



# Universidade Estadual de Campinas UNICAMP

**Faculdade de Engenharia Mecânica**  
**Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos**  
**IM338-Tecnologia da Gaseificação**  
*Prof. Dr. Caio Glauco Sánchez*

## Conteúdo do 3º Capítulo

<b>3</b>	<b><i>Estequiometria das Reações Químicas</i></b>	<b><i>1</i></b>
<b>3.1</b>	<b>Combustão</b>	<b>1</b>
3.1.1	Composição Típica dos Combustíveis	1
3.1.2	Análise dos Combustíveis	2
3.1.3	Estequiometria da Combustão	2
3.1.4	Cálculo da Proporção Teórica de Ar/Combustível	4
3.1.5	Avaliação do Rendimento da Combustão	8
3.1.6	Teor de CO <sub>2</sub> no Gás de Exaustão	9
3.1.7	Determinação da Análise Teórica do Gás de Combustão	9
3.1.8	Determinação da Quantidade do Excesso de Ar da Análise do Gás de Combustão	12
3.1.9	Temperatura de Chama	15
3.1.10	Medição do Rendimento de Combustão	16
3.1.11	Temperatura Adiabática de Chama	17
3.1.12	Efeito da Dissociação na Temperatura de Chama	18
3.1.13	Efeito da Dissociação no Desprendimento de Energia	19
3.1.14	Cálculo da Temperatura de Chama	20
<b>3.2</b>	<b>Gaseificação</b>	<b>24</b>
3.2.1	Pirólise	24
3.2.2	Gaseificação	24

### 3 ESTEQUIOMETRIA DAS REAÇÕES QUÍMICAS

#### 3.1 COMBUSTÃO

Reações de combustão são reações químicas que envolvem a oxidação completa de um combustível. Materiais ou compostos são considerados combustíveis industriais quando sua oxidação pode ser feita com liberação de energia suficiente para aproveitamento industrial.

Os principais elementos químicos que constituem um combustível são Carbono, Hidrogênio e em alguns casos, Enxofre. Estes elementos reagem com oxigênio, e na sua forma pura apresentam a seguinte liberação de calor:



##### 3.1.1 COMPOSIÇÃO TÍPICA DOS COMBUSTÍVEIS

A maior parte dos combustíveis fósseis são hidrocarbonetos, e as composições típicas são de: carbono, hidrogênio e oxigênio. Combustíveis vegetais, produtos de madeira e refugo (bagaço, serragem, cascas etc.) são carboidratos que contém 1/2 átomo de oxigênio para cada átomo de hidrogênio. Seus produtos de combustão são similares aqueles dos hidrocarbonetos (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) mas a energia liberada durante a combustão é comparativamente menor.

**Tabela 1.1 - Composição típica de alguns combustíveis**

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>N,S,etc.</b>
<b>Gás Natural</b>	~75	~25	-	-
<b>Petróleo</b>	84~86	11~14	0~3	0~5
<b>Carvão Mineral</b>	78~95	~7	1~15	1~5
<b>Lenha</b>	49	6	43	~1

### 3.1.2 ANÁLISE DOS COMBUSTÍVEIS

Os combustíveis gasosos são usualmente misturas de gases que podem ser identificados individualmente. Combustíveis líquidos destilados tais como a gasolina ou o querosene também são misturas de hidrocarbonetos simples que podem ser separados e identificados. Carvões, óleos combustíveis residuais e combustíveis vegetais têm estruturas complexas, difíceis de se reduzir a componentes individuais. No entanto, para a maior parte de nossos propósitos a análise ELEMENTAR do combustível é tudo o que é preciso. Dada a análise elementar de um combustível em termos de C, H, O, S etc., é possível calcular-se o requisito teórico de ar e a quantidade e composição dos produtos de combustão.

### 3.1.3 ESTEQUIOMETRIA DA COMBUSTÃO

A maioria dos processos industriais de combustão utiliza o ar ambiente como fonte de fornecimento de oxigênio para a combustão. O conhecimento das necessidades de ar para combustão, bem como da composição e volume dos produtos de combustão é fundamental para o projeto e controle de equipamentos de combustão. A estequiometria química nos fornece os principais dados necessários aos cálculos de combustão.

Os pesos atômicos dos principais elementos envolvidos em combustão, bem como a composição do ar ambiente encontram-se na tabela abaixo:

Elemento	Em Massa	Em Volume
Oxigênio	23,2%	21%
Nitrogênio	76,8%	79%

Elemento	Peso Atômico
Carbono	12
Hidrogênio	1
Oxigênio	16
Nitrogênio	14
Enxofre	32

Sabe-se que alguns dos números acima requerem correção decimal. Os erros são pequenos e podem ser ignorados em grande parte se tomados no contexto da precisão das medições industriais comuns.

O peso molecular de um material é a soma dos pesos atômicos que o constituem. Por exemplo, o peso molecular do monóxido de carbono, CO, é:

$$12 + 16 = 28$$

da água, H<sub>2</sub>O, é:

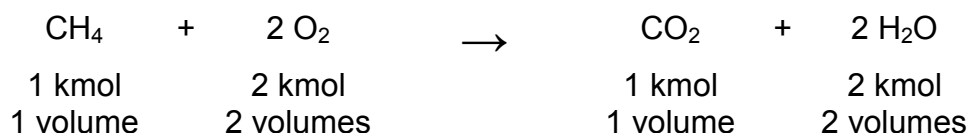
$$2 + 16 = 18, \quad \text{e assim por diante.}$$

Não existem unidades comuns, mas uma unidade prática é a molécula-grama, ou grama-mol, escrita normalmente como **gmol**, que é em efeito, o peso molecular expresso em gramas. Assim a molécula grama, ou o gmol do monóxido de carbono pesa 28 gramas. Analogamente pode ser utilizado a molécula-quilograma, o **kgmol** ou **kmol**, ou a molécula-libra, o **lbmol**, o equivalente no sistema inglês.

Se uma reação for escrita em forma molecular, ela pode ser tomada para representar as quantidades relativas de reagentes em termos destas unidades práticas, por exemplo:



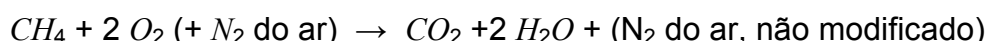
é uma equação que indica o que acontece quando um átomo de carbono e uma molécula de oxigênio reagem completamente. Em termos práticos ela estabelece que 1 kmol de carbono reage com 1 kmol de oxigênio para formar, no final, 1 kmol de dióxido de carbono. A utilização de pesos atômicos ou moleculares para os elementos vai se tornar evidente quando os cálculos acima forem estudados. Para produtos e combustíveis gasosos, esta prática pode ser levada um estágio adiante. A teoria de Avogadro estabelece, na verdade, que volumes iguais de gases diferentes sob as mesmas condições contém um número igual de moléculas de gás. Por exemplo, 1 metro cúbico de nitrogênio em CNTP contém tantas moléculas de nitrogênio quanto 1 metro cúbico de dióxido de carbono contém de moléculas de dióxido de carbono na CNTP. Segue-se que a reação molecular, quando escrita para combustíveis gasosos, não só indica a reação e os produtos em termos de moléculas-kg mas também em termos de volumes. Por exemplo, se o metano queima com oxigênio e reage completamente com tudo permanecendo em estado gasoso e sendo medido sob as mesmas condições de pressão e de temperatura, temos:



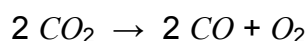
Os requisitos de energia da grande maioria dos processos industriais são obtidos originalmente de combustíveis convencionais através de uma complexa cadeia de reações denominada combustão. Felizmente para a maioria das aplicações, esta situação de combustão potencialmente complicada pode ser reduzida a uma consideração sobre os materiais de partida - combustível mais oxigênio, normalmente como um componente do ar - e os produtos finais. Tal simplificação facilita por exemplo o cálculo do ar ou do oxigênio necessário para um combustível, o desprendimento potencial de calor e temperatura e a composição ideal dos produtos gasosos de combustão produzido. Este último ponto é útil ao inverso, em que uma comparação da composição real de gás de combustão com a composição ideal indica o rendimento do processo de combustão.

