



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE PROGRAMA DE EQUILÍBRIO
QUÍMICO PARA APLICAÇÕES EM COMBUSTÃO E
PROPULSÃO**

José Raimundo da Silva Junior

Relatório de Iniciação Científica do
programa PIBIC, orientada pelo Dr.
Fernando de Souza Costa

INPE

Cachoeira Paulista

2022



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**DESENVOLVIMENTO DE PROGRAMA DE EQUILÍBRIO
QUÍMICO PARA APLICAÇÕES EM COMBUSTÃO E
PROPULSÃO**

José Raimundo da Silva Junior

Relatório de Iniciação científica do
programa PIBIC, orientada pelo Dr.
Fernando de Souza Costa

INPE

Cachoeira Paulista

2022

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Dr. Fernando de Souza Costa, por me passar todo conhecimento necessário ao projeto.

Agradeço ao aluno de Doutorado, Danilo Almeida Machado, por me incentivar a entrar na área de combustão.

Ao CNPq pelo incentivo financeiro, cujo qual foi imprescindível ao desenvolvimento do programa de equilíbrio químico.

RESUMO

A pesquisa realizada dá prosseguimento ao projeto de iniciação científica anterior que desenvolveu um programa de equilíbrio químico escrito em linguagem Python para misturas reativas de gases ideais. Nesse projeto foram consideradas reações em diferentes condições de equilíbrio: i) a entalpia e pressão constantes (HP), ii) a temperatura e pressão constantes (TP), iii) a energia interna e volume constantes (UV) e iv) a temperatura e volume constantes (TV), para misturas de combustíveis do tipo CHON e de oxidantes do tipo HON. A composição dos produtos em equilíbrio foi obtida através das minimizações das energias livres de Gibbs ou de Helmholtz, para os processos a pressão ou a volume constantes, respectivamente. O programa para gases ideais foi concluído, conta com uma interface gráfica moderna e mostra desempenho similar ao programa de equilíbrio químico da NASA (CEA2 2004), para as razões de equivalência testadas e número de produtos considerados.

Nesta nova etapa da pesquisa o objetivo do projeto é criar um programa de equilíbrio químico para gases reais, considerando a equação de estado de Redlich-Kwong. Para esse fim deverão ser efetuadas as minimizações das energias livres de Gibbs ou de Helmholtz com base nas fugacidades de gases reais e deverão ser calculados os resíduos das entalpias, entropias e calores específicos em relação aos gases ideais.

O projeto ainda está em andamento e esse relatório é parcial, contendo apenas o que foi obtido até o momento.

Palavras-chave: Equilíbrio Químico, Minimização da Energia Livre, Combustão, Propulsão, CEQ-INPE, Gases Reais

ABSTRACT

The research carried out continues the previous scientific initiation project that developed a chemical equilibrium program written in Python language for reactive mixtures of ideal gases. In this project, reactions under different equilibrium conditions were considered: i) constant enthalpy and pressure (HP), ii) constant temperature and pressure (TP), iii) constant internal energy and volume (UV) and iv) temperature and constant volume (TV), for mixtures of CHON-type fuels and HON-type oxidants. The equilibrium composition of the products was obtained through the minimization of the Gibbs or Helmholtz free energies, for the processes at constant pressure or at constant volume, respectively. The ideal gas program has been completed, has a modern graphical interface and shows similar performance to NASA's chemical equilibrium program (CEA2 2004), for the equivalence ratios tested and number of products considered.

In this new stage of research, the objective of the project is to create a chemical equilibrium program for real gases, considering the Redlich-Kwong equation of state. For this purpose, the minimization of the free energies of Gibbs or Helmholtz must be carried out based on the fugacity of real gases and the residuals of enthalpies, entropies and specific heats in relation to ideal gases must be calculated.

The project is still in progress and this report is partial, containing only what has been obtained so far.

