

TESE

814

# ESCOLA FEDERAL DE ENGENHARIA DE ITAJUBÁ

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



ANÁLISE EXERGÉTICA DE PROCESSOS DE COMBUSTÃO

MAURILO DE SOUSA TEIXEIRA

ORIENTADOR:

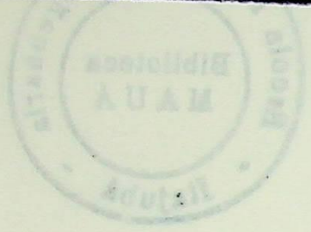
PROF. DR. LUIZ AUGUSTO HORTA NOGUEIRA

CO -ORIENTADOR:

PROF. MSc.TAPAN KUMAR SEN

ITAJUBÁ - MG  
1.995

CLASS. 536.46/043.2  
CUTT. T.266.0  
TOMBO 814



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANÁLISE EXPERIMENTAL DE PROCESSOS DE COMBUSTÃO

MARILIO DE SOUZA TEIXEIRA

ORIENTADOR

PROF. DR. LEIZ AUGUSTO HORTA NOGUEIRA

CO-ORIENTADOR

PROF. MSc. TAVAN KIMAR SEN

ITAJUBÁ - MG

1993



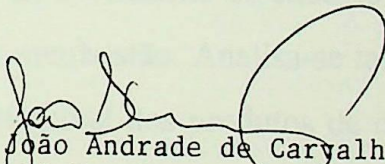
Ministério da Educação e do Desporto  
**ESCOLA FEDERAL DE ENGENHARIA DE ITAJUBÁ**  
Reconhecida Lei 3232 - 05/01/1917

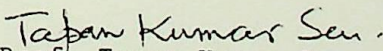
**A N E X O I**

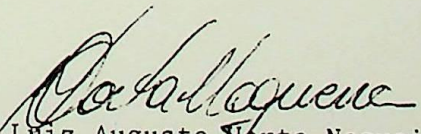
**PRONUNCIAMENTO DA BANCA EXAMINADORA**

A Banca Examinadora, abaixo assinada, nomeada por Portaria nº 266 de 29/09/95, considerando o resultado do Julgamento da Prova de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado intitulada: "**Análise Exergética de Processos de Combustão**" apresenta pronunciamento no sentido de que o Coordenador dos Cursos de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Escola Federal de Engenharia de Itajubá solicite ao DRA (Departamento de Registro Acadêmico) a expedição do título de Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica, na Área de Concentração de Conversão de Energia, satisfeitas as demais exigências regimentais, a **Maurilo Sousa Teixeira**.

Itajubá, 29 de setembro de 1995.

  
Prof. João Andrade de Carvalho Jr.  
1º Examinador - INPE

  
Prof. Tapan Kumar Sen  
2º Examinador - EFEI

  
Prof. Luiz Augusto Norta Nogueira  
3º Examinador - EFEI - Orientador

## RESUMO

Neste trabalho desenvolve-se a análise exergética dos processos de combustão, considerando a dissociação dos produtos. Esta análise permite determinar o efeito da irreversibilidade associada ao processo de combustão, sendo que a dissociação dos produtos a temperaturas superiores a 1.500 K representa a maior causa de perdas de exergia em fornos e caldeiras. Apresenta-se um método iterativo para a determinação da temperatura de chama adiabática considerando os efeitos da dissociação dos produtos de combustão, avaliando-se o efeito de variáveis de concepção e operação dos sistemas de combustão, tais como: temperatura de entrada do ar, coeficiente de excesso de ar, umidade relativa do ar e pressão de operação da câmara de combustão. Analisa-se também a transferência de calor e exergia durante o resfriamento reversível dos produtos de combustão, desde a temperatura de chama adiabática até a temperatura ambiente, sobretudo quando o processo de utilização do combustível está associado à geração de potência mecânica.

## ABSTRACT

This work presents an exergetic analysis of generic combustion processes, including the combustion products dissociation effects and allowing to access the thermodynamics irreversibility associated to the combustion reactions, since this phenomena at temperatures higher than 1.500 K constitutes an important cause of exergy destruction or thermodynamic availability losses in furnaces and boilers. An iterative method for determination of the adiabatic flame temperature and equilibrium composition is adopted, in order to estimate the effect of design parameters and operational variables on the performance of combustion systems, such as: air inlet temperature, air excess coefficient, air relative humidity and pressure of the combustion chamber. It is also analysed the heat and exergy transfer during the reversible cooling of the combustion products, from the adiabatic flame temperature to the environment temperature, valuable information mainly when the fuel utilization is related to power generation.

## CONTEÚDO

RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
CONTEÚDO	iv
SIMBOLOGIA	vii
MENSAGEM	x
DEDICATÓRIA E AGRADECIMENTO	xi
1.0 - INTRODUÇÃO	1
1.1-PROPOSTA DO TRABALHO	3
1.2-ESTRUTURA DO TRABALHO	3
2.0 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	5
2.1 - O PROCESSO DA COMBUSTÃO	6
2.2 - COMBUSTÃO ESTEQUIOMÉTRICA	9
2.3 - COMBUSTÃO COMPLETA COM EXCESSO DE AR	10
2.4 - O FENÔMENO DA DISSOCIAÇÃO	11
2.5 - FORMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO DOS PROCESSOS DE COMBUSTÃO	13
2.6 - DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM EQUILÍBRIO DOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO	15
3.0 - FUNDAMENTOS DA TERMODINÂMICA	23
3.1 - HISTÓRICO	23
3.2 - CONCEITOS DE TERMODINÂMICA CLÁSSICA	27
3.2.1 - CONCEITOS BÁSICOS	28
3.2.2 - PROCESSOS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS	31
3.3 - EQUAÇÕES DE ESTADO PARA MISTURA DE GASES	33

3.4 - ENTALPIA SENSÍVEL E ENTALPIA DE FORMAÇÃO	39
3.5 - CONCEITUAÇÃO DE EXERGIA	43
3.5.1 - DESIGUALDADE DE CLAUSIUS E ENTROPIA	43
3.5.2 - EXERGIA	45
4.0 - ANÁLISE TERMODINÂMICA APLICADA A PROCESSOS DE COMBUSTÃO	46
4.1 - ANÁLISE DA PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA PARA PROCESSOS DE COMBUSTÃO	46
4.2 - TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA	49
4.3 - VARIAÇÃO DA ENTROPIA PARA PROCESSOS DE COMBUSTÃO	51
4.4 - ANÁLISE EXERGÉTICA APLICADA A PROCESSOS DE COMBUSTÃO	53
5.0 - SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E RESULTADOS	56
5.1 - DESCRIÇÃO DO PROGRAMA TACCD	56
5.1.1 - BIBLIOTECA MATEMÁTICA NAG	57
5.2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM EQUILÍBRIO DOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO	58
5.3 - TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA	62
5.4 - ESTUDO PARAMÉTRICO DA TEMPERATURA ADIABÁTICA DE CHAMA	63
5.5 - ENERGIA E EXERGIA LIBERADAS PELOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO	66
5.6 - RELAÇÕES DE ENERGIA E EXERGIA LIBERADAS PELOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO	70
5.7- RELAÇÃO ENTRE A ENERGIA/ENERGIA TOTAL E EXERGIA/EXERGIA TOTAL COM DISSOCIAÇÃO PELA ENERGIA/ENERGIA TOTAL PELA EXERGIA/EXERGIA TOTAL SEM DISSOCIAÇÃO	74

SIMBOLOGIA

6.0 - CONCLUSÃO E COMENTÁRIOS 77

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 80

TACCD - temperatura de chama adiabática com dissociação

TBA - temperatura de entrada do ar na câmara de combustão

Caracteres Latinos

$k$  - constantes polinômiais para determinar as propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão

$C_p$  - capacidade térmica específica, calor específico (kJ/kg.K ou kJ/kmol.K)

$c_p$  - energia específica (kJ/kg ou kJ/kmol)

$\dot{Q}$  - potência total de motor das trocas  $\dot{Q}$  de combustão

$\dot{Q}_{\text{comb}}$  - potência térmica integrada, calor (kJ)

$q$  - entalpia específica (kJ/kg)

$q_{\text{comb}}$  - entalpia (kJ)

$M$  - massa molecular de cada espécie química dos produtos de combustão (g/mol)

$m$  - massa (kg)

$N$  - elemento químico nitrogenado

$O$  - elemento químico oxigênio

$P$  - pressão (bar)

$Q$  - quantidade de calor liberada por unidade de combustível (kJ)

$R$  - constante universal dos gases em base molar

$S$  - entropia (kJ/K)

$s$  - entropia específica (kJ/kg.K ou kJ/kmol.K)

$T$  - temperatura (K)

$U$  - energia interna (kJ)

$u$  - energia interna específica (kJ/kg ou kJ/kmol)

## SIMBOLOGIA

### Abreviaturas

- TACSD - temperatura de chama adiabática sem dissociação.  
TACCD - temperatura de chama adiabática com dissociação.  
TEA - temperatura de entrada do ar na câmara de combustão.

### Caracteres Latinos

- a - constantes polinomiais para determinar as propriedades termodinâmicas dos produtos de combustão.  
C - elemento químico carbono, calor específico (kJ/kg.K ou kJ/kmol.K).  
ex - exergia específica (kJ/kg ou kJ/kmol)  
F - número total de moles dos produtos de combustão.  
H - elemento químico hidrogênio, entalpia (kJ).  
h - entalpia específica (kJ/kg).  
I - irreversibilidade (kJ).  
M - massa molecular de cada espécie química dos produtos de combustão (kmol/kg)  
m - massa (kg).  
N - elemento químicos nitrogênio.  
O - elemento químico oxigênio.  
P - pressão (bar).  
Q - quantidade de calor liberada pelos produtos de combustão (kJ).  
R - constante universal dos gases em base molar.  
S - entropia (kJ/K).  
s - entropia específica (kJ/kg.K ou kJ/kmol.K).  
T - temperatura (K).  
U - energia interna (kJ).  
u - energia interna específica (kJ/kg ou kJ/kmol).

V - volume ( $m^3$ ).

W - trabalho produzido no processo de combustão (kJ).

### Caracteres Gregos

$\epsilon$  - tolerância.

$\phi$  - umidade relativa.

$\gamma$  - número de moles de água contida no ar atmosférico.

$\lambda$  - coeficiente de excesso de ar.

$\mu$  - fração molar de cada espécie química dos produtos de combustão.

$\omega$  - umidade específica.

### Subscritos

$f_i$  - formação da espécie química i.

ger - gerada.

INT.REV. - internamente reversível.

i - índice que representa cada espécie química dos produtos de combustão.

L - liberado(a)

P - parcial, produto, pressão constante.

R - reagente.

