Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Engenharia Ambiental – 1º semestre - 2019

PQI 3221:
CINÉTICA QUÍMICA E PROCESSOS AMBIENTAIS

Aula 09

REAÇÕES QUÍMICAS – COMBUSTÃO

A combustão é um processo industrial em que combustíveis são queimados em presença de o_2, muitas vezes retirado do ar, que nesse caso é chamado comburente

A quantidade de ar empregada na combustão aparece em excesso, com relação àquela definida em termos estequiométricos. os produtos desta reação química constituem-se de: (i) uma mistura gasosa conhecida como gases de combustão (ou gás de chaminé, pelo fato de os mesmos seres escoado para o ambiente por essa via); e (ii) energia, que, de fato consiste do produto de interesse da transformação

O combustível industrial é composto por uma mistura de hidrocarbonetos, ou seja, de compostos formados por Carbono (C) e Hidrogênio (H). Por conta disso, a fórmula geral do hidrocarbonetos é C_xH_y. Além desses, o combustível pode conter ainda possíveis contaminações de Enxofre (S).

Em termos estequiométricos, são exemplos de reações dessa classe:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$4\,H + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

REAÇÕES QUÍMICAS – COMBUSTÃO

Os gases de combustão serão formados por Dióxido de carbono (CO_2), Água (H_2O), Oxigênio (O_2) em excesso, e Nitrogênio (N_2) do ar que, admite-se, em condições normais de reação não irão se transformar, ou se o fizerem, se reverterão em quantidades que, para efeito de balanço, serão desprezíveis

O Monóxido de carbono (CO) poderá ser gerado nos casos em que não haja excesso de oxigênio, ou quando este for pequeno ($O_{2,exc} < 3,0\%vv$). Quando o combustível estiver contaminado por derivados sulfurado, os gases de combustão também conterão Dióxido de enxofre (SO_2)

Os gases de combustão são objeto de controle em muitos equipamentos de uso industrial como fornos e caldeiras (estas últimas usadas para produção de vapor). A análise da composição desse gás é feita via Aparelho de Orsat

A análise se inicia com a redução da temperatura do gás até níveis suficientes para que a água presente no meio se condense (uma parcela desprezível desta estará presente de qualquer forma, dado o equilíbrio químico estabelecido com os demais compostos da mistura, mas sem comprometer a precisão das determinações). Ou seja: a Análise de Orsat se restringe a gases secos

REAÇÕES QUÍMICAS – COMBUSTÃO

Neste aparelho, exatos 100mL de gás serão borbulhados em solução alcalina para, então, serem analisados por células eletroquímicas, ou soluções de absorção indicadas na ordem seguinte:

CO_2: solução de KOH

O_2: solução de pirogalato de potássio

CO: solução de cloreto cuproso

N_2: obtido por diferença do volume total

Aparelhos de Orsat modernos contam ainda com células eletroquímicas para determinação de SO_2. sendo usado em análise de composição de gases provenientes da queima de combustíveis

Essas determinações podem ocorrer continuamente, informando as condições de processo com tempo suficiente para que eventuais desvios sejam corrigidos (motores em bancada)

Aparelho de Orsat

COMBUSTÃO – DEFINIÇÕES IMPORTANTES

O_2 TEÓRICO (ou O_2 ESTEQUIOMÉTRICO) – quantidade teórica de oxigênio necessária para que ocorra efetivamente a combustão completa;

AR TEÓRICO (ou AR ESTEQUIOMÉTRICO) – quantidade teórica de ar necessária para que ocorra a combustão completa;

EXCESSO DE O_2 – quantidade de O_2 em excesso em relação à quantidade necessária para que se dê efetivamente a combustão completa

EXCESSO DE AR – quantidade de ar em excesso em relação à quantidade necessária para que se dê efetivamente a combustão completa (ar teórico). O excesso de ar é expresso em (%):

$$\%\ \text{excesso Ar} = \%\ \text{Arexc} = \left(\frac{\text{Excesso Ar}}{\text{Ar teórico}}\right).100\% = \left(\frac{\text{Excesso } O_2}{O_2\ \text{teórico}}\right).100\%$$