### 3.1.4 CÁLCULO DA PROPORÇÃO TEÓRICA DE AR/COMBUSTÍVEL

Qualquer combustível convencional requer, de acordo com sua composição, uma quantidade específica e calculável de oxigênio (e portanto de ar, uma vez que este é o agente comum de fornecimento) para atingir teoricamente uma reação completa. Menos do que essa quantidade vai produzir combustão incompleta e portanto perda de calor potencial. Mais do que essa quantidade, gera perdas excessivas de gás de combustão e da temperatura. Na prática, um pouco mais do que a quantidade teórica é usada por razões posteriormente explicadas. Para um material simples tal como o metano, constituinte principal do gás natural, pode ser escrita a equação de combustão:



A rigor, o fenômeno da dissociação vai alterar um pouco esta reação. Isto, de fato, significa a separação de parte dos produtos da combustão em outros compostos que não sejam  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , e conseqüentemente a perda de calor, de acordo com as condições exatas de equilíbrio relacionadas às temperaturas, pressões e concentrações. A dissociação típica do dióxido de carbono é representada por:



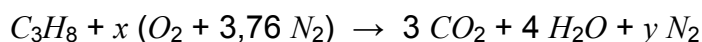
Na maioria das condições industriais, a dissociação não está muito em evidência, e, apesar de sua importância ser reconhecida, ela não é levada em conta para os propósitos deste capítulo introdutório. As técnicas de cálculo estabelecidas estão disponíveis na literatura especializada.

Segue-se da equação que 1 kmol de metano requer 2 kmol de oxigênio para a reação teórica completa. Portanto, convertendo para uma base de massa, 16 kg de metano requerem 64 kg de oxigênio o que, uma vez que o ar contém 23,2% de oxigênio por peso, dá uma proporção teórica de ar/combustível de **17,25:1**. É visto que, em base de volume, 1 volume de metano requer 2 volumes de oxigênio de forma que a proporção volumétrica correspondente de ar/combustível é **9,53:1**. Tal mistura quimicamente correta é uma mistura estequiométrica. As situações em que uma equação exata pode ser escrita são poucas e são quase exclusivamente para combustíveis gasosos de composição conhecida ou determinada. Exatamente o mesmo procedimento pode ser seguido em qualquer caso onde equações exatas possam ser formuladas para os constituintes reativos, tomando-se os inertes como não-afetados e qualquer oxigênio livre na mistura original como disponível para a combustão.

#### **Exemplo 3.1:**

*Determine a proporção estequiométrica de ar/combustível para o propano.*

O balanceamento das equações é feito levando-se em conta a conservação da massa dos elementos químicos, ou seja, para um determinado elemento, carbono, por exemplo, o número de átomos que existirá nos produtos de combustão é o mesmo número de átomos dos reagentes.



A quantidade "x" é o número de moléculas de  $O_2$  necessários a combustão completa do propano. Como a combustão é feita, no caso, com ar atmosférico, para cada molécula de oxigênio do ar, é considerado obrigatoriamente 3,76 moléculas de nitrogênio (a relação de volumes entre os dois gases no ar atmosférico). A necessidade de oxigênio "x" é calculada fazendo-se o balanceamento dos átomos de oxigênio:

$$2 x = (3 \times 2) + 4$$

$$x = 5$$

$$y = 3,76 x = 18,8$$

Isto significa que para cada mol de propano, ou cada volume de propano são necessários 5 volumes de oxigênio e conseqüentemente:

$$5 \times (1 + 3,76) = 23,8 \quad \text{volumes de ar atmosférico.}$$

É conveniente para os combustíveis gasosos tomar-se uma base arbitrária de 100 volumes, metros cúbicos, ou qualquer unidade que seja apropriada. Para os constituintes ativos, as reações são escritas levando-se em conta o número de volumes presentes por 100 volumes da mistura.

A proporção estequiométrica de ar/combustível para esta mistura gasosa em uma base de volume é, então, **23,8:1**. Uma vez que a relação entre volumes, moléculas e moléculas-kg estejam bem estabelecidas é um problema fácil converter em base de massa. Não é necessário dizer que, todos os volumes relativos precisam ser medidos sob condições semelhantes. No exemplo acima, a relação ar/combustível em massa pode ser calculada com base nos pesos moleculares:

***1 mol de propano pesa 44 kg e necessita 23,8 kmol de ar, que pesa 686,4 kg, ou seja, a relação A/C em massa é 15,6:1.***

A massa de ar necessária foi calculada multiplicando-se diretamente o índice "x" pelos pesos moleculares do oxigênio e nitrogênio, levando-se em conta a sua devida proporção:

$$\begin{array}{ccc} (5 \times 32) & + & (5 \times 3,76 \times 28) = 686,4 \\ O_2 & & N_2 \end{array}$$

Para a maioria dos combustíveis sólidos e líquidos, tais equações exatas não são possíveis devido à complexidade delas e em alguns casos, devido à sua composição indeterminada. No entanto, uma simplificação pode ser aplicada de tal forma que a análise química básica (quantidade de elementos

constituintes) possa ser avaliada, não fazendo nenhuma referência, qualquer que seja, ao modo pelo qual esses elementos são combinados no combustível. Para combustão completa, as exigências de peso líquido de oxigênio são obviamente as mesmas e assume-se que qualquer oxigênio no combustível está disponível para reação. A posição provável para tal oxigênio é que ele tenha combinado com a estrutura dos combustíveis, tendo assim o mesmo resultado final. A análise básica é comumente determinada em base gravimétrica ou de peso e usada com referência a kmol. O modo de aplicação é ilustrado melhor pelo exemplo.

### **Exemplo 3.2:**

*Uma amostra de querosene tem uma análise básica de 86% de carbono e 14% de hidrogênio por peso. Determine a proporção estequiométrica de ar/combustível.*

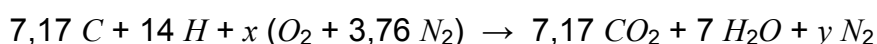
Tome uma base arbitrária de 100 kg de querosene e converta a quantidade em massa de cada elemento em quantidade de kmol:

Cada 100 kg de combustível possui:

86 kg de C, que corresponde a  $\frac{86}{12} = 7,17$  kgmol de C

14 kg de H, que corresponde a  $\frac{14}{1} = 14$  kgmol de H

A reação estequiométrica pode ser escrita, fazendo-se o devido balanceamento:



$$2x = 7,17 \times 2 + 7$$

$$x = 10,67$$

Massa de ar necessária

$$10,67 \times 32 + 10,67 \times 3,76 \times 28 = 1.464,8 \text{ kg}$$

Relação A/C em massa:

$$\frac{1.464,8}{100} = 14,6$$

Assim a proporção estequiométrica de ar/combustível, kg/kg é **14,6:1**. Observe que nenhuma referência, qualquer que seja, é feita à maneira em que o carbono e o hidrogênio são ou podem estar combinados no querosene. Um exemplo a mais ilustra o tratamento dos materiais inertes e do oxigênio composto.

### **Exemplo 3.3:**

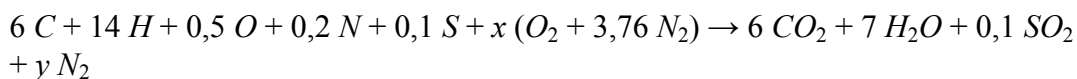
Um combustível fóssil tem uma composição em peso de:

Carbono, 72,0%; Hidrogênio, 14,0%, Oxigênio, 8,0%; Nitrogênio, 2,8%; Enxofre, 3,2%.