S - saturação.

u - índice de conversão da constante universal dos gases de base mássica para base molar.

x, y, z, k - número de átomos de cada espécie química do combustível.

### Sobrescritos

(1) - estimativa inicial.

(2) - segunda estimativa.

\* - solução

- o - estado de referência.
- - propriedade termodinâmica em base molar.

## MENSAGEM

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a infinidade da beleza do mundo do espírito, para não perder a oportunidade para fazer o bem, e para aprender a amar a humanidade com o coração.”

ALBERT EINSTEIN

DEDICATÓRIA

**MENSAGEM**

“Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.”

**ALBERT EINSTEIN**

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus irmãos Paulo Roberto de Sousa Teixeira e Luis Carlos de Sousa Teixeira (“In Memoriam”).

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos, pelo carinho e amizade que os mesmos transmitiram-me durante a minha educação.

Aos professores Rolando Nonato Oliveira Lima e Luiz Augusto Horta Nogueira, pela amizade e credibilidade depositadas em mim durante a minha formação profissional.

Ao meu amigo Dênio Lemos Panissi e ao Prof. Dr. Marco Antônio Rosa Nascimento, pelo auxílio no aprendizado de Softwares Computacionais.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico, pelo incentivo financeiro.

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Os fornos e caldeiras (geradores de vapor) são equipamentos usualmente utilizados nas instalações industriais, apresentando diversas concepções construtivas e capacidades, de acordo com a finalidade e demanda de energia impostas pelo processo. Os geradores de vapor estão também presentes na maioria das centrais termelétricas no mundo atual.

Nestes equipamentos, a partir da queima de uma ampla gama de combustíveis, a energia térmica é produzida, sendo posteriormente transferida a um fluido em aquecimento ou à carga a ser processada pelo forno. Particularmente, nas caldeiras que produzem vapor para a geração de potência elétrica ou mecânica, seja em centrais industriais de cogeração ou do serviço público, o nível de temperatura do fluido de trabalho empregado como fonte de energia determina de modo significativo o desempenho global do sistema.

Sendo assim, no propósito de melhor conhecer os processos de geração e conversão de energia em equipamentos térmicos, objetivando sua correta concepção e operação, é importante determinar como se desenvolve a transferência de trabalho útil ao longo do processo de transferência de calor. A determinação precisa do trabalho útil realizado pelo combustível necessita por sua vez do estudo do equilíbrio químico dos produtos de combustão, bem como do equilíbrio termodinâmico dos mesmos.

Como se mostra na Figura 1.1, o calor dos gases de combustão é transferido para a água de uma caldeira em diversos componentes, tais como o economizador, a parede d'água e o superaquecedor (Donatelli, 1990). No caso de forno industrial, a Figura 1.2 ilustra a distribuição de temperatura ao longo da fornalha, desde a temperatura de chama adiabática dos produtos de combustão até a temperatura de exaustão de tais produtos na chaminé.

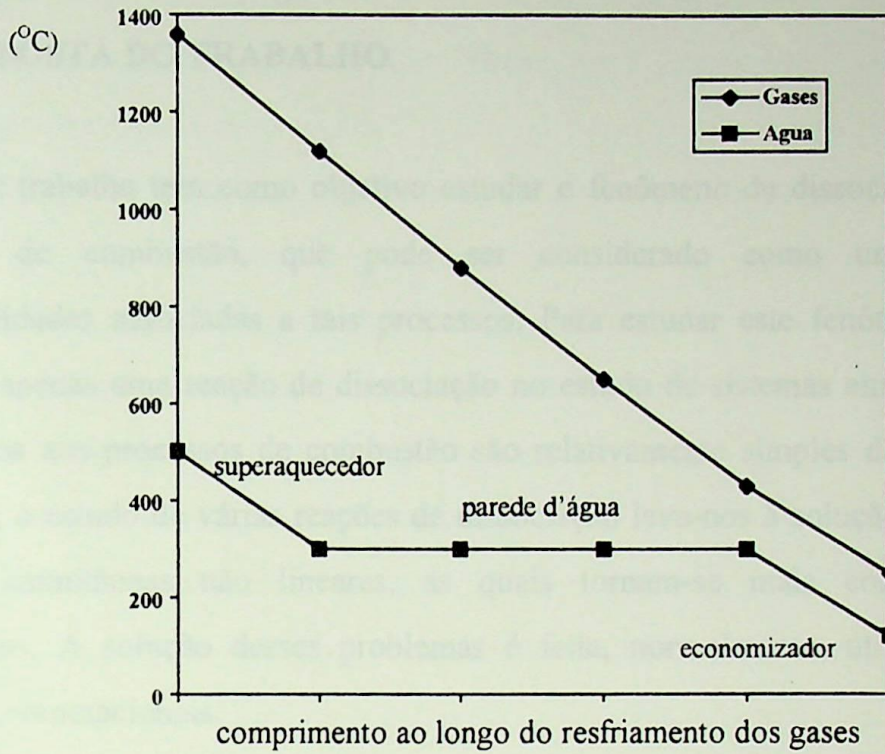


Figura 1.1 - Variação da temperatura dos gases em uma caldeira de grande porte

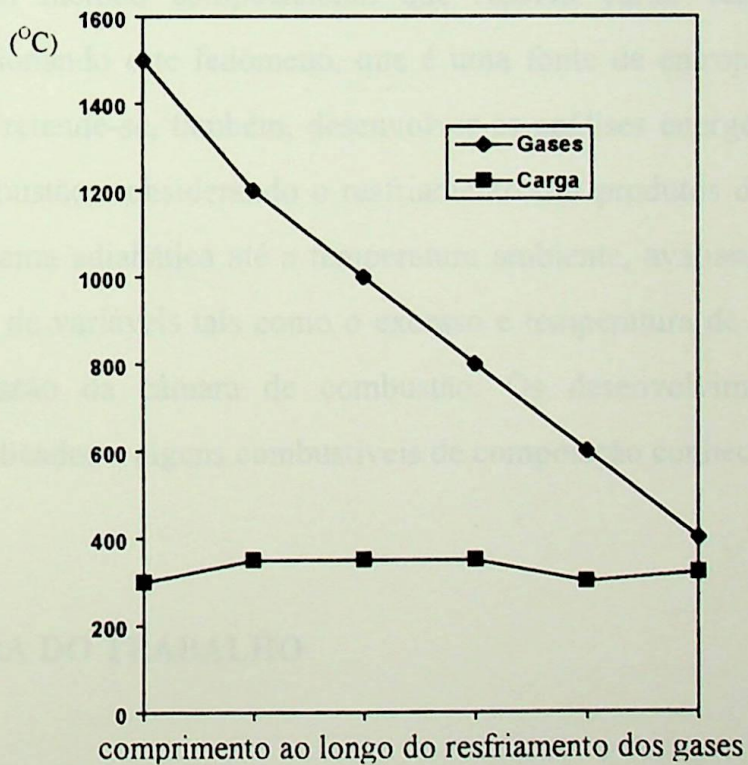


Figura 1.2 - Variação da temperatura dos gases em um forno

## 1.1 - PROPOSTA DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivo estudar o fenômeno de dissociação associado aos processos de combustão, que pode ser considerado como uma das principais irreversibilidades associadas a tais processos. Para estudar este fenômeno, métodos que envolvem apenas uma reação de dissociação no estudo de sistemas em equilíbrio químico relacionados aos processos de combustão são relativamente simples de serem resolvidos. Entretanto, o estudo de várias reações de dissociação leva-nos à solução de um sistema de equações simultâneas não lineares, as quais tornam-se mais complexas de serem solucionadas. A solução desses problemas é feita, normalmente, utilizando-se métodos iterativos computacionais.

Sendo assim, pretende-se determinar a composição química em equilíbrio dos produtos de combustão a qualquer temperatura abaixo da temperatura de chama adiabática, desenvolvendo um método computacional que resolva várias reações de dissociação simultâneas, relacionando este fenômeno, que é uma fonte de entropia, à Segunda Lei da Termodinâmica. Pretende-se, também, desenvolver as análises energética e exergética dos processos de combustão, considerando o resfriamento dos produtos de combustão desde a temperatura de chama adiabática até a temperatura ambiente, avaliando para combustíveis genéricos o efeito de variáveis tais como o excesso e temperatura de alimentação do ar de combustão e pressão da câmara de combustão. Os desenvolvimentos metodológicos efetuados serão aplicados a alguns combustíveis de composição conhecida.

## 1.2 - ESTRUTURA DO TRABALHO

No presente capítulo apresenta-se uma breve introdução da importância do estudo da geração de energia térmica e trabalho útil, onde se tem como fonte de energia a queima de um combustível, como ocorre nos processos industriais.

No Capítulo 2, estuda-se a composição química em equilíbrio dos produtos de combustão, desde a combustão estequiométrica até a combustão real, onde se consideram uma série de reações de dissociação.

No Capítulo 3, faz-se uma revisão dos fundamentos da Termodinâmica, relacionando histórico, conceitos e equações básicas, para que se possa desenvolver a análise termodinâmica aplicada aos processos de combustão.

No capítulo seguinte se desenvolve a Análise Termodinâmica aplicada a processos de combustão, tanto do ponto de vista de Primeira Lei quanto do ponto de vista de Segunda Lei. Apresenta-se também um método iterativo para o cálculo da temperatura de chama adiabática considerando o efeito da dissociação dos produtos de combustão.

No capítulo 5, apresenta-se a simulação computacional utilizada para determinar a temperatura de chama adiabática, a composição química, a energia e a exergia dos produtos de combustão sob diversas temperaturas, de acordo com os conceitos dos capítulos anteriores. São apresentados ainda os resultados obtidos através desta simulação, considerando uma série de variáveis que podem influenciar o processo de combustão na queima de combustíveis, bem como as quantidades de energia e exergia liberadas pelos produtos de combustão, durante seu resfriamento. Também neste capítulo se estabelecem relações entre estas grandezas., considerando ou não a dissociação.

Finalmente, apresentam-se algumas conclusões relacionadas a este estudo, procurando relacionar alguns comentários que possam contribuir para estudos futuros.

## CAPÍTULO 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Neste capítulo se desenvolve um estudo do equilíbrio químico dos produtos de combustão formados na queima de um combustível genérico com fórmula molecular equivalente do tipo  $C_xH_yO_zN_k$ . Produtos de combustão deste tipo, compostos basicamente por átomos de C, H, O e N são encontrados nos combustíveis de uma ampla gama de casos, desde motores de combustão interna à caldeiras e foquetes.