5

COMBUSTÃO – DEFINIÇÕES IMPORTANTES

Note-se que a relação para determinação da % Excesso é válida tanto para o ar como para o O_2 já que

$$O_2\ \text{teórico} = \left(\frac{21}{100}\right).\text{Ar teórico}$$

e assim,

$$\text{Excesso } O_2 = \left(\frac{21}{100}\right).\ \text{Excesso Ar}$$

Além disso, é importante ter em mente que:

Caso ocorra combustão incompleta – gerando CO no gás de chaminé – o excesso de ar será calculado como se a reação fosse de Combustão Completa, e

Caso o combustível contenha em O_2, a % Excesso deverá ser baseada na Demanda Líquida de O_2:

$$\text{Demanda Líquida } O_2 = (O_{2\ \text{total combustão completa}}) - (O_{2\ \text{presente combustível}})$$

$O_{2\ (real)}$: quantidade total de O_2 usada na combustão: $(O_{2\ \text{real}}) = (O_{2\ \text{teórico}}) + (O_{2\ \text{Excesso}})$

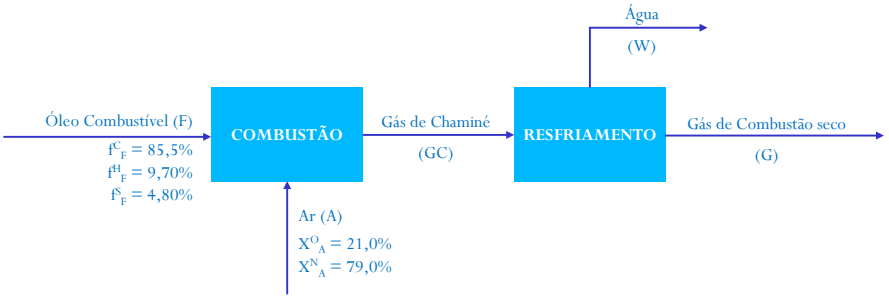
$Ar_{\ (real)}$:quantidade total de Ar usada na combustão: $(Ar_{\ \text{real}}) = (Ar_{\ \text{teórico}}) + (Ar_{\ \text{Excesso}})$

6

BALANÇO MATERIAL NA COMBUSTÃO DE ÓLEO COMBUSTÍVEL

Problema:

Um óleo combustível obtido a partir de petróleo e contendo elevado teor de S será queimado em forno industrial usando 30% de excesso de ar. A análise elementar do óleo combustível indicou a seguinte composição mássica: C = 85,5%; H = 9,70% e S = 4,80%. Um esquema do processo em questão é apresentado a seguir



Pede-se calcular a composição do Gás de Chaminé (GC) e do Gás Seco (G), considerando que o processo é de combustão completa

SOLUÇÃO

Antes de iniciarmos a solução, é importante lembrar que as composições dadas estão em bases diferentes. A análise elementar do combustível é estabelecida em base MÁSSICA, enquanto que a composição do ar aparece indicada em base MOLAR (ou VOLUMÉTRICA).

Para efeito de balanço material, é conveniente então adotarmos uma base comum, e nesse caso, usaremos em ambos os casos uma base MOLAR. Para isso deve-se

Base de Cálculo = 100 kg

Elemento	F (kg)	M (kg/kmol)	F (kmol)
C	85,5	12,01	7,12
H	9,70	1,01	9,60
S	4,80	32,06	0,15
Total	100,0		16,87

SOLUÇÃO

Observando-se as equações de combustão é possível notar que:

$$1\,C + O_2 \longrightarrow 1\,CO_2$$

$$4\,H + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$

$$1\,S + O_2 \longrightarrow 1\,SO_2$$

1 kmol C forma por combustão 1 kmol CO_2

4 kmol H forma por combustão 2 kmol H_2O

1 kmol C forma por combustão 1 kmol SO_2

Logo, as quantidades a mistura gasosa obtida da combustão do óleo combustível serão:

$CO_2 = 7{,}12$ kmol;