Determine a proporção estequiométrica de ar/combustível.

	C	H	O	N	S
Massa do constituinte, kg/100 kg de combustível	72	14	8	2,8	3,2
kmol de cada	6,0	14,0	0,5	0,2	0,1

A equação estequiométrica fica:



$$2x + 0,5 = 6 \times 2 + 7 + 0,1 \times 2$$

$$x = 9,35$$

Massa de ar necessária:

$$9,35 \times 32 + 9,35 \times 3,76 \times 28 = 1.283,6 \text{ kg}$$

Relação A/C em massa:

$$\frac{1.283,6}{100} = 12,8$$

A proporção estequiométrica de ar/combustível em base de peso é **12,8:1**. Observe que se assume que o conteúdo de enxofre está convertido em dióxido de enxofre. Se um cálculo for feito para incluir uma quantidade de ar em excesso, o procedimento é como o de cima, com um fator de excesso sendo introduzido na última etapa.

Vamos definir aqui o **coeficiente de excesso de ar**  $\phi$  como a relação entre o número de moles realmente utilizado na combustão e o número de moles estequiometricamente necessário:

$$\phi = \frac{n_{mol - realO_2}}{n_{mol - esteqO_2}} = \frac{\dot{m}_{realO_2}}{\dot{m}_{esteqO_2}}$$

Por exemplo, se este combustível fosse queimado com 20% de excesso de ar, então a proporção de trabalho de ar/combustível é 1,20 vezes a proporção estequiométrica. A proporção ar/combustível com 20% de excesso de ar =  $12,8 \times 1,20 = 15,36:1$ . Quando um combustível contém cinza ou umidade, estas podem ser tratadas como constituintes inertes para aparecerem como tais nos produtos finais da combustão. Os princípios utilizados nestes exemplos podem ser aplicados com igual facilidade a todos os combustíveis.



### 3.1.5 AVALIAÇÃO DO RENDIMENTO DA COMBUSTÃO

Se a composição do combustível e a composição dos produtos de sua combustão são medidos, o rendimento da combustão pode ser calculado. A quantidade teórica de ar (ou oxigênio) para combustão completa e a composição estequiométrica dos produtos combustíveis são calculados e comparados com a composição real obtida pela análise dos gases de combustão; isto pode mostrar:

- (a) Que quantidade de calor está sendo desperdiçada em aquecer quantidades excessivas de gases de combustão; isto quer dizer que está sendo usado mais ar que o necessário. (Na prática um pequeno excesso sobre o ar estequiométrico é necessário para assegurar uma completa combustão).
- (b) Se parte do combustível está escapando da região de combustão sem estar completamente queimado. Isto é demonstrado pela presença de CO, fuligem, combustível não queimado e possivelmente hidrogênio nos produtos combustíveis.

A análise dos gases de combustão ou de gases perdidos dos processos de combustão é comumente relatada em base seca de volume, isto é, sem referência à água no gás. Uma grande variedade de equipamentos para análise do gás é usada, desde os tipos simples de aparelhos, Orsat (figura 1.1) e Fyrit aos mais sofisticados aparelhos contínuos. O valor da análise do gás de combustão reside na informação que tal análise é capaz de proporcionar e na interpretação posta em tal informação. Como foi observado previamente, um combustível específico requer uma quantidade específica de ar para a combustão completa teórica, com alguma quantidade adicional para atingir praticamente a combustão completa. Abaixo desta quantidade prática, que é uma função do tipo de combustível, do rendimento do queimador e das condições de combustão, é desperdiçado combustível e esta condição pode ser reconhecida pelo aparecimento de quantidades excessivas de monóxido de carbono no gás de combustão, um pouco antes da produção da fumaça preta (fuligem). Acima desta quantidade, o calor é perdido junto com quantidades excessivas de gás de combustão e é reconhecido pela grande quantidade de oxigênio no gás de combustão. A aplicação do bom senso ao interpretar a análise do gás de combustão pode levar, por exemplo, à descoberta de deficiências no processo de combustão, vazamento no forno ou no sistema condutor e inconsistências na análise e especificação do combustível.

### 3.1.6 TEOR DE CO<sub>2</sub> NO GÁS DE EXAUSTÃO

A medida do teor de CO<sub>2</sub> no gás de exaustão seco (uma medição simples e comum) dá uma medida útil do rendimento da combustão de um determinado combustível. A proporção máxima de CO<sub>2</sub> nos produtos de combustão será encontrada quando a relação ar/combustível for estequiométrica, figura 1.2. Observemos que em relações abaixo da estequiométrica, o teor de CO<sub>2</sub> também cai, porém há o aparecimento de monóxido de carbono.

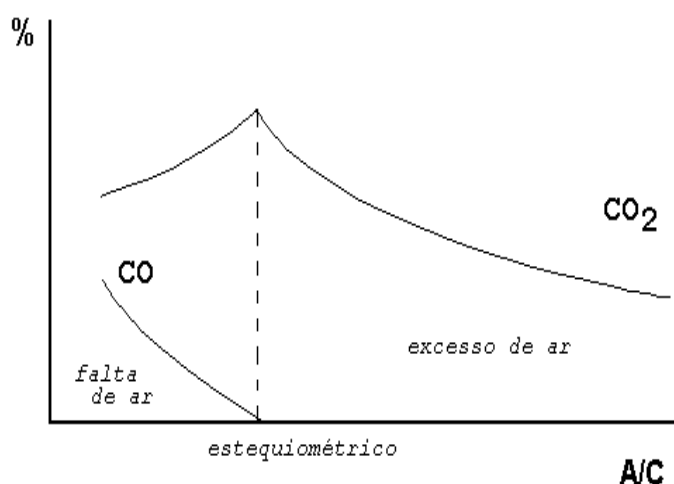


Figura 3.1 - Teor de CO<sub>2</sub> no gás de exaustão

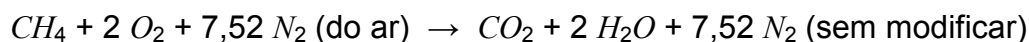
Na prática as concentrações de CO<sub>2</sub> devem ser mais baixas que a estequiométrica pela necessidade de se usar ar em excesso a fim de se atingir a combustão completa. A quantidade de excesso de ar necessária decresce com o aumento da capacidade e com o rendimento maior no equipamento de combustão. Valores típicos são:

Gases:	0 a 10%
Líquidos:	2 a 30%
Sólidos:	> 50%

### 3.1.7 DETERMINAÇÃO DA ANÁLISE TEÓRICA DO GÁS DE COMBUSTÃO

Uma vez que, segundo a Lei de Avogadro, o kmol e o volume são numericamente parâmetros permutáveis sob condições adequadas, a determinação das proporções de ar/combustível está encaminhada a partir dos produtos da análise teórica do gás de combustão. A qualificação teórica está assinalada aqui porque, devido a pontos práticos observados anteriormente, algumas diferenças podem ser encontradas entre a análise real do gás e a proposta nas mesmas condições iniciais. Então, a análise teórica indica a situação ideal, e quando mais perto a análise prática estiver desta tanto melhor. Para qualquer instalação que utiliza combustível, a experiência vai ditar

o limite desta aproximação. Para combustíveis gasosos, a estimativa da análise do gás de combustão é um cálculo feito diretamente em base volumétrica. Suponha que o metano seja queimado completamente com sua quantidade estequiométrica de ar:



Nos gases de combustão secos, portanto, existe 1 volume de  $\text{CO}_2$  para 7,52 volumes de  $\text{N}_2$ . Isto dá um conteúdo de dióxido de carbono (talvez o item mais utilizado em tais análises) de 11,73%. Um gráfico com o conteúdo de  $\text{CO}_2$  no gás de combustão e com a relação ar/combustível vai mostrar um pico teórico na condição estequiométrica, daí a importância deste item para o rendimento total e como uma indicação das condições de operação. Quando é fornecido ar em excesso, o ar excedente passa através do sistema, inalterado. Isto é uma extensão do cálculo acima para uma mistura gasosa e será apreciado através de um exame do seguinte exemplo de análise de gás.