Existem duas razões básicas para se desenvolverem os cálculos do equilíbrio químico dos produtos de combustão. Primeiro, a pressão e temperatura nos gases que resultam de reações de combustão dependem, dentre outros fatores, da composição dos gases produzidos, que por sua vez dependem da pressão e temperatura. Por outro lado, o trabalho que pode ser produzido em sistemas que empregam combustíveis depende da temperatura e pressão máximas atingidas. Deste modo, a estimativa do trabalho potencialmente disponível associado a um dado combustível pode ser mais apurada quando a hipótese de combustão completa for substituída pela hipótese de equilíbrio químico estabelecido, pois na realidade a temperatura máxima e a composição efetiva dos produtos de combustão podem diferir significativamente daquelas dadas pelos modelos mais simples..

A outra razão para se desenvolver tais cálculos está no propósito de examinar a natureza química da mistura produzida. Os componentes das emissões gasosas liberadas por equipamentos industriais que queimam combustíveis desta natureza tem atraído considerável atenção nos últimos anos devido às propriedades indesejáveis do monóxido de carbono(CO) e do óxido nítrico(NO). Os volumes destes gases produzidos na queima destes combustíveis depende da condição de operação dos equipamentos, especialmente sua temperatura e coeficiente de excesso de ar. Entretanto, os cálculos da composição dos produtos de combustão podem ser apenas uma estimativa, pois em situações reais o equilíbrio químico pode não ser alcançado de fato, devido à cinética das reações, ou seja, a taxa de reações no tempo. Sobre estas condições, que não são raras especialmente com

óxido nítrico (NO), cálculos da composição da mistura produzida são consideravelmente acrescidos em complexidade, e os resultados mais difíceis de serem interpretados, devido ao conhecimento limitado sobre o comportamento preciso das reações dos gases em circunstâncias que são geralmente inacessíveis aos instrumentos de medição.

## 2.1 - O PROCESSO DA COMBUSTÃO

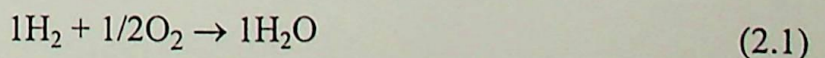
Quando uma reação química ocorre, as ligações intramoleculares dos reagentes são rompidas e os átomos e elétrons são reordenados, formando os produtos. Nas reações de combustão, a oxidação rápida dos elementos oxidáveis de um combustível liberam energia, enquanto os produtos da combustão são formados. Os principais elementos combustíveis, isto é, aqueles que reagem com o oxigênio, são o carbono e o hidrogênio. Considera-se um combustível completamente queimado quando todo o carbono presente no mesmo transforma-se em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e todo hidrogênio em água (H<sub>2</sub>O). Assim, pode-se representar o processo por:

REAGENTES ⇒ PRODUTOS

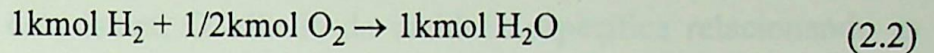
COMBUSTÍVEL + OXIDANTE ⇒ PRODUTOS DE COMBUSTÃO

Nas reações químicas a massa se conserva ou seja, a massa dos reagentes é igual a massa dos produtos. A massa total de cada elemento químico deve ser a mesma em ambos os lados da equação, embora os elementos se apresentem em compostos químicos diferentes nos reagentes e produtos. Da mesma forma, o número de moles dos produtos pode diferir do número de moles dos reagentes.

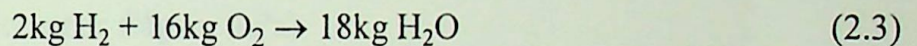
Considere-se, como um exemplo elementar, o processo da combustão completa do hidrogênio com o oxigênio:



Neste caso os reagentes são o hidrogênio e o oxigênio. O hidrogênio corresponde ao combustível e o oxigênio ao oxidante. Água é o único produto da reação. Os coeficientes numéricos na equação, que precedem os símbolos químicos para resultar em quantidades iguais de cada elemento químico em ambos os lados da equação, são chamados de coeficientes estequiométricos. Tomando-se a equação acima em base molar tem-se:



Note-se que o número total de moles dos reagentes (1,5 kmoles) não é igual ao número total de moles dos produtos ( 1 kmol). Entretanto, devido a conservação da massa, a massa total dos reagentes é igual a massa total dos produtos. Desde que 1kmol de hidrogênio (H<sub>2</sub>) corresponde a 2kg, 1/2 kmol de oxigênio (O<sub>2</sub>) a 16kg e 1kmol de água (H<sub>2</sub>O) a 18kg, tem-se, como esperado:



O elemento químico oxigênio é requerido em toda reação de combustão, e na maioria das aplicações em sistemas reais de combustão, o oxigênio necessário é obtido através do ar. A composição de uma amostra típica de ar ambiente é dada pela seguinte tabela (Haberman and John, 1989):

**Tabela 2.1 - Composição do ar atmosférico**

Componentes	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Fração molar	0.7788	0.2071	0.00029	0.01381

Para os cálculos dos processos de combustão, considera-se o ar como composto de 79% de nitrogênio (N<sub>2</sub>) e 21% de oxigênio (O<sub>2</sub>) em base molar. Sendo assim, como a

relação molar do nitrogênio para o oxigênio é  $0.79/0.21 = 3.76$ , tem-se que para cada 1 kmol de oxigênio requerido, 3.76 kmoles de nitrogênio também participarão da reação.

Como sabido, o ar atmosférico apresenta quantidades variáveis de água em sua composição e, portanto, quando uma mistura de ar úmido estiver envolvida no processo de combustão, o vapor d'água deverá ser considerado na equação da combustão. A umidade absoluta ou conteúdo de umidade é a razão entre a massa de vapor d'água pela massa de ar seco em um dado volume de mistura. O cálculo da umidade específica relacionando as pressões de vapor d'água com a pressão barométrica é dado pela seguinte equação:

$$\omega = 0.622 \left( \frac{P_S}{P - P_S} \right) \quad (2.4)$$

onde:

$\omega$  = umidade absoluta, (kg água/kg ar seco)

$P$  = pressão barométrica, (kPa)

$P_S$  = pressão parcial do vapor d'água, (kPa)

A umidade relativa é a razão entre a pressão parcial do vapor d'água existente no ar e a pressão de saturação do vapor d'água na temperatura do ar, dada pela seguinte equação:

$$\phi = \frac{P_S}{P_G} \quad (2.5)$$

onde:

$\phi$  = umidade relativa do ar, (-)

$P_G$  = pressão de saturação a temperatura da mistura, (kPa).

Em princípio, para maior simplicidade, assume-se que o nitrogênio não reage quimicamente, estando na mesma temperatura dos outros produtos. Entretanto, se os

produtos estiverem a uma temperatura suficientemente alta, o nitrogênio passa a formar compostos tais como o óxido nítrico e o dióxido de nitrogênio, que são altamente poluentes. Ainda assim, seus teores são suficientemente baixos para não alterar significativamente os balanços estequiométricos e a relação ar/combustível.

A relação ar/combustível é simplesmente a relação entre as massas de ar e de combustível numa reação de combustão. Pode ser expressa em base molar ou em base mássica, mas os valores se diferem.

$$AC = \frac{m_a}{m_c} \quad (2.6)$$

onde:

$AC$  = relação ar/combustível, mássica ou molar, (-)

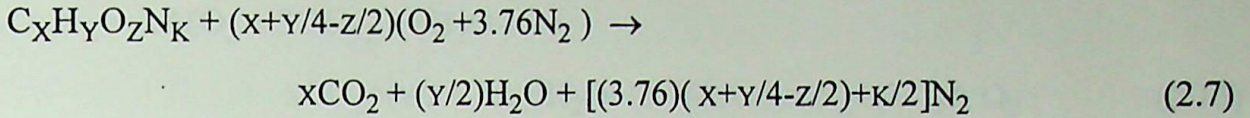
$m_a$  = massa de ar, (kg ou kmol)

$m_c$  = massa de combustível, (kg ou kmol)

A quantidade mínima de ar que fornece o oxigênio suficiente para a combustão completa de todos os elementos oxidáveis do combustível é chamada de quantidade teórica ou estequiométrica de ar. Nesta hipótese de combustão completa, os produtos da combustão consistem apenas de dióxido de carbono, água e nitrogênio acompanhado pelo oxigênio contido no ar.

## 2.2 - COMBUSTÃO ESTEQUIOMÉTRICA

A combustão em condições estequiométricas é definida de forma que os únicos produtos de combustão formados são o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e a água ( $H_2O$ ), considerando-se geralmente o ar seco como comburente. Esta reação pode então ser representada pela seguinte equação genérica:



onde:

$x, y, z, k$  = coeficientes que expressam a relação entre os números de átomos dos componentes do combustível.

Como em todas as reações químicas os átomos são conservados, fazendo-se um balanço atômico de cada elemento desta reação, pode-se escrever:

$$C \rightarrow v_1 = x \quad (2.8)$$

$$H \rightarrow v_2 = y/2 \quad (2.9)$$

$$O \rightarrow 2v_1 + v_2 = z + 2(x+y/4-z/2) \quad (2.10)$$

$$N \rightarrow v_3 = k/2 + 3.76(x+y/4-z/2) \quad (2.11)$$

Da solução destas quatro equações resultam as expressões para os coeficientes estequiométricos respectivamente do  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $N_2$ , únicos produtos de uma reação de combustão completa e estequiométrica balanceada:

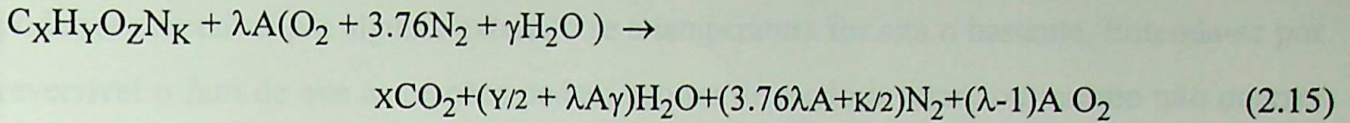
$$v_1 = x \quad (2.12)$$

$$v_2 = y/2 \quad (2.13)$$

$$v_3 = k/2 + 3.76(x + y/4 - z/2) \quad (2.14)$$

### 2.3 - COMBUSTÃO COMPLETA COM EXCESSO DE AR

Nos processos de combustão reais deve-se fornecer um coeficiente de excesso de ar para assegurar a queima completa do combustível. A equação genérica desta reação considerando a umidade relativa do ar será:



onde A é definido como:

$$A = x + Y/4 - Z/2 \quad (2.16)$$

Da mesma forma, fazendo um balanço atômico de cada elemento desta equação tem-se:

$$C \rightarrow v_1 = x \quad (2.17)$$

$$H \rightarrow v_2 = Y/2 + 2\lambda A \gamma \quad (2.18)$$

$$O \rightarrow 2v_1 + v_2 + v_4 = z + 2\lambda A + \gamma/2 \quad (2.19)$$

$$N \rightarrow v_3 = K/2 + 3.76A \quad (2.20)$$

Da solução destas quatro equações resultam as expressões a seguir, que fornecem os coeficientes molares para os produtos da reação completa e estequiometricamente balanceada, como se mostra a seguir:

$$v_1 = x \quad (2.21)$$

$$v_2 = Y/2 + 2\lambda A \gamma \quad (2.22)$$

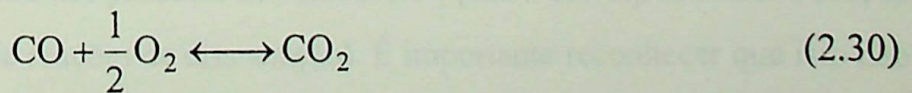
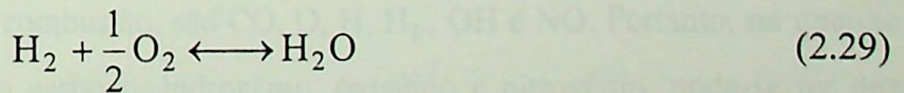
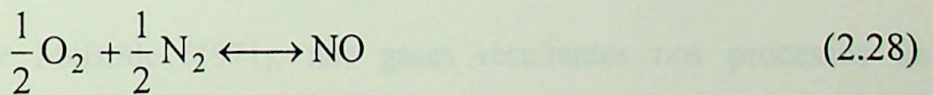
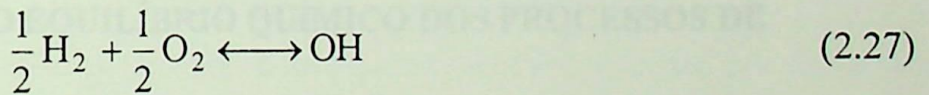
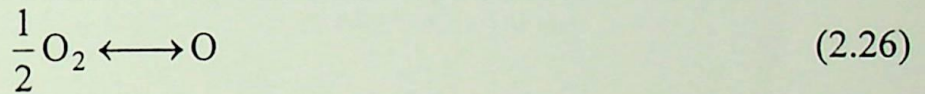
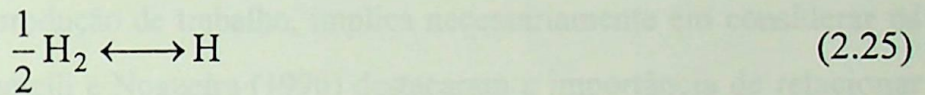
$$v_3 = K/2 + 3.76A \quad (2.23)$$

$$v_4 = z + 2\lambda A(1 - \gamma) + \gamma/2 - 2x - Y/2 \quad (2.24)$$

## 2.4 - O FENÔMENO DA DISSOCIAÇÃO

Sabe-se que durante a combustão adiabática a temperatura máxima alcançada é menor que a esperada em uma base de cálculo elementar, simplesmente estequiométrica. Uma importante razão para que isto aconteça é que o processo de combustão, exotérmico,

pode ser reversível em alguma extensão se a temperatura for alta o bastante. Entenda-se por reversível o fato de que as reações podem ocorrer de modo inverso, ou mesmo não ocorrer de modo completo, terminando nos compostos intermediários. Assim, se a temperatura for suficientemente elevada, os produtos de combustão tendem a dissociar-se, através de reações químicas reversíveis, permitindo o surgimento de novos compostos no processo de combustão. Nos processos reais as reações ocorrem em ambas as direções simultaneamente e o equilíbrio químico é alcançado quando, para todos os compostos, a taxa de produção das moléculas resultantes da dissociação dos produtos for igual a taxa de produção destas mesmas moléculas na reação dos reagentes. Este fenômeno é conhecido como dissociação. As principais reações de dissociação que podem ocorrer na combustão de um combustível de forma elementar  $C_XH_YO_ZN_K$  são:



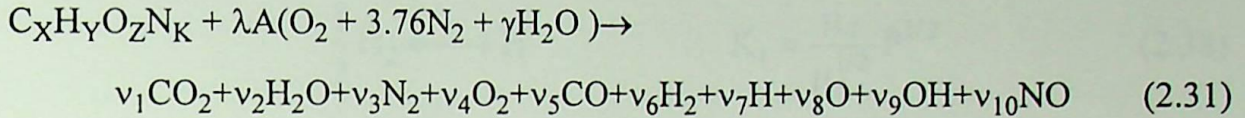
Estas reações ocorrem simultaneamente em um mesmo processo de combustão. As proporções dos constituintes ajustam-se por si mesmas, naturalmente, para satisfazer as

condições de equilíbrio e seus valores finais vão depender da pressão e da temperatura em cada caso. A presença de elementos combustíveis nos produtos de combustão, tais como CO, H<sub>2</sub>, e H, significa que existe nestes gases um excedente de energia ainda capaz de ser liberado mediante reações de combustão, indicando que a temperatura máxima que pode ser alcançada será inferior àquela esperada em uma reação de combustão completa. A medida que a combustão acontece, com a produção e transferência de calor, o nível de temperatura dos gases se reduz, a quantidade de produtos dissociados diminui e a combustão segue até o final. De um modo geral, pode-se afirmar que a dissociação é relevante para temperaturas maiores que 1500 K (Gordon e McBride, 1971), temperatura facilmente alcançada pelos sistemas reais de combustão que empregam combustíveis líquidos e gasosos. Nestes casos, estudar com acuidade o limite de temperatura atingido em processos de combustão, visando determinar o potencial de produção de trabalho, implica necessariamente em considerar os efeitos da dissociação. Donatelli e Nogueira (1990) destacaram a importância de relacionar o fenômeno da dissociação na análise estequiométrica dos processos de combustão.

## 2.5 - FORMULAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO DOS PROCESSOS DE COMBUSTÃO

Segundo Gordon e McBride (1971), nos gases resultantes nos processos de combustão industriais, as únicas espécies químicas significativamente presentes e devidas à dissociação dos produtos de combustão, são CO, O, H, H<sub>2</sub>, OH e NO. Portanto, na queima de um combustível contendo carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, pode-se ter dez espécies distintas e de interesse nos produtos de combustão (quatro correspondentes à reação completa e seis resultantes de reações de dissociação). É importante reconhecer que isto não foi determinado aleatoriamente, mas pode ser demonstrado através de cálculos, utilizando um maior ou menor número de espécies dissociáveis e evidenciando que apenas as espécies citadas acima são relevantes. Sendo assim, a equação genérica para os processos de

combustão de combustíveis com formulação  $C_XH_YO_ZN_K$  e incluindo a dissociação, é dada por:



Da mesma forma, fazendo-se um balanço do número de moles para cada elemento desta equação e buscando determinar a fração molar de cada composto,  $\mu_i$ , tem-se as expressões a seguir:

$$C \rightarrow x = (v_1 + v_5)F \quad (2.32)$$

$$H \rightarrow y + 2\lambda A\gamma = (2v_2 + 2v_6 + v_7 + v_9)F \quad (2.33)$$

$$O \rightarrow z + 2\lambda A + \lambda\gamma A = (2v_1 + v_2 + 2v_4 + v_5 + v_8 + v_9 + v_{10})F \quad (2.34)$$

$$N \rightarrow k/2 + 3.76\lambda A = (v_3 + v_{10}/2)F \quad (2.35)$$

onde  $F$  é o número total de moles, sendo dado pela expressão a seguir:

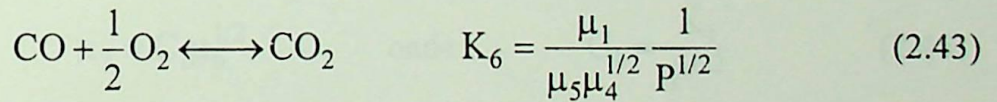
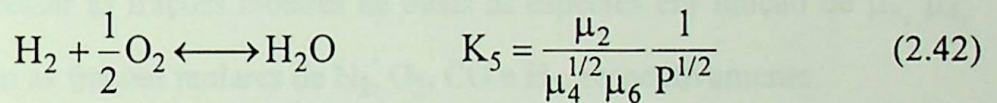
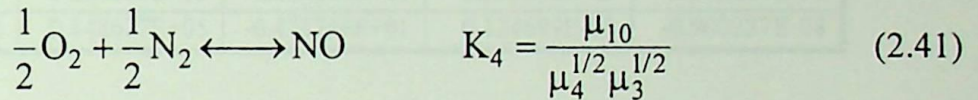
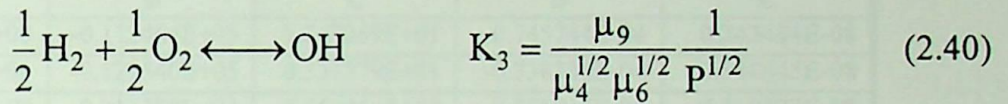
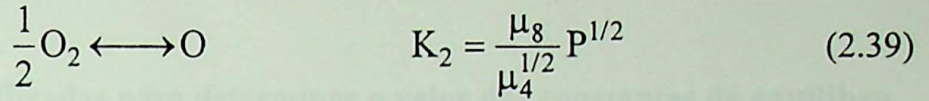
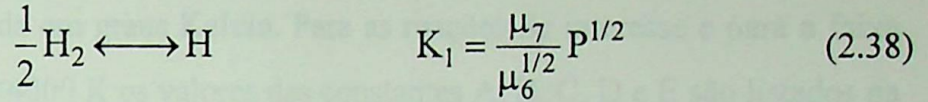
$$F = \sum_{i=1}^{10} v_i \quad (2.36)$$

Como a soma de todas as frações molares corresponde à unidade, por definição, pode-se escrever:

$$\sum_{i=1}^{10} \mu_i - 1 = 0 \quad (2.37)$$

Define-se como constante de equilíbrio de uma reação química à razão  $K$ , em base molar, da multiplicação das concentrações de seus produtos sobre a multiplicação das concentrações dos reagentes, respectivamente elevadas a potências correspondentes a seus coeficientes molares. Estas constantes estão tabeladas como função da temperatura ou podem ser obtidas como relações polinomiais também em função da temperatura, para as diferentes reações de interesse (JANAF, 1985). Assim, introduzindo as seis constantes de equilíbrio, produzir-se-ão 11 equações adicionais para 10 frações molares  $\mu_i$  incógnitas e o número total de moles  $F$ . Conforme estabelecido anteriormente, as reações de dissociação

significativas para a combustão dos combustíveis considerados no presente trabalho, com suas respectivas constantes de equilíbrio químico são:



## 2.6 - DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM EQUILÍBRIO DOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO

Nesta seção apresenta-se um método desenvolvido por Olikara e Borman (1975) para estabelecer a composição química em equilíbrio dos produtos de combustão considerando as espécies químicas mencionadas anteriormente. A expressão utilizada por estes autores para determinar a constante de equilíbrio em função da temperatura é do tipo:

$$\text{LOG } K_p = A \text{Ln}(T/1000) + B/T + C + DT + ET^2 \quad (2.44)$$

onde a temperatura (T) é dada em graus Kelvin. Para as reações de interesse e para a faixa de temperatura entre  $600 < T < 4000$  K os valores das constantes A, B, C, D e E são listados na tabela abaixo.

