

XI . 15 - Poder Calorífico de um Combustível

- Poder Calorífico: é a quantidade de calor liberada pela combustão completa da unidade de massa (ou volume) do combustível, sendo os fumos da combustão resfriados até a temperatura do combustível (18 ou 25 °C).
- O poder calorífico de um combustível nos dá o "conteúdo energético" do mesmo, independentemente do fato de ser ou não realizada a combustão.

XI . 15 . 1 - Valores do Poder Calorífico

Dependendo das condições de determinação, o poder calorífico de um combustível pode apresentar diferentes valores.

Poder Calorífico a Pressão Constante (PCp)

- É a quantidade de calor liberada na combustão que se processa a pressão constante (ambiente aberto).

Poder Calorífico a Volume Constante (PCv)

- É a quantidade de calor liberada na combustão que se processa a volume constante (ambiente fechado).

O valor do poder calorífico a volume constante é menor que o valor do poder calorífico a pressão constante para um mesmo combustível.

A razão de tal fato é que parte do calor gerado no processo a pressão constante, é consumido no trabalho de expansão dos gases submetidos à pressão reinante.

Em função do estado físico que se encontra a água presente nos fumos da combustão, define-se ainda:

Poder Calorífico Superior (PCS)

- Obtido quando resfriamos os fumos da combustão até a temperatura ambiente.
- Dessa forma, ocorre a condensação do vapor de água, e a quantidade de calor medida inclui o calor de condensação da água.

Poder Calorífico Inferior (PCI)

- Pode ser obtida deduzindo-se do valor do poder calorífico superior, a quantidade de calor relativa a condensação do vapor de água.
- Tudo se passa como se a medida de quantidade de calor fosse feita, deixando a água presente nos fumos sair do sistema na forma de vapor.

De acordo com o descrito, pode-se estabelecer a seguinte relação entre PCS e PCI:

$$PCS - PCI = q_{H_2O}$$

Sendo: $q_{H_2O} = m_{H_2O} \text{ fumos} \times L$ pode-se escrever:

$$PCS - PCI = m_{H_2O} \text{ fumos} \times L$$

onde $L =$ calor de condensação da água a 18°C .

XI . 15 . 2 - Unidades do Poder Calorífico

- Para combustíveis sólidos e líquidos, o poder calorífico é dado em kcal/kg (unidades métricas) ou BTU / libra (unidades inglesas).
- Para combustíveis gasosos, em kcal/m³ (unidades métricas) ou BTU/pe³ (unidades inglesas).

As relações entre as unidades são:

$$1 \text{ BTU / libra} = 0,555 \text{ kcal / kg}$$

$$1 \text{ BTU / pe}^3 = 8,9 \text{ kcal / m}^3$$

$$1 \text{ libra} = 453 \text{ g}$$

$$1 \text{ BTU} = 252 \text{ cal}$$

É comum também, o uso de unidades molares como kcal/mol e kcal/kmol, sendo:

$$1 \text{ kcal / kmol} = 1000 \text{ kcal/mol}$$

XI . 15 . 3 - Determinação do Poder Calorífico

- A medida experimental em laboratório é feita com o auxílio de calorímetros, que são aparelhos adiabáticos (que não trocam calor com o ambiente).
- Dentro dos mesmos promove-se a combustão de uma massa conhecida do combustível.

- O calor gerado é transferido para uma massa de água, cuja temperatura sofre elevação. A partir dos dados experimentais coletados, calcula-se o poder calorífico.
- Para combustíveis sólidos e líquidos, utiliza-se o calorímetro (ou "bomba calorimétrica") de Berthelot-Mahler. Para combustíveis gasosos utiliza-se o calorímetro de Junkers.

XI . 15 . 4 - Cálculo do poder calorífico

- O cálculo estimativo do poder calorífico de um combustível pode ser feito com base na composição do combustível, e nos valores dos calores de combustão das frações combustíveis (Tabela XXV).
- Outra forma é como o auxílio de fórmulas empíricas.

XI . 15 . 4 . 1 - Cálculo pelos calores de combustão

- Conhecida a composição em massa (ou em quantidade de matéria) do combustível, determina-se a quantidade de calor despreendida na combustão de cada fração. A soma dessas quantidades de calor será o valor estimativo do poder calorífico.