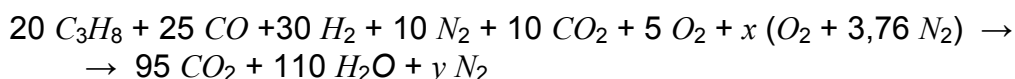
### **Exemplo 3.4:**

*Um gás de composição:*

$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{O}_2$
20%	25%	30%	10%	10%	5%

*em volume, é queimado com 20% de excesso de ar. Determine a análise do gás de combustão seco.*

Balanço estequiométrico:



Balanço de Oxigênio:

$$25 + 2 \times 10 + 2 \times 5 + 2x = 2 \times 95 + 110$$

$$x = 122,5$$

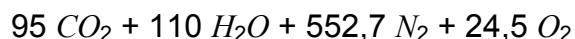
$$\text{Volume de ar necessário: } 122,5 + 122,5 \times 3,76 = 583,1$$

Relação ar/combustível estequiométrica:

$$\frac{583,1}{100} = 5,83$$

Foi mostrado que 100 volumes deste gás requer 122,5 volumes de oxigênio, ou 583 volumes de ar atmosférico. Dessa forma, 20% de excesso significa que 24,5 volumes extra de oxigênio são fornecidos, para ir através do sistema sem se alterar. Associado a este total de 147 volumes de oxigênio, haverá 553 volumes de nitrogênio para se acrescentar aos 100 de combustível. A

composição em volumes dos produtos de combustão, incluídos o excesso de ar fica:



Volume total dos gases secos:  $95 + 552,7 + 24,5 = 672,2$

Composição dos gases secos:

$$\text{CO}_2: \frac{95}{672,2} = 0,141$$

$$\text{O}_2: \frac{24,5}{672,2} = 0,036$$

$$\text{N}_2: \frac{552,7}{672,2} = 0,823$$

Volume dos gases úmidos:  $95 + 110 + 552,7 + 24,5 = 782,2$

Composição dos gases úmidos:

$$\text{CO}_2: \frac{95}{782,2} = 0,121$$

$$\text{H}_2\text{O}: \frac{110}{782,2} = 0,140$$

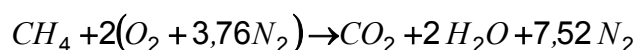
$$\text{O}_2: \frac{24,5}{782,2} = 0,031$$

$$\text{N}_2: \frac{552,7}{782,2} = 0,706$$

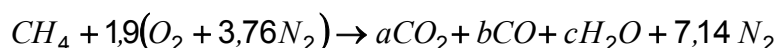
### **Exemplo 3.5:**

*Metano é queimado com uma deficiência de 5% de ar estequiométrico. Calcule a análise do gás de combustão.*

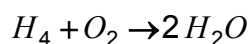
Estequiometricamente, a combustão completa de metano com ar pode ser representada como antes:



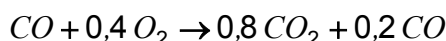
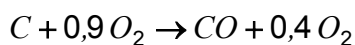
e com uma deficiência de ar de 5%:



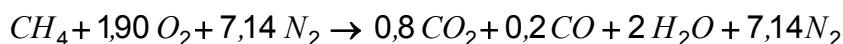
É assumido que a oxidação do hidrogênio do combustível é inicialmente completada, sua reação pode ser representada como:



Portanto sobra **0,9 O<sub>2</sub>** para oxidação de **1 C**, representada em 2 etapas:



Assim **a = 0,8** e **b = 0,2**, de forma que toda a equação é:



Um processo semelhante pode ser aplicado a combustíveis mais complexos mas precisa-se lembrar que esta simples aproximação tem limitações específicas.

### 3.1.8 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DO EXCESSO DE AR DA ANÁLISE DO GÁS DE COMBUSTÃO

O uso da análise de gás de combustão para determinar a quantidade de ar excedente, se intencionalmente fornecido para a integridade da combustão ou se involuntariamente fornecido através de vazamento, consiste essencialmente em fazer os cálculos anteriores ao inverso e equilibrar os elementos que entram no processo com aqueles que saem. Esses equilíbrios dos elementos é necessário, uma vez que as análises são usualmente apresentadas em percentagens, e não em quantidades absolutas. Alguns exemplos vão demonstrar a aproximação utilizada.

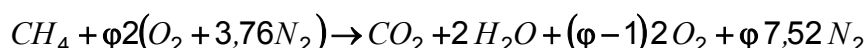
#### Exemplo 3.6:

*O metano é queimado com excesso de ar e dá uma análise de gás de combustão seco de:*

*CO<sub>2</sub> 9,15%, O<sub>2</sub> 4,58%, N<sub>2</sub> 86,27% por volume (ou kmol/100 kmol).*

*Calcule a quantidade de ar excedente utilizada.*

Reescrevemos agora a equação da combustão do metano incluído o coeficiente de excesso de ar:



Observe que o oxigênio estequiometricamente excedente, bem como o nitrogênio associado sai junto com os produtos da combustão, compondo assim a massa total dos gases na saída. Para cada kmol de metano queimado nestas condições, é produzido um total de:

$$1 + 2 + (\varphi - 1)2 + 7,52\varphi = 1 + 9,52\varphi \quad \text{kmol de produtos de combustão úmido, ou}$$

$$1 + (\varphi - 1)2 + 7,52\varphi = 9,52\varphi - 1 \quad \text{kmol de produtos de combustão secos}$$

Se a concentração de  $\text{CO}_2$  é de 9,15% nos gases secos, é possível determinar o coeficiente de excesso de ar:

$$0,0915 = \frac{1}{9,52\varphi - 1} \Rightarrow \varphi = 1,25$$

Quando a combustão foi incompleta e algum monóxido de carbono foi produzido, o cálculo de ar excedente precisa levar isto em conta e fazer concessão ao oxigênio presente no gás de combustão, que pertence ao monóxido de carbono. O aparecimento de monóxido de carbono, devido à combustão incompleta, num gás de combustão em que ar excedente é utilizado, não é prontamente previsível mas o efeito de sua presença é visto na análise do gás.

### **Exemplo 3.7:**

Um combustível de composição

<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>S</i>	<i>Cinzas</i>
72%	8,4%	8,0%	2,8%	3,2%	5,6%

(porcentagem em massa)

produz uma análise de gás de combustão seco de:

<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>CO</i>	<i>N<sub>2</sub></i>
12,0%	5,0%	1,2%	por diferença

(porcentagem em volume)

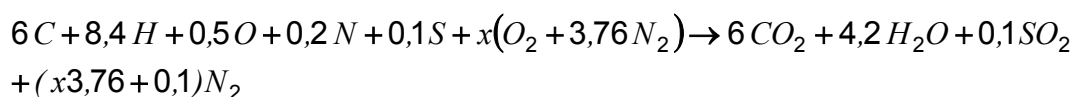
e o resíduo sólido da combustão contém 25% de carbono. Determine a quantidade de ar excedente que é fornecida.

Existem três etapas para resolver neste cálculo:

- (1) Calcular as exigências teóricas de ar;
- (2) Fazer o balanceamento do carbono, determinando assim a parcela de carbono que queimou e saiu com os produtos de combustão, por unidade de combustível queimado.
- (3) Fazer o balanço de oxigênio, considerando a devida proporção entre  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  e  $\text{O}_2$ .

