freitas, L. C. (2011). Ethanol Demand in Brazil: Regional Approach. Em S. P. Brown, *Energy Policy* (pp. 2289 - 2298). Elsevier.
- Gallagher, P. S. (1998). Some Long-run Effects of Growing Markets and Renewable Fuel Standards on Additives Markets and the US Ethanol Industry. *Journal of Policy Modeling*, 325.
- Geankoplis, C. (1993). *Transport Process and Unit Operations*. New Jersey: Prentice-Hall, Inc.
- Gordon, S., & McBride, B. (1971). *Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition, Rocket Performance, Incidente and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations*. NASA Publication.

- Gupta, P., Sae-Wang, V., Kanbua, P., & Laoonual, Y. (2010). Impact of Water Contents Blended with Ethanol on SI Performance and Emissions. *The First International Conference on Mechanical Engineering*, (pp. 20-22).
- Haelssig, J. B. (2011). Membrane Dephlegmation: A hybrid membrane separation process for efficient ethanol recovery. *Journal of Membrane Science*, 226 - 236.
- Hamelinck, C. N., Hooijdonk, G., & Faaij, A. P. (2005). Ethanol from Lignocellulosic Biomass: Techno-economic Performance in Short-, Middle-, and Long-Term. Em *Biomass & Bioenergy* (pp. 384-410).
- Hammerschlag, R. (2006). Ethanol's Energy Return on Investment: A Survey of the Literature 1990-Present. Em *Environmental Science & Technology* (pp. 1744-1750).
- Heywood, J. (1988). *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill.
- Hira, A. O. (2009). No Substitute for Oil? How Brazil Developed Its Ethanol Industry. Em S. P. Brown, *Energy Policy* (pp. 2040 - 2456). Elsevier.
- Hongjuann, L., Genyu, W., & Jianan, Z. (2013). The Promising Fuel - Biobutanol. Em F. Zhen, *Liquid, Gaseous and Solid Biofuels - Conversion Techniques* (p. Chapter 6). Beijing: Intech.
- Janssens, R. P. (2014). *Fact Foundation library - Bioenergy technologies*. Fonte: Fact Foundation: <http://fact-foundation.com/library/bioenergy-technologies/second-generation-biofuels/butanol-scoping-study-opportunities-and>
- Jones, D. T. (1986). Acetone-Butanol fermentation revised. *Microbiological Reviews*, 484-524.
- Kister, H. (1992). *Distillation Design*. New York: McGraw-Hill.
- Klass, D. L. (1998). *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemical*. Elsevier.

- Klopfenstein, R. (1971). Numerical Differentiation Formulas for Stiff Systems of Ordinary Differential Equations. *RCA Review*, 447-462.
- Kolchin, A., & Demidov, V. (1984). *Design of Automotive Engines*. Moscou: MIR Publishers.
- Kumar, M. G. (2010). Comparative economic assessment of ABE fermentation based on cellulosic and non-cellulosic feedstocks. *Applied Energy*, 193 - 204.
- Lounici, M. S. (2010). Investigation on heat transfer evaluation for a more efficient two-zone combustion model in the case of natural gas SI engines. *Applied Thermal Engineering*.
- Mack, J. H. (2009). Demonstrating Direct Use of Wet Ethanol in a Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) Engine. *Energy*, 782-787.
- Ministério de Minas e Energia. (2015). *Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis - Março*.
- Munsin, R., Laonual, Y., Jugjai, S., & Imai, Y. (2013). An Experimental Study on Performance and Emissions of a Small SI Engine Generator Set Fuelled by Hydrous Ethanol with High Water Contents up to 40%. *Fuel*.
- Mutjaba, I. (2004). *Batch Distillation: Design and Operation*. Imperial College Press.
- National Bureau of Standards; The Dow Chemical Company. (1965). *JANAF Thermochemical Tables*. Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information.
- Nielsen, D. R. (2009). Engineering alternative butanol production platforms in heterologous bacteria. Em *Metab Eng.* (pp. 262-273).
- Noeres, C., Kenig, E., & Gorak, A. (2003). A Modelling of Reactive Separation Processes: Reactive Absorption and Reactive Distillation. *Chemical Engineering and Processing*, 157-178.