$H_2O = 4{,}80$ kmol e

$SO_2 = 0{,}15$ kmol

SOLUÇÃO

Observando-se as equações de combustão também é possível notar que:

$$1\,C + 1\,O_2 \longrightarrow CO_2$$

$$4\,H + 1\,O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$

$$1\,S + 1\,O_2 \longrightarrow SO_2$$

1 kmol C reage com 1 kmol O_2 para formar 1 kmol CO_2

4 kmol H reage com 1 kmol O_2 para formar 2 kmol H_2O

1 kmol C reage com 1 kmol O_2 para formar 1 kmol SO_2

Logo, o valor do consumo total de O_2 teórico consumida no processo será de :

O_2 teórico = 7,12 kmol (com C) + 2,40 kmol (com H) + 0,15 kmol (com S) = **9,67 kmol**

SOLUÇÃO

Por conta disso, a quantidade de excesso de O_2 pode ser calculada por:

$$O_2 \text{ excesso} = 9{,}67 \times (30/100) = \mathbf{2{,}90\ kmol}$$

Assim, chegamos à conclusão que o O_2 real vale:

$$O_2 \text{ real} = O_2 \text{ teórico} + O_2 \text{ excesso}$$
$$O_2 \text{ real} = 9{,}67 + 2{,}90 = \mathbf{12{,}57\ kmol}$$

Desse resultado obtem-se o valor de N_2 real, estimado pela proporção volumétrica (que coincide também com a proporção molar, pela Lei Geral dos Gases):

$$N_2 \text{ real} = 12{,}57 \times \frac{(79 \text{ kmol } N_2)}{(21 \text{ kmol } O_2)} = \mathbf{47{,}3\ kmol}$$

SOLUÇÃO

Assim, as composições de Gás de Chaminé (GC) base úmida e do Gás Seco (G) serão:

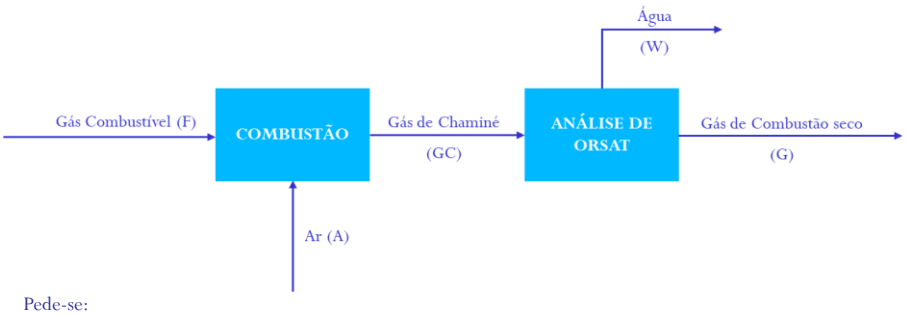
Elemento	GC (kmol)	GC (% mol)	G (kmol)	G (% mol)
CO_2	7,12	11,4	7,12	12,39
SO_2	0,15	0,24	0,15	0,26
O_2	2,90	4,66	2,90	5,05
N_2	47,3	75,9	47,3	82,3
H_2O	4,80	7,71	-	-
Total	62,3	100,0	57,5	100,0

Observe-se que mesmo para combustíveis com elevado teor de enxofre, a composição de SO_2 no gás de combustão seco (= 0,26%) é bastante discreta se comparada à do CO_2 no mesmo meio (=12,39%)

BALANÇO MATERIAL NA COMBUSTÃO DE GÁS COMBUSTÍVEL

Problema:

De um forno queimando gás combustível isento de O_2 resultou a seguinte composição de gás de combustão medida pela Análise de Orsat: CO_2 = 7,53%; O_2 = 7,53% e CO = 0,00%.



Pede-se:

A) Calcular a % de excesso de ar;

B) Calcular a composição do gás de chaminé.

BALANÇO MATERIAL COM REAÇÃO QUÍMICA

Problema:

Dióxido de enxofre reage com O_2 puro para formar SO_3. Usa-se 100% de excesso de O_2 e a reação é 60% completa em termos do SO_2. A reação estequimométrica que descreve esta transformação está indicada a seguir:

$$SO_2 + ½\ O_2 \rightarrow SO_3$$

Nesses termos caldule:

a) (%) de volume de SO_2, O_2 e SO_3 no produto;

b) A pressão parcial dos componentes no produto, se a pressão total for 300 kPa