### **1ª etapa:**

Partindo de 100 kg de combustível, incluso as cinzas, já calculamos diretamente o número de kmol de cada elemento:

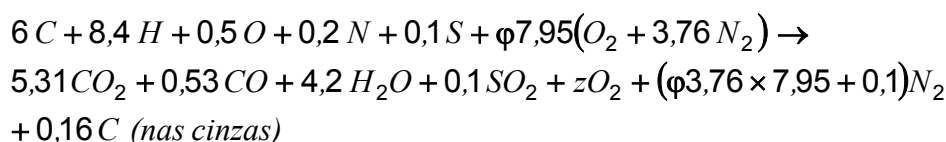


$$0,5 + 2x = 6 \times 2 + 4,2 + 0,1 \times 2 \Rightarrow x = 7,95$$

exigência de oxigênio = 7,95 kg.mol/100 kg de combustível

### **2ª etapa:**

Para 100 kg de combustível existem 72,0 kg de carbono. O resíduo sólido da combustão contém a cinza indicada na análise mais carbono não queimado (25%). O resíduo total é assim 5,6 de cinza mais 1,87 kg de C. A quantia de C queimado é dessa forma, 5,84 kg.mol (72 kg - 1,87 kg).



$$\frac{\%O_2}{\%CO_2} = \frac{5}{12} = 0,4167 \Rightarrow z = 0,4167 \times 5,31 = 2,21$$

Observe que foi descontado o parcela de carbono que não queimou, e foi mantido a relação  $CO_2/CO$ , possibilitando o balanceamento correto da equação e o cálculo do coeficiente z, relativo ao  $O_2$ , pela relação  $O_2/CO_2$ .

### **3ª etapa:**

O volume total de gases secos produzidos é:

$$5,31 + 0,53 + 0,1 + 2,21 + (\phi 3,76 \times 7,95 + 0,2) = 29,892\phi + 8,35$$

Sendo o teor de  $CO_2$  igual a 12%, o coeficiente de excesso de ar é calculado:

$$0,12 = \frac{5,31}{29,892\phi + 8,35} \Rightarrow \phi = 1,20$$

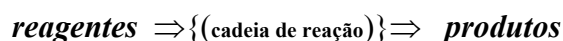
A avaliação do excesso de ar assume combustão completa, e portanto o excesso precisa ser relatado nesta base. A determinação de  $\phi$  acusou um excesso de 20,0%.

O Oxigênio em excesso é devido a somatória das parcelas de oxigênio oriundos do próprio ar em excesso fornecido, de oxigênio devido ao Carbono que não queimou e apareceu nos resíduos de cinzas, e de oxigênio devido a formação de monóxido de carbono, que não foi oxidado completamente em CO<sub>2</sub>.

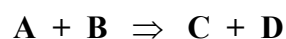
A importância dos cálculos de combustão em circunstâncias industriais usuais foi mostrada e os exemplos escolhidos aqui não pretendiam somente mostrar o processo de cálculo mas salientar alguns pontos assinalados. Não está implícito que o método de cálculo demonstrado aqui seja o único método ou mesmo o melhor, mas é um enfoque dos princípios básicos, e como tal, é flexível e amplamente aplicável. Existem situações aqui minimizadas para maior clareza, nas quais os cálculos necessários são muitos, e muito mais sofisticados, como por exemplo, os processos de altas temperaturas onde os efeitos da dissociação são mais importantes. Um enfoque de tais situações pode ser feito, fundamentado no método de cálculo anterior.

### 3.1.9 TEMPERATURA DE CHAMA

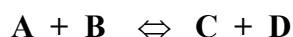
Qualquer reação de combustão, na verdade qualquer reação química, pode ser geralmente representada pelo esquema:



Vamos apresentar isto simbolicamente como:



Na verdade, não vai haver nunca uma transformação completa de A e B para C e D. Antes, é atingida uma situação de equilíbrio, a qual deveria ser representada como:

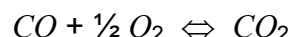


Naturalmente, são estabelecidas reações para se atingir os produtos, de forma que na maioria das circunstâncias usuais o equilíbrio é muito mais para a direita, com C e D predominando. No entanto, se os instrumentos analíticos são bons o bastante, os traços de A e B serão detectados qualquer que sejam as circunstâncias. Também, como a reação é uma cadeia de reações, podemos esperar encontrar traços dos materiais de cadeia. para simplicidade, no entanto, aqui é assumido que somente A, B, C e D estarão presentes na mistura de equilíbrio. Ao mesmo tempo é conveniente assumir que a reação pretendida foi completa e então foi atingido o equilíbrio.

Os fatores que controlam o grau de dissociação para qualquer reação dada (isto é, a posição de equilíbrio) são: temperatura, pressão e concentração. O princípio de Le Chatelier diz que se uma variável que afeta o equilíbrio de um sistema é modificada, então a posição de equilíbrio é deslocada para se opor à



mudança. Este princípio pode ser aplicado aqui. Considere o exemplo simples da combustão do monóxido de carbono para produzir dióxido de carbono:



no qual vemos que 1,5 volumes de material do lado esquerdo pode produzir 1 volume de material do lado direito. Se a pressão do sistema é aumentada, então, pelo princípio de Le Chatellier, vai ocorrer uma mudança a fim de diminuir este aumento de pressão. Neste caso, o equilíbrio passa para uma situação de menor volume, aumentando dessa forma a proporção de CO<sub>2</sub>. Semelhantemente, se uma reação produz uma temperatura elevada, o equilíbrio é auto-ajustável para diminuir essa elevação da temperatura. Um caso semelhante pode ser apresentado para concentração de reagentes.

Para efeito de cálculos de combustão industrial, onde os níveis de temperatura são usuais até um máximo de 1500 ~1600 K, a dissociação assume pouca ou nenhuma importância. A dissociação do CO<sub>2</sub> começa a ser detectada por volta de 2000 K, e apresenta-se como um caso particular dos processos gerais de combustão e será aqui tratada de forma simplificada. Os princípios gerais da dissociação são encontrados na literatura de cinética química e sua aplicação específica em combustão é necessária quando a combustão é uma parte de um processo e determina sua eficiência, tais como nos processos de incineração térmica, na gaseificação de carvão e lenha, ou na fabricação de combustíveis sintéticos.

### 3.1.10 MEDIÇÃO DO RENDIMENTO DE COMBUSTÃO

Para se calcular o rendimento de calor útil de um sistema de combustão é necessário saber o Poder Calorífico do combustível, a relação ar (ou oxigênio)/combustível e o grau de complexidade da combustão.

O Poder Calorífico de um combustível é definido como a quantidade de calor desprendido pela combustão completa do combustível. Se esta quantidade de calor é medida com os produtos de combustão saindo completamente na fase gasosa, este é denominado Poder Calorífico Inferior. Se, por outro lado, a água nos produtos de combustão for considerada na fase líquida, ou seja, com o produtos de combustão à temperatura ambiente, o calor desprendido é denominado Poder Calorífico Superior. A diferença entre os dois valores é exatamente a entalpia de vaporização da água formada na combustão do hidrogênio constituinte e da água presente no combustível na forma de umidade:

$$PCi = PCs - 2440(9h + u)$$

onde:

$PCi$	= Poder Calorífico Inferior (kJ/kg)
$PCs$	= Poder Calorífico Superior (kJ/kg)
$h$	= Teor de hidrogênio no constituinte do combustível (kg/kg)
$u$	= Teor de umidade no combustível (kg H <sub>2</sub> O/kg de combustível seco)

As medições de Poder Calorífico em laboratório são realizadas em bomba calorimétrica (figura 1.3) com temperatura do meio controlada próximo a temperatura ambiente, e o valor obtido é sempre o Poder Calorífico Superior. A avaliação do PCI é feita através da equação acima, e portanto deve ser conhecida o teor de hidrogênio do combustível, ou pelo menos, estimado com alguma margem de segurança. A maioria dos processos industriais tem seus produtos de combustão exauridos a temperaturas onde a água está na forma de vapor, e por esta razão o conhecimento do Poder Calorífico Inferior é útil e facilita os cálculos de aproveitamento de calor.