Keywords: Chemical Equilibrium, Free Energy Minimization, Combustion, Propulsion, CEQ-INPE

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo	2
1.2 Metodologia	2
1.3 Organização do texto	3
2 GASES REAIS	4
2.1 Fugacidade	4
2.2 Equação de estado de Redlich Kwong	6
2.3 Resíduos de propriedades termodinâmicas.	8
3 RESULTADOS DO PROJETO	9
4 CONCLUSÃO	9
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	10

1 INTRODUÇÃO

Anteriormente, no âmbito desta linha de pesquisa, foi desenvolvido um programa de equilíbrio químico para gases ideais usando as minimizações das energias livre de Gibbs ou de Helmholtz. O programa CEQ-INPE é preciso e rápido em comparação com o CEA2 NASA, e possui uma interface gráfica de fácil utilização. Todo o projeto foi desenvolvido na linguagem Python e encontra-se no GitHub (SILVA-JUNIOR e COSTA, 2021). Para obtê-lo basta acessar o link (<https://github.com/Raimundo-Silva-Junior/CEQ-INPE>) e baixá-lo.

Apesar do sucesso obtido na criação do CEQ-INPE, há uma limitação em seu uso devido à hipótese de que os gases participantes das reações são ideais. A validade desta hipótese se restringe a baixas pressões ou a altas temperaturas (WYLEN, SONNTAG e BORGNAKKE, 1995). No entanto, muitos processos de combustão ocorrem em altas pressões e novos sistemas propulsivos espaciais estão utilizando pressões na câmara de combustão com valores elevados (100-300 bar). Além disso, algoritmos rápidos e precisos, com interfaces gráficas eficientes, são necessários para estudos e desenvolvimento de processos e tecnologias de combustão, para aplicações industriais e para o setor aeroespacial.

O desenvolvimento inicial de um código de equilíbrio para gases reais requer o estudo da teoria dos gases reais e o cálculo das suas propriedades termodinâmicas dos gases reais. Existem diversas equações de estado para gases reais. As equações cúbicas de estado possuem boa precisão e demandam número reduzido de parâmetros. A equação cúbica de estado escolhida foi a equação de estado de Redlich-Kwong (EOS-RK) (EDMISTER, THOMPSON e YARBOROUGH, 1963) devido à sua simplicidade, precisão e disponibilidade de dados na literatura.

1.1 Objetivo

Este projeto visa desenvolver um programa de equilíbrio químico escrito em linguagem Python para misturas reativas de gases reais visando aplicações em combustão e propulsão.

Serão consideradas reações em diferentes condições de equilíbrio: i) a entalpia e pressão constantes (HP), ii) a temperatura e pressão constantes (TP), iii) a energia interna e volume constantes (UV) e iv) a temperatura e volume constantes (TV).

Reações de misturas de combustíveis do tipo CHON com oxidantes do tipo HON serão estudadas (C, H, O, N designam átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio).

A composição dos produtos em equilíbrio será obtida através das minimizações das energias livres de Gibbs ou de Helmholtz, para os processos a pressão ou a volume constantes, respectivamente.

Será adotada a equação de estado de Redlich-Kwong e utilizado o conceito de resíduos para o cálculo das propriedades termodinâmicas dos gases.

1.2 Metodologia

Para atingir esse objetivo é necessário estudo dos gases reais e com esse estudo modelar a reação química de combustão para mistura de combustíveis e oxidantes. Inicialmente temos a equação química que define essa reação e o sistema de equações vindo da conservação de átomos, discutidos no relatório anterior. Sabe-se que para $NS > NE$ (número de espécies maior que número de elementos), o sistema de equações não possui equações suficientes para a quantidade de incógnitas, que são os números de moles dos produtos. Para que o sistema possua solução precisa-se da minimização da energia livre de Gibbs e/ou Helmholtz considerando-se processos reais, mas para fazer essa minimização é necessário determinar as equações para entalpia e entropia de gases reais. Para isso é necessário obter os resíduos dessas propriedades termodinâmica. Deste modo a primeira etapa é definir a equação de estado usada, para então encontrar a fugacidade, fator de compressibilidade e demais propriedades termodinâmicas