- Pariotis, E., Kosmadakis, G., & Rakopoulos, C. (2012). Comparative Analysis of Three Simulation Models Applied on a Motored Internal Combustion Engine. *Energy Conversion and Management*, 45-55.
- Park, C. (1996). Pervaporative butanol fermentation using a new bacterial strain. *Biotechnol Bioprocess Eng.*, 1-8.
- Perry, R. H. (1997). *Perry's Chemical Engineers Handbook*. 7th Edition: McGraw-Hill.
- Petzhold, L. (1982). *A Description of DASSL: a Differential/Algebraic Equation System Solver*. Livermore.
- Pimentel, D. (1980). *Handbook of energy utilization in agriculture*. CRC Press.
- Ramey, D. (2007). Butanol: The Other Alternative Fuel. *Agricultural Biofuels: Technology, Sustainability and Profitability*.
- Ramey, D., & Yang, S. (2004). *Production of Butyric Acid and Butanol from Biomass*. Morgantown, WV: Department of Energy.
- Rayleigh, L. (1902). *Philos. Magazine*, p. 521.
- Reaction Design. (2000). *The Chemkin Thermodynamical Database*. Reaction Design.
- Renon, H., & Prausnitz, J. (1968). Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, 135-144.
- Sales, L. C. (2012). Cold Start Characteristics of an Ethanol-Fuelled Engine with Heated Intake Air and Fuel. *Applied Thermal Engineering*, 198 - 201.
- Santos, D. (2009). *Modelo termodinâmico para a simulação do ciclo de operação de motores de ignição por centelha*. *Dissertação de Mestrado*. Curitiba: PUC-PR.
- Schwaab, M., & Pinto, J. (2007). Optimum Reference Temperature for Reparametrization of the Arrhenius Equation. Part 1: Problems Involving One Kinetic Constant. *Chemical Engineering Science*, 2750-2764.

- Sekmen, P., & Sekmen, Y. (2007). Mathematical modeling of a SI engine cycle with actual air-fuel cycle analysis. *Mathematical and Computational Applications*, 161-171.
- Shampine, L. (1980). Implementation of Implicit Formulas for the Solution of ODE's. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 103-118.
- Simons, S. (2007). *Concepts of Chemical Engineering for Chemists*. London: RCS Publishing.
- Smith, A. (2015). *2015 Global Ethanol Outlook*. Green Pool Commodity Specialists.
- Stenzel, R., Yu, J., Lindemuth, T., Soo-Hoo, R., May, S., Yim, Y., & Houle, E. (1980). *Ethanol Production for Automotive Fuel Usage, Final Technical Report*. Washington, DC: Department of Energy.
- Stone, R. (1992). *Introduction to Internal Combustion Engines*. Macmillan.
- Szulczyk, K. R. (2010). Which is a better transportation fuel - butanol or ethanol? *International Journal of Energy and Environment*.
- Trabizi, M., & Edwards, J. (1992). Modelling Short Packed and Tray-Type Distillation Columns for Controller Design. *Mathematical and Computer Modelling*, 131-146.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2008). *Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990 - 2006*. Washington D.C.
- UCLA Chemistry & Biochemistry. (07 de July de 2015). *UCLA Chemistry & Biochemistry*. Fonte: <http://www.chemistry.ucla.edu/>
- United Nations Conference on Trade and Development. (2014). *The State of the Biofuels Market: Regulatory, Trade and Development Perspectives*. United Nations Publications.
- Wankat, P. C. (1988). *Equilibrium Staged Operations*. New Jersey: Prentice Hall.

- Warter, M., Demicoli, D., & Stichlmair, J. (2004). Operation of a Batch Distillation Column with a Middle Vessel: Experimental Results for the Separation of Zeotropic and Azeotropic Mixtures. *Chemical Engineering and Processing*, 263-272.
- Wu, M. W. (2007). *Life-Cycle Assessment of Corn-Based Butanol as a Potential Transportation Fuel*. Report ANL/ESD/07-10: Argonne National Laboratory.
- Zeigler, B. P. (1984). *Theory of Modelling and Simulation*. Em R. E. Krieger. Florida.
- Zvirin, Y. G. (1998). Fuel Effect on Emissions. Em E. Sher, *Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines* (pp. 547-651). Elsevier.