### 3.1.11 TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA

O desprendimento de calor proveniente da reação de combustão pode ser calculado conhecidos o Poder Calorífico do combustível e a taxa de consumo de combustível na fornalha. Se for assumido que todo o calor gerado é transformado em entalpia dos produtos de combustão, sem nenhuma perda de calor por radiação ao ambiente externo (uma situação, na prática, impossível) ou perda de temperatura por dissociação, é possível calcular a Temperatura Adiabática de Chama:

$$\dot{m}_c PCI = \dot{m}_g C_{pg}(T_g - T_{ar})$$

onde:

$\dot{m}_c$	= Taxa de consumo de combustível (kg/s)
$PCI$	= Poder Calorífico Inferior (kJ/kg)
$\dot{m}_g$	= Massa de gases de combustão (kg/s)
$C_{pg}$	Calor Específico dos gases de combustão (kJ/kg K)
$T_g$	Temperatura de saída dos gases de combustão (Temperatura Adiabática de Chama) (K)
$T_{ar}$	Temperatura de entrada do ar de combustão (K)

A temperatura Adiabática de Chama é uma abstração, pois nenhum processo real pode ser adiabático, e tanto mais difícil em altas temperaturas, geralmente produzidas em condições de chama. Além disso, a dissociação começa a se fazer sentir em temperaturas acima de 2000 K, e o calor desprendido tende a ser menor que o calculado. De qualquer maneira, o cálculo pode ser útil para efeito de comparação de potenciais de combustíveis para uma dada necessidade de calor e temperatura. Observe que no cálculo da massa de gases produzidos está implícito a relação ar/combustível, pois os produtos de combustão é a soma das massas do ar de combustão e do combustível consumido no processo. A temperatura adiabática de chama pode ser então calculada para uma massa unitária de combustível desde que se estabeleça a relação ar/combustível.

De modo inverso, conhecido a temperatura de saída dos gases de combustão, é possível calcular o calor recebido pelo processo de combustão, o qual será a diferença entre a entalpia dos gases à temperatura adiabática de chama e entalpia de saída dos produtos de combustão:

$$\dot{Q} = \dot{m}_c PCI - \dot{m}_g C_{pg}(T_{sg} - T_{ar})$$

onde:

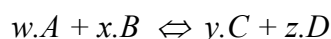
$$\begin{aligned} Q &= \text{Calor recebido pela fornalha (kJ/s)} \\ T_{s_g} &= \text{Temperatura de saída dos gases de combustão na fornalha (K)} \end{aligned}$$

### 3.1.12 EFEITO DA DISSOCIAÇÃO NA TEMPERATURA DE CHAMA.

Tomando-se as reações de combustão, vemos que se esta ocorre a pressão elevada, teremos o equilíbrio químico deslocado no sentido de formação dos produtos de combustão, sendo portanto mais completas que a combustão na pressão atmosférica. Porém a temperatura elevada da chama provoca a dissociação - isto é observado com temperaturas acima de 2000 K. O acréscimo de ar excedente reduz naturalmente a temperatura potencial da chama e assim também reduz o grau de dissociação. Vale a pena considerar como o ar excedente age em termos de concentrações produtos/reagentes. A situação pode ser prontamente quantificada com referência às relações termodinâmicas, conduzindo a uma constante de equilíbrio ou de dissociação que, para qualquer reação particular, está simplesmente relacionada às pressões parciais dos reagentes e dos produtos.

Encontram-se disponíveis tabelas padrão para as reações comuns, relacionando a constante com a temperatura.

Para formular uma expressão geral, suponha que a reação em questão é tal que  $w$  moléculas de **A** reagem com  $x$  moléculas de **B** para dar  $y$  de **C** e  $z$  de **D**, situação que pode ser escrita como:

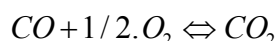


Uma vez que a concentração molar é proporcional à pressão parcial, podemos definir a constante de equilíbrio ou de dissociação  $K$  como sendo:

$$K = \frac{[C]^y \cdot [D]^z}{[A]^w \cdot [B]^x}$$

onde os colchetes indicam concentrações ou pressões parciais.

Por exemplo, vamos considerar o grau de dissociação de  $\text{CO}_2$  a 2.200 K e 1 atm. Considere um mol de  $\text{CO}_2$  e considere que  $x$  moles se decompõem ou se dissociam. A equação pode ser escrita:



$$(x), (1/2.x), (1-x)$$

O volume total de materiais, pela hipótese de Avogadro pode ser expresso como:

$$x + 1/2.x + 1 - x = 1 + 1/2.x$$

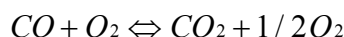
Assim as pressões parciais de CO, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> são respectivamente:

$$\frac{x}{1+1/2.x}, \frac{1/2.x}{1+1/2.x}, \frac{(1-x)}{1+1/2.x}$$

e a constante K fica:

$$K = \frac{\frac{(1-x)}{1+1/2.x}}{\left(\frac{x}{1+1/2.x}\right) \cdot \left(\frac{1/2.x}{1+1/2.x}\right)^{1/2}} = \frac{1-x}{x \cdot \left(\frac{x}{2+x}\right)^{1/2}} \cong \frac{1}{x \cdot (1/2.x)^{1/2}} \quad (\text{se } x \ll 1)$$

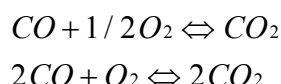
Agora, para pressão de 1 atm e para 2200 K,  $K = 168$  para esta reação que produz  $x = 0,041$  aproximadamente, que é 4,1% de dissociação. Obviamente, valores diferentes de  $p$  dão resultados diferentes e se oxigênio excedente estiver presente, digamos em 100% de excesso, teremos:



Uma vez que a concentração molar é proporcional à pressão parcial:

$$K = \frac{[CO_2][O_2]^{1/2}}{[CO][O_2]} = \frac{[CO_2]}{[CO][O_2]^{1/2}}$$

que é exatamente o mesmo  $K$ . É claro que a pressão parcial de O<sub>2</sub> é aumentada por causa do excesso existente. Este método pode ser aplicado a qualquer reação, sendo apenas exigido o cuidado ao ler o valor de  $K$  nas tabelas padrão. Observe que apesar das duas reações seguintes



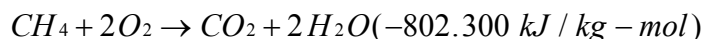
representarem a mesma situação, os valores de  $K$  serão numericamente diferentes e ambos os valores são usualmente tabelados.

### 3.1.13 EFEITO DA DISSOCIAÇÃO NO DESPRENDIMENTO DE ENERGIA

Um combustível é queimado para desprender energia sob a forma de calor e, se nos referirmos à unidade de massa ou unidade de molécula do combustível, chamaremos essa energia de calor de combustão, entalpia de combustão ou de reação, poder calorífico ou variações sobre estes nomes. Uma reação de combustão completa pode ser representada como:

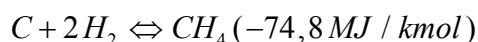


Por convenção, o desprendimento de calor é mostrado como um valor negativo, por exemplo:

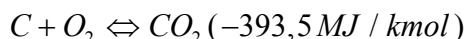


Sabemos das relações elementares termodinâmicas que o valor do calor de um combustível quando medido numa bomba calorimétrica vai diferir levemente daquele idealmente produzido na operação normal da fornalha ou caldeira. Estes resultados serão respectivamente energias internas e entalpias de reação, uma vez que a bomba é um aparelho de volume constante e a operação em fornalha se dá a pressão constante. A diferença real é muito pequena, da ordem de 0,5%. De maior importância é a diferença entre os valores de poder calorífico superior e inferior dos combustíveis, e efetivamente o calor da água produzida pela combustão do hidrogênio existente no combustível geralmente está na faixa de 5 a 10 %.