1.3 Organização do texto

Este relatório é organizado em 4 capítulos, no capítulo 2 é discutido o modelo de gás real via equação de Redlich Kowng, o conceito de fugacidade e o fator de compressibilidade e a obtenção destes juntamente com a entalpia e entropia para modelo proposto; no capítulo 3 são discutidos os resultados obtidos até o momento; e no capítulo 4 apresenta-se uma conclusão sobre o que foi alcançado e o que falta para conclusão do projeto.

2 GASES REAIS

2.3 Fugacidade

Através de (WYLEN, SONNTAG e BORGNAKKE, 1995) e (WOISKI, 2014) conclui-se que, para um gás qualquer num sistema fechado e reversível, o diferencial do potencial químico é dado por:

$$d\mu_0 = V_0 dP \quad (2.1)$$

onde:

μ_0 é o potencial químico de um gás ideal

R é a constante universal dos gases ideais.

V_0 é o volume molar de um gás ideal.

Como são considerados gases ideais, tem-se

$$P = \frac{RT}{V_0} \quad (2.2)$$

onde P e T , são respectivamente, a pressão e a temperatura do gás.

Integrando de P_0 a P , temos:

$$\int_{P_0}^P d\mu_0 = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP = RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.3)$$

A eq. (2.3) dá a variação do potencial químico em função das pressões inicial e final.

Pode-se generalizar essa relação para qualquer gás real através do conceito de fugacidade:

$$f = \phi P \quad (2.4)$$

onde ϕ é o coeficiente de fugacidade que relaciona a pressão de um gás ideal com o que seria a pressão de um gás real (fugacidade). Pode-se entender que a eq. (2.4) dita o quão ideal é um gás de acordo com os valores do coeficiente de fugacidade. Estabelecendo esta definição, a energia potencial para um gás real pode ser reescrita como.

$$\int_{P_0}^P d\mu = \int_{f_0}^f \frac{RT}{f} df = RT \ln\left(\frac{f}{f_0}\right) \quad (2.5)$$

Subtraindo a eq. (2.3) de (2.5), obtém-se:

$$\int_{P_0}^P (V - V_0) dP = RT \ln\left(\frac{f P_0}{f_0 P}\right) \quad (2.6)$$

sendo V o volume molar do gás real.

Como a pressão de referência usada é muito baixa, temos $f_0 \rightarrow P_0$ quando $P_0 \rightarrow 0$, isso implica que:

$$\int_0^P (V - V_0) dP = RT \ln\left(\frac{f}{P}\right) = RT \ln(\phi) \quad (2.7)$$

ou seja, tem-se:

$$\ln(\phi) = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P}\right) dP \quad (2.8)$$

Para encontrar o valor do coeficiente de fugacidade é necessário saber qual o volume molar de um gás real. Sabe-se que há um desvio no valor do volume molar de um gás ideal para um gás real. É possível saber qual é esse desvio através do fator de compressibilidade Z .

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (2.9)$$

Quando $Z < 1$ predominam forças de atração entre as moléculas do gás e, para $Z > 1$, predominam forças de repulsão entre as moléculas. No caso $Z = 1$, tem-se o comportamento de um gás ideal. Substituindo a eq. (2.9) em (2.8), chega-se em:

$$\ln(\phi) = \int_0^P \frac{Z - 1}{P} dP \quad (2.10)$$

Estabelecendo todas essas condições, conclui-se que:

$$0 < Z < 1 \Rightarrow 0 < \phi < 1 \Rightarrow f < P \quad (2.11)$$

$$Z > 1 \Rightarrow \phi > 1 \Rightarrow f > P \quad (2.12)$$

O conceito de fugacidade será muito útil no estudo de gases reais, pois facilitará a obtenção das propriedades termodinâmicas que são derivadas do potencial químico.