Importante:

No cálculo do poder calorífico inferior de combustíveis que contenham umidade e/ou água combinada, deve ser subtraída do valor encontrado, a quantidade de calor necessária para vaporizar a massa de água combinada e/ou a massa de umidade.

EXEMPLOS DE CÁLCULO

11q - Estimar o PCS e o PCI de uma mistura gasosa de composição molar acetileno (C_2H_2) 30%; metano (CH_4) 70%, sendo dados:

Calor de combustão para água resultante no estado líquido: acetileno 310 kcal/mol, metano 213 kcal/mol. Calor de condensação da água; 586 kcal/kg.

Em se tratando de mistura gasosa os valores do poder calorífico devem ser dados em kcal/m³ (CNTP).

Os calores de combustão foram fornecidos para água no estado líquido, o que permite o cálculo direto do PCS.

Base de Calculo: 1 m³ mistura CNTP (= 1000 L)

Como % Volumétrica = % Molar tem-se: C₂H₂ - 300 L e CH₄ - 700 L

Lembrando que o volume molar normal e 22,4 L podem-se calcular o número de mols de cada componente.

$$n_{C_2H_2} = \frac{300}{22,4} = 13,39 \text{ mol} \quad n_{CH_4} = \frac{700}{22,4} = 31,25 \text{ mol}$$

O calor liberado pela combustão de cada fração e obtido pelo produto do calor de combustão (em kcal/mol) pelo respectivo número de mols.

$$Q_{C_2H_2} = 310 \times 13,39 = 4.151 \text{ kcal}$$

$$Q_{CH_4} = 213 \times 31,25 = 6.656 \text{ kcal}$$

$$Q_{TOTAL} = 4.151 + 6.656 = 10.807 \text{ kcal}$$

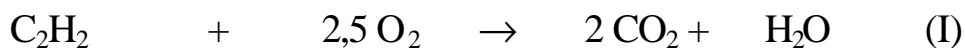
Como a base de calculo adotada foi 1 m³ de mistura a CNTP,
pode-se escrever PCS = 10.807 kcal/m³

Calculo do PCI

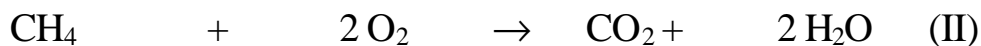
Para calculo do PCI, devemos subtrair do valor do PCS, a quantidade de calor relativa a condensação da água nos fumos:

$$q_{H_2O} = m_{H_2O \text{ fumos}} \cdot L$$

Cálculo da massa de água



$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol} \\ 13,39 \text{ mol} \end{array} \quad \begin{array}{l} 1 \text{ mol} \\ 13,39 \text{ mol} \end{array}$$



$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol} \\ 31,25 \text{ mol} \end{array} \quad \begin{array}{l} 2 \text{ mol} \\ 62,5 \text{ mol} \end{array}$$

A quantidade de matéria total de água nos fumos, e a soma das quantidades de matéria de água formadas nas reações I e II.

$$n_{H_2O} = 13,39 + 62,5 = 75,89 \text{ mol}$$

$$m_{H_2O} = 75,89 \times 18 = 1.366 \text{ g} = 1,366 \text{ kg}$$

$$q_{H_2O} = 1,366 \times 586 = 800 \text{ kcal}$$

Assim tem-se:

$$PCI = 10.807 - 800 = 10.007 \text{ kcal/m}^3$$

Tabela XXVI – Calores de combustão

COMPOSTO	FÓR MU LA	ESTADO FÍSICO	P.C a 25 °C e pressão constante			
			H ₂ O(liq) e CO ₂ (g)		H ₂ O(vap) e CO ₂ (g)	
			kcal/mol	cal/g	kcal/mol	cal/g
hidrogênio	H ₂	Gás	68,32	33,887	57,79	28,669
carbono (grafite)	C	Sol.	94,05	7,831	-	-
monóxido de carbono	CO	Gás	67,64	2,415	-	-
carbono(amorfo)	C	Sol.	96,70	8,083	-	-
enxofre	S	Sol.	72,00	2,250	-	-
hidrocarbonetos parafínicos						
metano	CH ₄	Gás	212,80	13,265	191,76	11,954
etano	C ₂ H ₆	Gás	372,82	12,399	341,26	11,350
propano	C ₃ H ₈	Gás	530,60	12,034	488,53	11,079
propano	C ₃ H ₈	Liq.	526,78	11,947	484,70	10,993
n-butano	C ₄ H ₁₀	Gás	687,98	11,837	635,38	10,932
n-butano	C ₄ H ₁₀	Liq.	682,84	11,749	630,25	10,844
n-pentano	C ₅ H ₁₂	Gás	845,16	11,715	782,04	10,840
n-pentano	C ₅ H ₁₂	Liq.	838,80	11,626	775,68	10,752
n-hexano	C ₆ H ₁₄	Gás	1.002,5	11,635	928,93	10,780
n-hexano	C ₆ H ₁₄	Liq.	995,01	11,547	921,37	10,692
alquil benzenos						
benzeno	C ₆ H ₆	Gás	789,08	10,102	757,52	9,698
benzeno	C ₆ H ₆	Liq.	780,98	9,998	749,42	9,594
tolueno	C ₇ H ₈	Gás	943,58	10,241	901,50	9,784
tolueno	C ₇ H ₈	Liq.	934,50	10,143	892,42	9,686
monoolefinas						
etileno (eteno)	C ₂ H ₄	Gás	337,23	12,022	316,20	11,272
propileno (propeno)	C ₃ H ₆	Gás	491,98	11,692	460,42	10,942
acetileno (etino)	C ₂ H ₂	Gás	310,62	11,930	300,10	11,526

XI . 15.4. 2 - Cálculo par formulas empíricas

A - formulas de Dulong

- Permite calcular o PCS e o PCI de carvões minerais, conhecendo-se a composição porcentual em massa dos mesmos.
- Os valores sac encontrados em kcal/kg

$$\text{PCS} = 81,4 (C) + 345 (H - 0/8) + 25 (S)$$

$$\text{PCI} = 81,4 (C) + 290 (H - 0/8) + 25 (S) - 6 (H_2O)$$

onde C, H, O, S são as porcentagens em massa dos respectivos componentes.

O termo (H₂O) é a soma das porcentagens em massa de água combinada e umidade existentes no combustível.

B - formulas de Dulong com coeficientes desenvolvidos

- Os valores sac obtidos em kcal/kg.

$$\text{PCS} = 8.070 (C) + 34.550 (H - 0/8) + 2.248 (S)$$

$$\text{PCI} = 8.070 (C) + 29.000 (H - 0/8) + 2.248 (S) - 600 (H_2O)$$

onde C, H, O, S são as frações em massa (%P/100) dos respectivos componentes do carvão.

O termo (H₂O) é a soma das frações em massa de água combinada e umidade no combustível.

EXEMPLO DE CALCULO

11t. Um carvão mineral apresenta a seguinte composição em 1000 g:

carbono	hidrogênio	oxigênio	enxofre	Umidade	Cinza
780	60	48	48	36	28

Estimar os valores do PCS e do PCI desse carvão pelas formulas de Dulong.

a) Pelas formulas que utilizam porcentagens em massa

$$PCS = 81,4 \times 78 + 345 (6 - 4,8/8) + 25 \times 4,8 = 8.332 \text{ kcal/kg}$$

$$PCI = 81,4 \times 78 + 290 (6 - 4,8/8) + 25 \times 4,8 - 6 (H_2O)$$

Calculo do termo (H₂O)

água combinada

$$n_{H_2O \text{ COMBINADA}} = n_{H_2 \text{ COMBINADO}} = 2 n_{O_2 \text{ combustível}}$$

em 1000 g de carvão tem-se:

$$n_{O_2 \text{ combustível}} = 48 / 32 = 1,5 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O \text{ combinado}} = 2 / 1,5 = 3,0 \text{ mol}$$

$$m_{H_2O \text{ combinado}} = 3 \times 18 = 54 \text{ mol}$$

$$m_{H_2O \text{ combustível}} = 36 \times 54 = 1944 \text{ mol}$$

$$(H_2O) = \frac{90}{1000} \times 100 = 9\%$$

$$PCI = 81,4 \times 78 + 290 (6 - 4,8 / 8) + 25 \times 4,8 - 6 \times 9 = 7981 \text{ Kcal/kg}$$

b) pelas formulas das frações em massa

$$PCS = 8070(0,78) + 34550(0,06-0,048/8) + 2248(0,048)$$