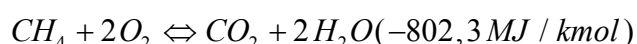
Qualquer composto pode ser produzido a partir de seus elementos constituintes e portanto envolver a entrada ou desprendimento de energia, quer a reação seja endotermica ou exotermica, sendo esta energia envolvida chamada de calor ou entalpia de formação. Por exemplo, a formação de metano pode ser descrita como:



Uma vez que o calor da combustão destes elementos é conhecida pelas tabelas (ver tabela ), resulta que com estas informações o calor de combustão do composto pode ser obtido. Por exemplo:



A formação de metano a partir de seus constituintes envolve 1 kmol de C e 2 kmol de H, com um calor de formação de 74,8 MJ/kmol, que deverão dissociar antes da reassociação com o oxigênio, portanto a combustão de CH<sub>4</sub> libera:



$$-(-74,8) \quad + \quad -393,5 + 2.(-241,8) = 802,3$$

Deste modo podemos prever o calor de combustão dos combustíveis e também prever a perda de energia durante a dissociação. Considere uma dissociação de 10% de H<sub>2</sub>O em seus elementos, isto é o mesmo que dizer que 10% dos elementos não reagem, e portanto um *deficit* de energia de 24,18 kJ/kmol.

### 3.1.14 CÁLCULO DA TEMPERATURA DE CHAMA

A temperatura máxima que a chama atinge através da combustão é uma função do calor desprendido, da massa dos produtos combustíveis e de seus calores específicos. Isto pressupõe que nenhum calor é perdido, tal como por radiação da chama, e que o tempo de reação é infinito. Tal temperatura é chamada de **adiabática**, e pode não corresponder às condições reais.

A avaliação da temperatura real da chama é iterativo e depende do calor trocado na fornalha e do grau de dissociação da reação.

### **Exemplo 3.8:**

*Metano será queimado com 20% de excesso de ar, a 1 bar de pressão absoluta. Seu poder calorífico superior é de 846,3 MJ/kmol, e inferior é 802,3 MJ/kmol. O calor específico médio dos produtos de combustão é 1,0 kJ/kg.°C e a temperatura ambiente é de 25°C. As condições são tais que todo o tempo 5% do calor desprendido é perdido por radiação. Faça os primeiros passos da avaliação da temperatura de chama.*

#### **Resolução**

- (1) Pela definição de poder calorífico fica óbvio que devemos usar o PCI.
- (2) Se a combustão foi completa, com 20% de excesso de ar, a equação de combustão é:



- (3) Um cálculo direto vai mostrar que sob estas condições 1 kg de metano produz 19,72 kg de produtos.
- (4) Estes 19,72 kg de produtos de calor específico médio 1 kJ/kg.°C, associados ao poder calorífico inferior, ou seja, um desprendimento de calor de 50,14 MJ mostra que a elevação de temperatura é:

$$T = 50.144 / (19,72 \times 1) = 2.543^\circ C$$

Deste modo a temperatura adiabática de chama será:

$$2.543 + 25 = 2.568^\circ C$$

- (5) Sob as condições de funcionamento, 5% do calor desprendido é sempre perdido por radiação, de forma que, levando isto em consideração

$$T_1 = 50.144 \times 0,95 / (19,72 \times 1) = 2.416^\circ C$$

Portanto a temperatura máxima desprendida é

$$2.416 + 25 = 2.441^\circ C = 2.714 K$$

- (6) Sabemos que nesta temperatura haverá dissociação e pela tabela podemos encontrar a constante de equilíbrio  $K$  para a reação



$$\log_{10} K = 1,0496 \Rightarrow K = 11,21$$

e para a reação

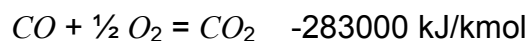


$$\log_{10} K = 1,8649 \Rightarrow K = 73,27$$

Estas são as duas reações de dissociação de maior interesse, apesar de, estritamente falando, haver uma série de outras que deveriam ser consideradas.

Considerando cada reação individualmente e lembrando que o excesso de oxigênio presente originalmente vai contribuir para a pressão parcial do oxigênio utilizado no cálculo, podemos demonstrar que 25% de  $CO_2$  e 7,2% de  $H_2O$  se decompõem em seus componentes.

- (7) Estes resultados surgem ao considerarmos as reações isoladamente. Obviamente, cada decomposição produz uma quantidade de oxigênio que vai interferir na pressão parcial do oxigênio, interferindo portanto na outra reação.. Neste estágio inicial, esta interferência pode ser desprezada.
- (8) Na reação de combustão escrita no item 2., é visto que 1 kmol produz 1 kmol de  $CO_2$  e 2 kmol de  $H_2O$ .
- (9) As tabelas nos fornecem:



ou seja

$$-283000/28 = -10107 \text{ kJ/kg de CO reagido e}$$

$$-1604600/4 = -401150 \text{ kJ/kg de } H_2 \text{ reagido,}$$

ou de outra forma, a perda de energia devido à decomposição de  $CO_2$  e  $H_2O$  em seus componentes iniciais resulta:

$$283000/44 = 6432 \text{ kJ/kg de } CO_2 \text{ decomposto e}$$

$$1604600/ (2 \times 18) = 44572 \text{ kJ/kg de } H_2O \text{ decomposta.}$$

- (10) Consequentemente, uma dissociação feita da maneira anterior, de 25% de 1 kmol de  $CO_2$  e 7,2% de 2 kmol de  $H_2O$ , geram uma perda, por kg metano, de:

$$(25/100) \times (44/16) \times 6432 = 4422 \text{ kJ/kg}_{CH_4}$$

$$(7,2/100) \times [(2 \times 18)/16] \times 44572 = 7221 \text{ kJ/ kg}_{\text{CH}_4}$$

ou, um total de 11643 kJ/ kg<sub>CH<sub>4</sub></sub>

- (11) Por conseguinte, isto nos leva ao segundo cálculo de temperatura da chama, empregando o novo desprendimento de calor calculado como PCI - Perdas por dissociação:

$$50140 \text{ kJ/kg} - 11643 \text{ kJ/kg} = 38497 \text{ kJ/kg}$$

dos quais 95% contribuem para a temperatura da chama, assim sendo:

$$\Delta T_2 = (0,95 \times 38497) / (19,72 \times 1) = 1855^\circ\text{C}$$

$$\text{ou } T_2 = 1855 + 25 = 1880^\circ\text{C} = 2153 \text{ K}$$

- (12) Esta estimativa está mais baixa que a primeira, a qual fornece um novo valor de K para cada uma das duas reações de dissociação, valores que vão produzir graus de dissociação mais baixos, nova estimativa de perda de energia e consequente nova energia desprendida para a temperatura da chama.
- (13) Dessa forma, o enfoque iterativo prossegue e gradualmente aperfeiçoa o cálculo da temperatura.
- (14) Agora é o momento de considerarmos a interação das outras reações envolvidas, se quisermos tornar o cálculo mais sofisticado.
- (15) Felizmente, o cálculo para situações comuns já foi amplamente estudado e dados gráficos e programas de computador estão disponíveis para se calcular as temperaturas da chama e as composições de equilíbrio dos produtos.



## 3.2 GASEIFICAÇÃO

Todo gaseificador tem uma etapa de pirólise precedendo a etapa de gaseificação, e as reações envolvidas podem ser analisadas separadamente.

A biomassa submetida à ação do calor sofre um processo que pode ser resumido da seguinte maneira:

### 3.2.1 PIRÓLISE

Decomposição térmica que ocorre entre 280 e 450 °C.