2.4 Equação de estado de Redlich Kwong

A EOS-RK é uma equação empírica que relaciona P, V e T assim como a equação de estado para gases ideais; mas, agora, com a inclusão das forças intermoleculares e correções no volume de um gás real.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V + b)} \quad (2.13)$$

Sendo que a é a constante que corrige a EOS considerando a atração e repulsão entre as moléculas e b é a constante que corrige o volume. Pode-se encontrar os valores dessas constantes através da pressão crítica e temperatura crítica de cada espécie através da relação:

$$a = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2} - 1)} \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} \quad (2.14)$$

e

$$b = \frac{(\sqrt[3]{2} - 1) RT_c}{3 P_c} \quad (2.15)$$

Para a EOS-RK o fator de compressibilidade volumétrica crítico tem o seguinte valor para quaisquer espécies:

$$Z(P_c, T_c) = 1/3 \quad (2.16)$$

Com as informações apresentadas acima, pode-se encontrar o fator de compressibilidade volumétrica e o coeficiente de fugacidades para a EOS.

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{VRT}{RT(V - b)} - \frac{aV}{RT^{3/2}V(V + b)} \quad (2.17)$$

Simplificando a equação acima, tem-se:

$$Z = \frac{1}{1 - h} - \frac{A^2}{B} \frac{h}{(1 + h)} \quad (2.18)$$

onde:

$$A^2 = \frac{a}{R^2 T^{5/2}} \quad (2.19)$$

$$B = \frac{b}{RT} \quad (2.20)$$

$$h = \frac{BP}{Z} = \frac{b}{V} \quad (2.21)$$

Para encontrar o coeficiente de fugacidade deve-se colocar a eq. (2.10), que está em função da pressão, em função do volume; pois trata-se de uma equação cúbica de volume, tem-se a seguinte reação:

$$d(PV) = PdV + VdP \quad (2.22)$$

Isolando dP :

$$dP = \frac{1}{V}d(PV) - \frac{P}{V}dV \quad (2.23)$$

Sendo que:

$$\frac{1}{V}d(PV) = \frac{P}{Z}dZ \quad (2.24)$$

Substituindo a eq. (2.24) em (2.23), concluí-se:

$$dP = \frac{P}{Z}dZ - \frac{P}{V}dV \quad (2.25)$$

Substituindo a eq. (2.25) em (2.10) e modificando os limites: $P \rightarrow 0 \Rightarrow V \rightarrow \infty$ e $Z \rightarrow 1$, tem-se:

$$\ln(\phi) = \int_1^Z \left(1 - \frac{1}{Z}\right) dZ + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - P\right) dV \quad (2.26)$$

A integral em função de Z pode ser facilmente resolvida, mas a integral em função de V deve ser resolvida inserindo a EOK-RK em P e usando a seguinte condição:

$$V \neq 0 \text{ e } b \in \mathbb{R}/b > 0 \text{ e } b + V > 0 \quad (2.26)$$

Desta forma chega-se em:

$$\ln(\phi) = Z - 1 - \ln(Z - BP) - \frac{A^2}{B} \ln(1 + h) \quad (2.27)$$

2.5 Resíduos de propriedades termodinâmicas.

Uma forma de encontrar propriedades termodinâmicas de gases reais é através da definição de resíduo. Defini-se resíduo como a diferença entre a propriedade termodinâmica para um gás real e a propriedade termodinâmica para um gás ideal

$$M_R = M - M_0 \quad (2.27)$$

onde os subscritos R e 0 significam, respectivamente, resíduo e gás ideal.

Propriedades residuais são usadas apenas para gases, pois para líquidos e sólidos são necessários incluir mudança de propriedades de vaporização e solidificação, que geralmente são altas em magnitude. Isso não é conveniente, pois o intuito de trabalhar com resíduo é justamente para aplicar pequenas correções nas propriedades de gases reais.