**Tabela 2.2 - Constantes utilizadas para determinar o valor das constantes de equilíbrio referente a cada reação de dissociação listadas anteriormente.**

REAÇÃO	A	B	C	D	E
K <sub>1</sub>	0.432168E+00	-0.112464E+05	0.267269E+01	-0.745744E-04	0.242484E-08
K <sub>2</sub>	0.310805E+00	-0.129540E+05	0.321779E+01	-0.738336E-04	0.344645E-08
K <sub>3</sub>	-0.141784E+00	-0.213308E+04	0.853461E+00	0.355015E-04	-0.310227E-08
K <sub>4</sub>	0.150879E-01	-0.470959E+04	0.646096E+00	0.272805E-05	-0.154444E-08
K <sub>5</sub>	-0.752364E+00	0.124210E+05	-0.260286E+01	0.259556E-03	-0.162687E-07
K <sub>6</sub>	-0.415302E-02	0.148627E+05	-0.475746E+01	0.124699E-03	-0.900227E-08

As expressões utilizadas para determinar as constantes de equilíbrio podem ser recombinadas para expressar as frações molares de todas as espécies em função de  $\mu_3$ ,  $\mu_4$ ,  $\mu_5$  e  $\mu_6$ , que representam as frações molares de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>, respectivamente.

$$\mu_7 = C_1 \mu_6^{1/2} \quad \text{onde} \quad C_1 = \frac{K_1}{P^{1/2}} \quad (2.45)$$

$$\mu_8 = C_2 \mu_4^{1/2} \quad \text{onde} \quad C_2 = \frac{K_2}{P^{1/2}} \quad (2.46)$$

$$\mu_9 = C_3 \mu_4^{1/2} \mu_6^{1/2} \quad \text{onde} \quad C_3 = K_3 \quad (2.47)$$

$$\mu_{10} = C_4 \mu_4^{1/2} \mu_3^{1/2} \quad \text{onde} \quad C_4 = K_4 \quad (2.48)$$

$$\mu_2 = C_5 \mu_4^{1/2} \mu_6 \quad \text{onde} \quad C_5 = K_5 P^{1/2} \quad (2.49)$$

$$\mu_1 = C_6 \mu_4^{1/2} \mu_5 \quad \text{onde} \quad C_6 = K_6 P^{1/2} \quad (2.50)$$

O número de moles pode ser eliminado dividindo a equação (2.33) pela equação (2.32), obtendo-se então:

$$2\mu_2 + 2\mu_6 + \mu_7 + \mu_9 - \left[ \frac{(y + 2\lambda A \gamma)}{x} (\mu_1 + \mu_5) \right] = 0 \quad (2.51)$$

Da mesma forma, pode-se dividir as equações (2.34) e (2.35) para obter:

$$2\mu_1 + \mu_2 + 2\mu_4 + \mu_5 + \mu_8 + \mu_9 + \mu_{10} - \left( \frac{\mu_1 + \mu_5}{x} \right) [Z + \lambda A (2 + \gamma)] = 0 \quad (2.52)$$

$$\left[ \mu_3 + (\mu_{10} / 2) \right] - \frac{x(\mu_1 + \mu_5)}{k/2 + 3.76\lambda A} = 0 \quad (2.53)$$

Definindo as relações:

$$d_1 = \frac{y}{x} \quad (2.54)$$

$$d_2 = \frac{z + 2\lambda A}{x} \quad (2.55)$$

$$d_3 = \frac{k/2 + 3.76\lambda A}{x/2} \quad (2.56)$$

substituindo as equações (2.45) até (2.50) nas equações (2.51) até (2.53) e na (2.37) obtem-se 4 equações em 4 incógnitas  $\mu_3$ ,  $\mu_4$ ,  $\mu_5$  e  $\mu_6$ . As equações resultantes são não lineares e melhor resolvidas pela iteração de Newton-Raphson.

As quatro equações (2.37) e (2.51) até (2.53) podem ser escritas como:

$$f_j(\mu_3, \mu_4, \mu_5, \mu_6) = 0 \quad j = 1, 2, 3, 4 \quad (2.57)$$

Uma solução aproximada pode ser obtida usando como estimativa inicial as frações molares considerando a hipótese sem dissociação. Denotando este vetor como a primeira aproximação tem-se:

$$\left[ \mu_3^{(1)}, \mu_4^{(1)}, \mu_5^{(1)}, \mu_6^{(1)} \right] \quad (2.58)$$

que está razoavelmente próxima do vetor solução:

$$\left( \mu_3^*, \mu_4^*, \mu_5^*, \mu_6^* \right) \quad (2.59)$$

As funções no lado esquerdo da equação (2.57) podem ser expandidas numa série de Taylor sobre o vetor conhecido.

$$\Delta\mu_i = \mu_i^* - \mu_i^{(1)} \quad (2.60)$$

Então, desprezando derivadas de segunda ordem e maiores, obtém-se 4 equações que produzem aproximações para  $\Delta\mu_i$ ,  $i = 3,4,5,6$ .

$$f_j + \frac{\partial f_j}{\partial \mu_3} \Delta\mu_3 + \frac{\partial f_j}{\partial \mu_4} \Delta\mu_4 + \frac{\partial f_j}{\partial \mu_5} \Delta\mu_5 + \frac{\partial f_j}{\partial \mu_6} \Delta\mu_6 \approx 0 \quad j = 1,2,3,4 \quad (2.61)$$

Este conjunto de equações lineares pode ser resolvido para  $\Delta\mu_i$ ;  $i = 3,4,5,6$  usando uma subrotina de álgebra matricial aplicando a eliminação de Gauss. A segunda aproximação é então:

$$\mu_i^{(2)} = \mu_i^{(1)} + \Delta\mu_i \quad i = 3,4,5,6 \quad (2.62)$$

Usando esta segunda aproximação como uma nova estimativa, o procedimento é repetido novamente até que as variações  $f_j$  sejam pequenas o bastante para satisfazer o critério de precisão;

$$|\Delta\mu_i| \leq \varepsilon \ll 1 \quad (2.63)$$

onde  $\varepsilon$  é alguma tolerância especificada. Uma variação relativa não foi usada neste caso porque alguns dos  $\mu_i$  podem ser menores do que a incerteza devido a raiz. Logo, não se pode assegurar que  $|\Delta\mu_i| \ll \mu_i^{(2)}$  para todas as espécies.

Por conveniência, definem-se as derivadas parciais seguintes:

$$D_{ij} = \frac{\partial\mu_i}{\partial\mu_j} \quad \begin{array}{l} i = 1,2,7,8,9,10 \\ j = 3,4,5,6 \end{array} \quad (2.64)$$

$$D_{jj} = \frac{\partial\mu_j}{\partial\mu_j} = 1 \quad (2.65)$$

Das equações (2.45) até (2.50) obtem-se as derivadas não nulas seguintes:

$$D_{76} = \frac{1}{2} \frac{C_1}{\mu_6^{1/2}}$$

$$D_{103} = \frac{1}{2} \frac{C_4 \mu_4^{1/2}}{\mu_3^{1/2}}$$

$$D_{84} = \frac{1}{2} \frac{C_1}{\mu_4^{1/2}}$$

$$D_{26} = C_5 \mu_4^{1/2}$$

$$D_{94} = \frac{1}{2} \frac{C_3 \mu_6^{1/2}}{\mu_4^{1/2}}$$

$$D_{24} = \frac{1}{2} \frac{C_5 \mu_6}{\mu_4^{1/2}}$$

$$D_{96} = \frac{1}{2} \frac{C_3 \mu_4^{1/2}}{\mu_6^{1/2}}$$

$$D_{14} = \frac{1}{2} \frac{C_6 \mu_5}{\mu_4^{1/2}}$$

$$D_{104} = \frac{1}{2} \frac{C_4 \mu_3^{1/2}}{\mu_4^{1/2}}$$

$$D_{15} = C_6 \mu_4^{1/2}$$

Escrevendo a equação (2.61) em notação matricial como  $[A][Z]-[B]=0$  os elementos matriciais tornam-se então:

$$[B] = [-f]$$

$$[Z] = [\Delta\mu]$$

e ainda,

$$A_{11} = \frac{\partial f_1}{\partial \mu_3} = 1 + D_{103}$$

$$A_{12} = \frac{\partial f_1}{\partial \mu_4} = D_{14} + D_{24} + 1 + D_{84} + D_{94} + D_{104}$$

$$A_{13} = \frac{\partial f_1}{\partial \mu_5} = D_{15} + 1$$

$$A_{14} = \frac{\partial f_1}{\partial \mu_6} = D_{26} + 1 + D_{76} + D_{96}$$

$$A_{21} = \frac{\partial f_2}{\partial \mu_3} = 0$$

$$A_{22} = \frac{\partial f_2}{\partial \mu_4} = 2D_{24} + D_{94} - d_1 D_{14}$$

$$A_{23} = \frac{\partial f_2}{\partial \mu_5} = -d_1 D_{15} - d_1$$

$$A_{24} = \frac{\partial f_2}{\partial \mu_6} = 2D_{26} + 2 + D_{76} + D_{96}$$

$$A_{31} = \frac{\partial f_3}{\partial \mu_3} = D_{103}$$

$$A_{32} = \frac{\partial f_3}{\partial \mu_4} = 2D_{14} + D_{24} + 2 + D_{84} + D_{94} + D_{104} - d_2 D_{14}$$

$$A_{33} = \frac{\partial f_3}{\partial \mu_5} = 2D_{15} + 1 - d_2 D_{15} - d_2$$

$$A_{34} = \frac{\partial f_3}{\partial \mu_6} = D_{26} + D_{96}$$

$$A_{41} = \frac{\partial f_4}{\partial \mu_3} = 2 + D_{103}$$

$$A_{42} = \frac{\partial f_4}{\partial \mu_4} = D_{104} - d_3 D_{14}$$

$$A_{43} = \frac{\partial f_4}{\partial \mu_5} = -d_3 D_{15} - d_3$$

$$A_{44} = \frac{\partial f_4}{\partial \mu_6} = 0$$

A solução da equação matricial  $[A][\Delta\mu] + [f] = 0$  fornece o  $\Delta\mu_i$  requerido na equação (2.62). Assim, tem-se resolvido o sistema de equações que fornece a composição de equilíbrio de uma mistura de gases sob elevada temperatura.

## CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTOS DE TERMODINÂMICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos básicos necessários para a compreensão das análises energética e exergética desenvolvidas no presente trabalho. Desta forma, dentre os conceitos termodinâmicos relacionados, destaca-se particularmente a conceituação da propriedade Termodinâmica entropia, primordial para o entendimento da 2ª Lei da Termodinâmica.

A análise Termodinâmica de sistemas reativos, na qual se enquadram os processos de combustão, utiliza conceitos fundamentais tais como: conservação de massa, conservação e degradação da energia. O princípio da conservação de energia está relacionado à Primeira Lei da Termodinâmica e à análise energética. Na análise exergética, que associa ambas as Leis Fundamentais da Termodinâmica, a degradação inevitável da energia decorrente das irreversibilidades inerentes ao processo de combustão, permite avaliar as perdas de energia útil não só do ponto de vista quantitativo, mas também qualitativo.

### 3.1 - HISTÓRICO

Este tópico está baseado no trabalho de Donatelli (1993), que organizou e sistematizou recentemente a evolução da Análise Termodinâmica, enfatizando o papel da Segunda Lei, mais relevante para os estudos envolvendo exergia. Após estudar os trabalhos de Cimblaris (1982), Haywood (1972), e Szargut, Morris e Steward (1988), este autor organizou a Tabela 3.1, onde se destacam as informações básicas sobre a evolução histórica da Segunda Lei da Termodinâmica e se pode notar o paulatino avanço da compreensão do fenômeno fundamental da dissipação da energia útil em processos e sistemas reais, bem como a progressiva consolidação terminológica nesta área. Nota-se através da análise da tabela 3.1, que alguns autores definiam termos de mesma natureza Termodinâmica de maneira distinta. Energia disponível, disponibilidade e exergia são conceitos termodinâmicos praticamente iguais.

Conforme apresenta-se na evolução histórica da Termodinâmica a seguir, Rant propôs pela primeira vez o uso do termo exergia, que não era um conceito novo, mas perfeitamente útil para a unificação da terminologia. Em países tais como Alemanha, URSS e Polônia esta terminologia foi bem aceita e o método exergético começou a ser desenvolvido e aplicado aos processos termodinâmicos, justificando assim a análise Termodinâmica do ponto de vista de Segunda Lei.

**TABELA 3.1 - EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA 2ª LEI DA TERMODINÂMICA, DONATELLI (1993).**

ANO	NOME	FATO	COMENTÁRIO
1824	Nicolas Leonard Sadi Carnot	Definiu as limitações de conversão de calor em trabalho - 2ª Lei da Termodinâmica	A qualidade do calor depende da temperatura em que o mesmo se encontra.
1840 a 1849	James P. Joule	Demonstrou a equivalência numérica exata entre trabalho e calor - 1ª Lei da Termodinâmica - conservação de energia.	Os resultados de seus experimentos foram publicados no "Philosophical Magazine of the Royal Society"
1853	W. Thomson ou Lord Kelvin	Analisou a dissipação de energia que ocorre na redistribuição do calor num corpo inicialmente a temperatura não uniforme.	Os termos "disponibilidade" e "energia disponível" não aparecem explicitamente em seus trabalhos. Nesta análise introduziu as máquinas térmicas auxiliares reversíveis.
1865	Clausius	Introduziu o conceito de "entropia"	A entropia possibilitou a derivação de expressões analíticas para a energia disponível.
1868	P.G. Tait	Primeiro uso do termo "disponibilidade"	Tait descreveu que seria muito desejável ter uma palavra relacionando a disponibilidade do calor para o trabalho

1871	J.C. Maxwell	Usou pela primeira vez o termo "energia disponível" na 1ª edição de seu livro "Theory of Heat"	As idéias e definição de energia disponível e dissipação de energia são creditadas a Sir W. Thomson pelo próprio Maxwell em 1878.
1873	J.W. Gibbs	Determinação analítica da energia disponível em termos do trabalho de eixo.	Trabalho apresentado à Connecticut Academy. Muitos anos depois Keenan apresentou os resultados de Gibbs em termos mais simples e práticos.
1875	J.C. Maxwell	Determinação analítica da energia disponível em termos do trabalho total.	Trabalho publicado na 4ª edição do seu livro "Theory of Heat".
1889	M. Gouy	Introduziu o conceito de energia útil em termos do trabalho de eixo, obtendo uma expressão similar àquela deduzível a partir do trabalho de Gibbs	Em trabalho posterior publicado no mesmo ano Gouy reconhece o trabalho anterior de W. Thomson, Tait e Maxwell, mas não cita Gibbs
1898	A. Stodola	Deduziu uma expressão semelhante à de Maxwell para a energia disponível e derivou a relação entre a perda de trabalho total e a geração de entropia.	Expressou, em 1905, na 3ª edição do livro "The Steam Turbine", seu desconhecimento em 1898 do trabalho anterior de Gouy. Essa relação é conhecida na Europa Continental como Lei de Gouy-Stodola, embora Gouy não tenha se aprofundado tanto.
1930	G. Darrieus	Definiu o que pode ser considerado como o rendimento "exergético" de uma turbina.	Em 1931 Darrieus ampliou o conceito às centrais termoelétricas.

1938	F. Bosnjakovic	Propôs um balanço de entropia avaliando as irreversibilidades dos processos térmicos	Pode-se considerar que ele iniciou, na Alemanha, o desenvolvimento moderno da análise "exergética". Em 1939 realizou o primeiro balanço de "disponibilidade".
1941	J.H.Keenan	Introduziu o conceito de disponibilidade de modo semelhante ao de Gouy.	Em 1932, Keenan havia criado um gráfico Entalpia-Entropia-Disponibilidade.
1944	M.W.Thring	Utilizou pela primeira vez o termo "virtude da energia".	Apresentou um gráfico da disponibilidade em fornos metalúrgicos.
1950	P.Grassmann	Apresentou um gráfico de Sankey para a disponibilidade.	Embora Grassmann tenha atribuído a Hentrich e Ritz sua criação em 1945, tal gráfico leva seu nome.
1951	J.H.Keenan	Deduziu uma expressão para a relação entre a perda de trabalho de eixo e a geração de entropia.	O caminho seguido por Keenan foi menos direto que o seguido por Stodola.
1951	D.P. Hochstein	Publicou a primeira monografia dedicada à análise da geração de entropia em processos térmicos.	
1956	Z. Rant	Utilizou pela primeira vez o termo "exergia".	Segundo Rant tal nome foi sugerido por R. Planck. Em 1960 levantou dados exergéticos para o vapor d'água e gases da combustão.
1961	J. Szargut	Foi o pioneiro na aplicação da exergia na análise de processos metalúrgicos.	De 1961 a 1965 publicou 28 artigos sobre o assunto.

1965	J. Szargut e R. Petela	Publicaram o primeiro livro especificamente sobre exergia e com o título "EXERGIA".	Original em polonês, traduzido para russo em 1968. Szargut e colaboradores da Universidade Técnica da Silésia (Polônia) realizaram a análise exergética da combustão.
1969	R.B. Evans	Propôs a "essergia" como a única medida consistente do trabalho termodinâmico.	Acrescentou, corretamente, um termo relativo à transferência de massa para a atmosfera à exergia. No entanto o nome essergia não foi bem aceito.
1970	Y. M. Brodyanskyi	Realizou uma pesquisa bibliográfica sobre exergia até 1970.	Foram levantados cerca de 270 trabalhos.
1979	W. Fratzscher	Realizou pesquisa bibliográfica sobre exergia no período de 1970 a 1979.	Foram levantados cerca de 280 trabalhos.
1980 a 1984		Desenvolvimento de grande interesse sobre análise exergética na América, especialmente nos EUA.	J. E. Ahern publicou o primeiro livro sobre exergia nos EUA em 1980.
1986	Göran Wall	Realizou pesquisa bibliográfica sobre exergia citando 1443 publicações.	Essas publicações são apresentadas em sua tese de doutorado com o seguinte título "EXERGY - A USEFUL CONCEPT".

### 3.2 - CONCEITOS DE TERMODINÂMICA CLÁSSICA

Neste tópico são apresentados os conceitos termodinâmicos fundamentais para a melhor compreensão das análises energéticas e exergéticas desenvolvidas nesta dissertação.

Tais conceitos foram desenvolvidos a partir de Moran (1988), Bejan (1988) e Gallo e Milanez (1990).

### 3.2.1 - CONCEITOS BÁSICOS

A palavra Termodinâmica surgiu dos termos gregos "termo" (calor) e "dinâmica" (força), sendo assim a ciência que estuda as transformações de energia. Do ponto de vista da engenharia é interessante estudar os sistemas que permitem converter energia em suas diversas formas de interesse, seu desempenho e suas interações com as vizinhanças. Na Termodinâmica é importante destacar o que está sendo estudado, e assim o termo sistema é usado para definir a porção do espaço sob estudo.

A composição e a quantidade da matéria dentro do sistema pode ser fixa ou pode variar devido aos fluxos de massa e às reações químicas ou nucleares. Tudo que estiver situado na parte externa do sistema é considerado vizinhança do mesmo. O sistema é separado de sua vizinhança pela fronteira, que pode estar em repouso ou em movimento. Nos estudos termodinâmicos gerais são definidos dois tipos básicos de sistemas, que são os sistemas fechados e os sistemas abertos ou volumes de controle. Um sistema fechado refere-se a uma quantidade fixa de massa, ou seja, uma região do espaço por onde a massa pode escoar. Um tipo especial de sistema fechado que não interage de maneira alguma com sua vizinhança é chamado de sistema isolado.

Os sistemas descritos anteriormente podem ser estudados do ponto de vista macroscópico ou microscópico. O tratamento macroscópico da Termodinâmica está relacionado com o comportamento global do sistema. Este tratamento é conhecido como Termodinâmica Clássica, e enfatiza os estados de equilíbrio e as variações destes estados. O tratamento microscópico da Termodinâmica, conhecido como Termodinâmica Estatística, está diretamente relacionado com a estrutura da matéria. O objetivo da Termodinâmica Estatística é caracterizar em bases estatísticas o comportamento médio das partículas

compondo um sistema de interesse e relacionar esta informação para a observação do comportamento macroscópico do sistema.

Para descrever um sistema e prever seu comportamento requer-se o conhecimento de suas propriedades de estado e como estas propriedades são relacionadas. Propriedades de estado são características macroscópicas de um sistema tais como massa, volume, pressão, temperatura e energia, para as quais valores numéricos podem ser determinados a um dado instante sem o conhecimento da história do sistema.