A secagem e pirólise da biomassa com liberação da água, dos voláteis e do alcatrão ocorre em 3 fases:

- Evaporação da água
- Decomposição dos carboidratos (hemi-celulose, celulose, lignina) (250-300 °C)
- Produção de alcatrão e ácidos leves (350-430 °C)

Produtos:

- Gases não condensáveis ( CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> )
- Carvão vegetal
- Condensado: alcatrão e ácidos

As reações químicas que ocorrem na zona de combustão são basicamente a combinação de oxigênio do ar com o carbono e o hidrogênio.

Um esquema simplificado da pirólise do sólido pode ser descritas como:



### 3.2.2 GASEIFICAÇÃO

Durante os processos de gaseificação ocorrem principalmente reações exotérmicas de oxidação (combustão) e reações endotérmicas de redução envolvendo fases sólida e gasosa:

- Reações heterogêneas gás-sólido:
- Oxidação do carbono, H (kJ/mol)



- Reação de Boudouard



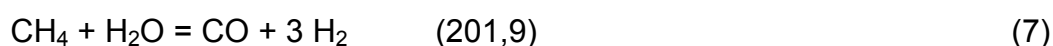
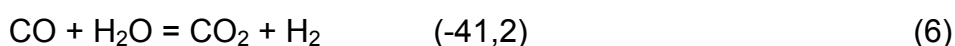
- Reação de gás-d'água



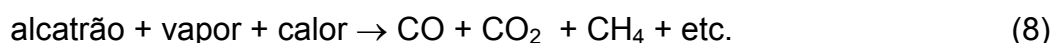
- Formação de metano



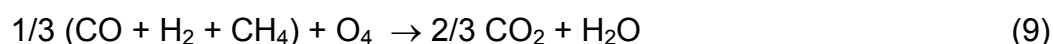
- Reações homogêneas (fase gasosa):



- Craqueamento do alcatrão



- Além destas reações temos que destacar a oxidação de parte dos produtos da pirólise



As reações 1 e 2 de oxidação são fortemente exotérmicas, rápidas e podem ser consideradas irreversíveis nas temperaturas normais de gaseificação. As reações 3 e 4 são endotérmicas. A reação de Boudouard (3) passa a ser mais importante na faixa de temperatura de 800 a 900 °C, ocorrendo em todo o leito, ao contrário das reações de formação de dióxido e monóxido de carbono (1 e 2) que só ocorrem obviamente com a presença de oxigênio [65], portanto nas regiões mais próximas ao distribuidor ou nas bolhas.

Os fatores que afetam a composição dos gases, como pode ser deduzido pelo equacionamento acima, são:

- Temperatura
- Pressão
- Umidade do combustível
- Teor de oxigênio no agente gaseificador
- Tipo de combustível

No caso de gaseificação em leito fluidizado devemos incluir nesta lista fatores de dinâmica da fluidização.

Segundo o trabalho sobre degradação térmica de Lipska-Quinn *et al.* [66], com o aumento da taxa de aquecimento aumenta a velocidade de degradação,

tanto com ambiente de reação de ar quanto de N<sub>2</sub>. Na gaseificação em leito fluidizado não se observam zonas separadas de pirólise, oxidação e redução como no caso de gaseificadores em leito fixo, sendo que todos os processos acontecem em todo o volume do leito simultaneamente. Assim Bacon *et al.* [67] consideram durante a modelagem de gaseificadores de leito fluidizado apenas três reações:



Tabela 3.2 de Constantes de Dissociação e de Entalpia de Reação

 $\log_{10} K$  com pressões parciais em atmosfera

$T$	$\frac{p_{H_2O}}{(p_{H_2})^{1/2} (p_{O_2})^{1/2}}$	$\frac{p_{CO_2}}{(p_{CO}) (p_{O_2})^{1/2}}$	$\frac{(p_{H_2O}) (p_{CO})}{(p_{H_2}) (p_{CO_2})}$	$\frac{(p_{H_2O})}{(p_{OH}) (p_{H_2})^{1/2}}$	$\frac{(p_{NO})}{(p_{O_2})^{1/2} (p_{N_2})^{1/2}}$	$\frac{(p_{H_2})}{(p_H)^2}$	$\frac{(p_{O_2})}{(p_O)^2}$	$\frac{(p_{H_2})}{(p_N)^2}$
298	40.048	45.066	-5.018	46.137	-15.171	71.224	81.208	159.600
300	39.786	44.760	-4.974	45.832	-15.073	70.754	80.668	158.578
400	29.240	32.431	-3.191	33.567	-11.142	51.752	58.946	117.408
600	18.633	20.087	-1.454	21.242	-7.210	32.672	37.148	76.162
800	13.289	13.916	-0.627	15.044	-5.243	23.070	26.202	55.488
1000	10.062	10.221	-0.159	11.309	-4.062	17.292	19.164	43.056
1200	7.899	7.764	0.135	8.811	-3.275	13.414	15.208	34.754
1400	6.347	6.014	0.333	7.021	-2.712	10.630	12.054	28.812
1600	5.180	4.706	0.474	5.677	-2.290	8.532	9.684	24.350
1800	4.270	3.693	0.577	4.631	-1.962	6.896	7.836	20.874
2000	3.540	2.884	0.657	3.793	-1.699	5.580	6.356	18.092
2200	2.942	2.226	0.716	3.107	-1.484	4.502	5.142	15.810
2400	2.443	1.679	0.764	2.535	-1.305	3.600	4.130	13.908
2600	2.021	1.219	0.802	2.052	-1.154	2.834	3.272	12.298
2800	1.658	0.825	0.833	1.637	-1.025	2.178	2.536	10.914
3000	1.343	0.485	0.858	1.278	-0.913	1.606	1.898	9.716
3200	1.067	0.189	0.878	0.963	-0.815	1.106	1.340	8.664
3400	0.824	-0.071	0.895	0.687	-0.729	0.664	0.846	7.736
3600	0.607	-0.302	0.909	0.440	-0.653	0.270	0.408	6.910
3800	0.413	-0.508	0.921	0.220	-0.585	-0.084	0.014	6.172
4000	0.238	-0.692	0.930	0.022	-0.524	-0.402	-0.340	5.504
4500	-0.133	-1.079	0.946	-0.397	-0.397	-1.074	-1.086	4.094
5000	-0.430	-1.386	0.956	-0.731	-0.296	-1.612	-1.686	2.962
5500	-0.675	-1.635	0.960	-1.004	-0.214	-2.054	-2.176	2.032
6000	-0.880	-1.841	0.961	-1.232	-0.147	-2.422	-2.584	1.250

1 atm = 1.01325 bar

1 (atm)<sup>1/2</sup> = 1.0066 (bar)<sup>1/2</sup>

Reação (kmol)	$\Delta H$ at 298.15 K (25°C) kJ/kmol
$C(sol) + O_2 \rightarrow CO_2$	- 393 500
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	- 283 000
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O(vap)$	- 241 800
$CH_4(vap) + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O(vap)$	- 802 300
$C_2H_4(vap) + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + H_2O(vap)$	- 1 323 200
$C_2H_6(vap) + 3\frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O(vap)$	- 1 427 900
$C_6H_8(vap) + 7\frac{1}{2} O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 3 H_2O(vap)$	- 3 169 500
$C_8H_{18}(vap) + 12\frac{1}{2} O_2 \rightarrow 8 CO_2 + 9 H_2O(vap)$	- 5 116 200
$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O(vap)$	+ 41 200
$\frac{1}{2} H_2 + OH \rightarrow H_2O(vap)$	- 281 300
$\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO$	+ 90 300
$2 H \rightarrow H_2$	- 436 000
$2 O \rightarrow O_2$	- 498 400
$2 N \rightarrow N_2$	- 945 600

A 298.15 K para  $H_2O$   
para  $C_2H_6$   
para  $C_8H_{18}$

$H_{fg} = 44\,000$  kJ/kmol para  $H_2O$   
 $H_{fg} = 33\,800$  kJ/kmol para  $C_2H_6$   
 $H_{fg} = 41\,500$  kJ/kmol para  $C_8H_{18}$