De acordo com (SANDLER), a enthalpia residual é:

$$dH_R = \left(V - T \frac{\partial V}{\partial T} \right) dP \quad (2.28)$$

Como está em função de V , e V é um termo cúbico na EOS-RK, é conveniente alterar o formato dessa equação. Isso pode ser feito pela seguinte relação:

$$dU = C_V dT + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV \quad (2.29)$$

Isso implica que:

$$dU_R = \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV \quad (2.30)$$

Como: $H = U + PV$, e usando a eq. (2.24), tem-se

$$\frac{H_R}{RT} = Z - 1 + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right) dV \quad (2.31)$$

E para encontrar a enthalpia basta usar a definição de energia livre de Gibbs: $G = H - TS$.

$$\frac{S_R}{R} = \ln(Z) + \frac{1}{R} \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right) dV \quad (2.32)$$

Agora ao substituir a EOS-RK (2.13) na eq. (2.31) e (2.32), e usando substituindo as eq. (2.19), (2.20) e (2.21) no resultado, conclui-se:

$$\frac{H_R}{RT} = Z - 1 - \frac{3A^2}{2B} \ln(1 + h) \quad (2.33)$$

$$\frac{S_R}{R} = \ln(Z - BP) - \frac{A^2}{2B} \ln(1 + h) \quad (2.34)$$

3 RESULTADOS DO PROJETO

As equações (2.33) e (2.34) são equações desenvolvidas para gás puro, pode-se confirmar que o desenvolvimento está correto até aqui através da comparação entre elas e a eq. (2.27). Desta análise concluí-se: $RT \ln(\phi) = H_R - TS_R = d\mu_R$, onde $\mu_R = (\partial G / \partial n)_{T,P}$. Esses resultados ainda são insuficientes para encontrar a composição das reações propostas, pois é necessário obter essas equações para a mistura de gases reais. Mas é um grande passo para o desenvolvimento do script. É possível até esta etapa perceber que essas equações fornecem um sistema de equações não lineares, que poderá ser ainda mais pesado em termos de utilização da memória do computador devido a adição de novos termos nas propriedades termodinâmicas.

4 CONCLUSÃO

Durante esses meses desenvolveu-se o estudo dos gases reais, e como o modelo matemático poderá ser aplicado nas reações de combustão desses gases. O intuito é expandir o programa CEQ-INPE para esse novo modelo matemático. Até o momento através da EOS-RK e de outros conceitos como fugacidade e fator de compressibilidade, obtiveram-se equações das entalpias e entropias para gases puros. Contudo para aplicar essas equações no modelo de combustão com N espécies nos produtos é necessário obter essas propriedades para mistura de gases reais. A partir disso, pode-se iniciar o desenvolvimento do modelo matemático, que é o objetivo final desse projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

EDMISTER, W. C.; THOMPSON, R. E.; YARBOROUGH, L. Partial Enthalpies of Components in Gas Mixture via Redlich-Kowng Equation of State, Stillwater, 1963.

MCBRIDE, B. J.; GORDON, S. **Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition and Application**. [S.l.]: NASA Reference Publication, 1996.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engeneering Thermodynamics**. 4th Edition. ed. Delaware: [s.n.].

SILVA-JUNIOR, J. R. D.; COSTA, F. D. S. **Desenvolvimento de programa de equilíbrio químico para aplicações em combustão e propulsão**. INPE. Cachoeira Paulista-SP, p. 34. 2021. (<http://urlib.net/rep/8JMKD3MGP3W34T/457RSAH>).

WOISKI, E. R. **Termodinâmica Computacional**. Ilha Solteira: [s.n.], v. 5, 2014.

WYLEN, G. J. V.; SONNTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da Termodinâmica Clássica**. 4ª. ed. [S.l.]: Blucher, 1995.