A palavra estado refere-se à condição do sistema conforme descrito por suas propriedades. Quando qualquer uma das propriedades do sistema varia, seu estado varia e o sistema é dito ter realizado um processo. Um processo é a mudança de propriedades de um estado para outro. Evidentemente, se um sistema apresentar os mesmos valores de suas propriedades em dois instantes diferentes, este se encontra no mesmo estado em tais instantes. Um sistema é dito estar em regime permanente se nenhuma de suas propriedades variar com o tempo. Um ciclo termodinâmico é uma sequência de processos que começa e termina no mesmo estado.

É importante observar que uma quantidade física é uma propriedade se, e somente se, sua variação em valor entre dois estados for independente do processo. As propriedades podem ser classificadas em duas classes gerais: extensivas e intensivas. Uma propriedade é chamada de extensiva caso seu valor para um sistema global for o somatório de seus valores das partes em que o sistema é dividido. Estas propriedades dependem do tamanho ou extensão do sistema. Propriedades intensivas não estão enquadradas no senso previamente considerado, pois seus valores são independentes do tamanho ou extensão de um sistema e podem variar de posição para posição dentro do sistema a qualquer momento. Logo, propriedades intensivas podem ser função da posição e do tempo, ao passo que propriedades extensivas podem variar somente com o tempo.

O termo fase refere-se a uma quantidade de matéria que é homogênea durante toda a composição química e estrutura física. Uma substância pura é aquela cuja composição química é uniforme e invariável. Uma substância pura pode existir em mais do que uma fase, mas sua composição química deve ser a mesma em cada fase.

Em geral, as análises de interesse prático na engenharia são desenvolvidas em sistemas abertos, tais como nos casos onde se enquadram tipicamente os processos industriais de combustão. Por exemplo, no sistema de combustão definido pelos queimadores de uma caldeira ou num forno em operação normal, a fronteira do mesmo é atravessada, sob velocidades relativamente baixas, pelos fluxos de ar, combustível e produtos de combustão, não devendo ser esperadas variações importantes no tempo. Buscando atender tais situações, as equações apresentadas posteriormente serão desenvolvidas considerando-se uma fronteira fixa, energia cinética desprezível e regime permanente. Além disso, considerando que interessa conhecer o efeito da transferência de energia das chamas a partir de sua temperatura máxima até a temperatura ambiente, as câmaras de combustão analisadas posteriormente são consideradas adiabáticas, isto é, sistemas onde não é permitido o fluxo de calor por suas fronteiras. Deste modo, o calor é transferido após a reação de combustão.

As interações de calor normalmente ocorrem entre o sistema e os reservatórios térmicos, definidos como corpos dos quais calor é transferido, deles ou para eles, sem que haja mudanças em suas temperaturas. Do ponto de vista prático a atmosfera e os corpos hídricos dos oceanos, lagos e rios podem ser considerados reservatórios térmicos.

Outra definição fundamental em Termodinâmica refere-se ao equilíbrio. Considera-se um sistema em estado de equilíbrio termodinâmico isolando o sistema de suas vizinhanças e observando as variações nas suas propriedades. Se não houver variações nas mesmas, pode-se concluir que o sistema estava em equilíbrio no momento em que foi isolado.

Da mesma forma que massa, comprimento e tempo, é difícil definir temperatura em termos conceituais. Entretanto, é possível chegar a uma conclusão objetiva de igualdade de temperatura usando o fato de que, quando a temperatura de um corpo varia, outras propriedades também variam.

Para ilustrar o que foi dito acima, considere-se dois corpos e estabeleça que um corpo está mais quente que o outro. Se estes corpos forem postos em contato e isolados de suas vizinhanças, haverá uma interação entre os mesmos de tal forma que esta interação seja uma interação térmica. Durante esta interação o volume do corpo mais quente diminui enquanto

que o volume do corpo mais frio aumenta, com o passar do tempo. Eventualmente, nenhuma variação nos volumes seria observada, e os corpos estariam num mesmo nível de energia térmica. Da mesma forma, pode-se observar que a resistência elétrica do corpo mais quente diminui e a resistência elétrica do corpo mais frio aumenta, com o passar do tempo, até que as mesmas tornem-se constantes. Quando todas as variações em tais propriedades cessarem, a interação finaliza. Os dois corpos estão então em equilíbrio térmico. Observações tais como esta permitem o estabelecimento de uma propriedade que determine o equilíbrio térmico entre dois corpos distintos. Esta propriedade é chamada de temperatura, e pode-se postular que, quando dois corpos estiverem em equilíbrio térmico, suas temperaturas são iguais.

A taxa em que os corpos se aproximam do equilíbrio térmico entre si pode ser diminuída separando-os com uma camada de material isolante qualquer. Estes materiais utilizados nos equipamentos industriais permitem que os processos termodinâmicos sejam considerados adiabáticos. Todo processo que ocorre a temperatura constante é um processo isotérmico. Um processo adiabático não é necessariamente um processo isotérmico, da mesma forma que um processo isotérmico não é necessariamente adiabático.

### 3.2.2 - PROCESSOS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS

Uma das maiores utilidades da Segunda Lei da Termodinâmica na engenharia é determinar o melhor desempenho teórico dos sistemas em estudo. Comparando os desempenhos reais e teóricos dos sistemas, "insights" frequentes podem ser obtidos com a intenção de cada vez mais aproximá-los. Conforme deve ser suposto, o melhor desempenho leva em consideração a idealização dos processos.

Os processos são considerados irreversíveis se o sistema e toda a sua vizinhança não puderem ser exatamente restaurados para seus respectivos estados iniciais depois do processo ter ocorrido. Os processos são considerados reversíveis se tanto o sistema quanto sua vizinhança puderem ser restaurados para seus respectivos estados iniciais. A Segunda

Lei pode ser usada para determinar se tanto o sistema quanto sua vizinhança podem ser restaurados aos seus respectivos estados iniciais depois da realização de um processo termodinâmico. Isto é, a Segunda Lei pode ser usada para determinar se um dado processo é reversível ou irreversível.

Para uma maior clareza no entendimento da Segunda Lei da Termodinâmica incluem-se neste trabalho as declarações de Clausius e Kelvin-Planck respectivamente. Segundo a declaração de Clausius: "é impossível para qualquer sistema operar num caminho que o único resultado seja uma transferência de calor de um corpo frio para um corpo quente". Segundo a declaração de Kelvin-Planck: "é impossível para qualquer sistema operar num ciclo termodinâmico e liberar uma quantidade líquida de trabalho para sua vizinhança enquanto o mesmo estiver trocando calor com um único reservatório térmico".

Em resumo, os processos irreversíveis normalmente incluem algumas das seguintes irreversibilidades:

- transferência de calor através de uma diferença finita de temperatura;
- expansão não resistida de um gás ou líquido para uma pressão mais baixa;
- reações químicas espontâneas;
- mistura espontânea de matéria a composição ou estados diferentes;
- atrito relacionado ao escoamento de fluidos;
- fluxo de corrente elétrica através de uma resistência;
- deformação inelástica.

Por conveniência, dividem-se as irreversibilidades em duas classes. As irreversibilidades internas são aquelas que ocorrem dentro do sistema. As irreversibilidades externas são aquelas que ocorrem nas vizinhanças. A distinção entre as mesmas depende apenas da delimitação da fronteira do sistema.

Todos os processos reais são irreversíveis. Entretanto, alguns processos termodinâmicos são considerados hipoteticamente reversíveis como por exemplo a passagem de um gás através de um bocal ou de um difusor. Sendo assim, no projeto dos equipamentos industriais tenta-se diminuir cada vez mais as irreversibilidades. Um exemplo básico é a lubrificação das superfícies para reduzir o atrito.

Processos internamente reversíveis são aqueles realizados por um sistema de maneira que nenhuma irreversibilidade ocorra dentro do sistema tornando-o irreversível.

### 3.3 - EQUAÇÕES DE ESTADO PARA MISTURAS DE GASES

Neste tópico se desenvolve a formulação básica para as equações de estado para uma mistura de gases. Naturalmente que a massa total de tal mistura é dada pelo somatório das massas de todos os componentes  $J$  presentes na mistura:

$$m = \sum_{i=1}^J m_i \quad (3.1)$$

A fração em massa de qualquer espécie dada é definida como:

$$x_i = \frac{m_i}{m} \quad (3.2)$$

onde é óbvio afirmar que:

$$= \sum_{i=1}^J x_i \quad (3.3)$$

A energia interna de uma mistura é o somatório das energias de todos os componentes  $J$  presentes na mesma:

$$U = \sum_{i=1}^J m_i u_i \quad (3.4)$$

onde o termo  $u_i$  está representado em base mássica, o que pode ser representado também em base molar. A energia interna intensiva é:

$$u = \sum_{i=1}^J x_i u_i \quad (3.5)$$

Analogamente relações para entalpia são obtidas da mesma forma:

$$H = \sum_{i=1}^J m_i h_i \quad (3.6)$$

$$h = \sum_{i=1}^J x_i h_i \quad (3.7)$$

O número de moles de uma mistura é o somatório do número de moles de cada componente J presente na mistura:

$$v = \sum_{i=1}^J v_i \quad (3.8)$$

e a fração molar de qualquer espécie dada é:

$$\mu_i = \frac{v_i}{v} \quad (3.9)$$

A energia interna de uma mistura pode também ser escrita como:

$$\bar{U} = \sum_{i=1}^J v_i \bar{u}_i \quad (3.10)$$

onde agora o termo  $\bar{u}_i$  está representado em base molar. A energia interna intensiva é definida então como:

$$\bar{u} = \sum_{i=1}^J \mu_i \bar{u}_i \quad (3.11)$$

Da mesma forma a entalpia é definida como:

$$\bar{H} = \sum_{i=1}^J \nu_i \bar{h}_i \quad (3.12)$$

$$\bar{h} = \sum_{i=1}^J \mu_i \bar{h}_i \quad (3.13)$$

Note que letras maiúsculas tem sido adotadas para grandezas extensivas e letras minúsculas para grandezas intensivas. Neste trabalho não se destaca o uso de uma propriedade termodinâmica em base molar ou em base mássica desde que a idéia deva estar bem clara no contexto em que forem utilizadas.

O peso molecular de uma mistura é dado por:

$$M = \sum_{i=1}^J \mu_i M_i \quad (3.14)$$

que é o fator de conversão necessário entre as unidades expressas em base molar e base mássica. Por exemplo, a relação existente entre a constante universal dos gases em base molar e base mássica é dada pela expressão:

$$R = \frac{R_u}{M} \quad (3.15)$$

O subscrito u será ou não usado novamente desde que o uso de R esteja claro no contexto.

As relações usuais entre pressão, temperatura e volume para um gás ideal são:

$$PV = \nu \bar{R} T \quad (3.16)$$

$$PV = mRT \quad (3.17)$$

$$Pv = RT \quad (3.18)$$

A entropia de uma mistura é também dada como o somatório das entropias de cada componente J presente na mistura:

$$S = \sum_{i=1}^J m_i s_i = \sum_{i=1}^J \nu_i s_i \quad (3.19)$$

mas do contrário da entalpia, onde a entalpia de um componente é avaliada à pressão total ( $h_i = u_i + Pv_i$ ), a entropia de um componente é avaliada levando-se em consideração a sua pressão parcial. A pressão parcial de um componente é:

$$P_i = \mu_i P \quad (3.20)$$

e a entropia de qualquer componente presente numa mistura é:

$$s_i = s_i^o - R_i \ln \left( \frac{P_i}{P_o} \right) \quad (3.21)$$

onde  $S_i^0$  depende somente da temperatura e é a entropia daquele componente quando  $P_i = P_0$ . Substituindo a equação (3.21) na equação (3.19) determina-se as seguintes relações:

$$s = -R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) + \sum_{i=1}^J x_i (s_i^0 - R_i \ln \mu_i) \quad (3.22)$$

$$s = -R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) + \sum_{i=1}^J \mu_i (s_i^0 - R_i \ln \mu_i) \quad (3.23)$$

Dados termodinâmicos de elementos, produtos de combustão e vários poluentes estão disponíveis nas Tabelas JANAF (1971), publicadas pelo National Bureau of Standards, dos EUA.

Contudo, para cálculos computacionais é incômodo lidar com dados tabelados. Por esta razão, são determinadas funções polinomiais para as propriedades termodinâmicas, assegurando-se o adequado ajuste pelo método dos mínimos erros quadráticos. As funções que se aplicam, tipicamente, para quaisquer gases são:

$$C_P = R(a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4) \quad (3.24)$$

$$h = R \left( a_1 T + \frac{a_2}{2} T^2 + \frac{a_3}{3} T^3 + \frac{a_4}{4} T^4 + \frac{a_5}{5} T^5 + a_6 \right) \quad (3.25)$$

$$s^0 = R \left[ a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7 \right] \quad (3.26)$$

Valores das constantes para todas as espécies consideradas nos produtos de combustão formados na queima dos combustíveis considerados neste trabalho estão listados na Tabela

temperatura de referência é arbitrada em 298 Kelvin com a entalpia de  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  e  $C(s)$  sendo nulas.

**TABELA 3.2 - CONSTANTES PARA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO ( FAIXA DE TEMPERATURA ( $300 \leq T \leq 1000$ )).**

	SUB	$a_{i1}$	$a_{i2}$	$a_{i3}$	$a_{i4}$	$a_{i5}$	$a_{i6}$	$a_{i7}$
1	CO <sub>2</sub>	0.24007797E+01	0.87350957E-05	-0.66070878E-05	0.20021861E-08	0.63274039E-15	-0.48377527E+05	0.96951457E+01
2	H <sub>2</sub> O	0.40701275E+01	-0.11084499E-02	0.41521180E-05	-0.29637404E-08	0.80702103E-12	-0.30279722E+05	-0.32270027E+00
3	N <sub>2</sub>	0.36748261E+01	-0.12081500E-02	0.23240102E-05	-0.63217559E-09	-0.22577253E-12	-0.10611588E+04	0.23580424E+01
4	O <sub>2</sub>	0.36255985E+01	-0.18782184E-02	0.70554544E-05	-0.67635137E-08	0.21555993E-11	-0.10475226E+04	0.43052778E+01
5	CO	0.37100928E+01	-0.16190964E-02	0.36923594E-05	-0.20319674E-08	0.23953344E-12	-0.14356310E+05	0.2955535E+01
6	H <sub>2</sub>	0.30574451E+01	0.26765200E-02	-0.58099162E-05	0.55210391E-08	-0.18122739E-11	-0.98890474E+03	-0.22997056E+01
7	H	0.25000000E+01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25471627E+05	-0.46011762E+00
8	O	0.29464287E+01	-0.16381665E-02	0.24210316E-05	-0.16028432E-08	0.38906964E-12	0.29147644E+05	0.29639949E+01
9	OH	0.38375943E+01	-0.10778858E-02	0.96830378E-06	0.18713972E-09	-0.22571094E-12	0.36412823E+04	0.49370009E+00
10	NO	0.40459521E+01	-0.34181783E-02	0.79819190E-05	-0.61139316E-08	0.15919076E-11	0.97453934E+04	0.29974988E+01

**FAIXA DE TEMPERATURA ( $1000 < T \leq 4000$ )**

i	SUB	$a_{i1}$	$a_{i2}$	$a_{i3}$	$a_{i4}$	$a_{i5}$	$a_{i6}$	$a_{i7}$
1	CO <sub>2</sub>	0.44608041E+01	0.30981719E-02	-0.12392571E-05	0.22741325E-09	-0.15525954E-13	-0.48961442E+05	-0.98635982E+00
2	H <sub>2</sub> O	0.27167633E+01	0.29451374E-02	-0.80224374E-06	0.10226682E-09	-0.48472145E-14	-0.29905826E+05	0.66305671E+01
3	N <sub>2</sub>	0.28963194E+01	0.15154866E-02	-0.57235277E-06	0.99807393E-10	-0.65223555E-14	-0.90586184E+03	0.61615148E+01
4	O <sub>2</sub>	0.36219535E+01	0.73618264E-03	-0.19652228E-06	0.36201558E-10	-0.28945627E-14	-0.12019825E+04	0.36150960E+01
5	CO	0.29840696E+01	0.14891390E-02	-0.57899684E-06	0.10364577E-09	-0.69353550E-14	-0.14245228E+05	0.63479156E+01
6	H <sub>2</sub>	0.31001901E+01	0.51119464E+03	0.52644210E-07	-0.34909973E-10	0.36945345E-14	-0.87738042E+03	-0.19629421E+01
7	H	0.25000000E+01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25471627E+05	-0.46011763E+00
8	O	0.25420596E+01	-0.27550619E-04	-0.31028033E-08	0.45510674E-11	-0.43680515E-15	0.29230803E+05	0.49203080E+01
9	OH	0.29106427E+01	0.95931650E-03	-0.19441702E-06	0.13756646E-10	0.14224542E-15	0.39353815E+04	0.54423445E+01
10	NO	0.31890000E+01	0.13382281E-02	-0.52899318E-06	0.95919332E-10	-0.64847932E-14	0.98283290E+04	0.67458126E+01

### 3.4 - ENTALPIA SENSÍVEL E ENTALPIA DE FORMAÇÃO

Na Análise Termodinâmica dos processos de combustão é necessária a introdução dos conceitos de entalpia sensível e entalpia química ou de formação. Assim, pode-se descrever a entalpia total de uma substância como:

$$h_T = [h(T) - h_0] + h_f \quad (3.27)$$

A entalpia sensível, dada pelo termo entre colchetes da expressão (3.27), é definida como a diferença entre a entalpia a uma dada temperatura e a temperatura no estado de referência (298K). Para a obtenção da entalpia total da substância a ela se agrega a entalpia de formação, definida como a entalpia "absoluta" da substância a 298K.

A entalpia sensível é expressa pela seguinte equação como:

$$h(T) - h_0 = \int_{298}^T C_P dT \quad (3.28)$$

Note que a entalpia sensível depende somente da temperatura. A entalpia sensível de cada substância presente nos reagentes e produtos da equação (2.31) pode ser determinada substituindo-se a equação (3.24) na equação (3.28) e integrando-a. Sendo assim, pode-se observar que a determinação da entalpia sensível através da equação (3.28) é igual a variação da entalpia sensível determinada pela equação (3.25) entre uma dada temperatura e a temperatura de referência.

Por outro lado, a entalpia de formação é independente da temperatura, desde que seu valor corresponde a entalpia da substância a 298K.. A entalpia de formação de uma mistura de J espécies é dada por:

$$h_f = \sum_{i=1}^J v_i h_{f_i} \quad (3.30)$$

onde  $h_{fi}$  é a entalpia de formação a 298K das espécies  $i$ . Note que as entalpias de formação do nitrogênio ( $N_2$ ) e oxigênio ( $O_2$ ) são nulas. Portanto, o ar nada contribui para a entalpia de formação de uma mistura ar/combustível. A entalpia de formação de uma substância presente numa mistura depende do valor de sua fração molar.

O calor liberado num processo de combustão é determinado pela seguinte equação:

$$Q_{LIB} = H_R - H_P \quad (3.31)$$

Como os reagentes e produtos consistem de substâncias diferentes, é necessário adotar uma referência para avaliar as entalpias de formação destas substâncias. Sendo assim, adota-se como valor de referência para a entalpia de formação de um elemento no seu estado natural, ou seja, nas CNTP, o valor nulo. A sigla CNTP corresponde as condições normais de temperatura e pressão, sendo que para qualquer substância a temperatura é arbitrada em 25°C (298K) e a pressão em 1atm. Como as entalpias de formação do nitrogênio ( $N_2$ ) e oxigênio ( $O_2$ ) em seus respectivos estados de referência são nulas, conclui-se que o ar na temperatura de referência nada contribui para a entalpia de formação de uma mistura ar/combustível.

A entalpia de formação de compostos no estado de referência pode ser determinada experimentalmente. Por exemplo, para determinar a entalpia de formação do dióxido de carbono ( $CO_2$ ) nas CNTP, reage-se 1mol de carbono (C) com 1mol de oxigênio ( $O_2$ ) num processo em regime permanente a 1atm, resfriando os produtos abaixo de 25°C e cuidadosamente medindo o calor liberado. Aplicando a equação (3.31) para este exemplo tem-se:

$$Q_{LIB} = H_R - H_P = (vh_f)C + (vh_f)O_2 - (vh_f)CO_2 \quad (3.32)$$

onde  $h_f$  representa a entalpia de formação específica molar e  $v$  o número de moles de cada substância envolvida na reação. No estado de referência, as entalpias dos elementos carbono (C) e oxigênio ( $O_2$ ) são nulas. Portanto, a equação (3.32) reduz-se a:

$$Q_{LIB} = - (v h_f)_{CO_2} \quad (3.33)$$

A entalpia de formação é numericamente igual ao calor liberado quando a substância é formada. Experimentos similares ao mencionado anteriormente tem sido executados para outros compostos normalmente encontrados nos processos de combustão. Os resultados são listados na tabela 3.3.

Segundo Ferguson (1986), tem sido demonstrado que a entalpia não depende da pressão para gases ideais. Além disso, exceto a pressões muito elevadas, propriedades termodinâmicas de líquidos são insensíveis à pressão. Portanto, nas análises usuais dos processos de combustão, assume-se que as entalpias de várias substâncias são independentes da pressão. Com valores de referência de entalpia de formação disponíveis, é possível calcular a quantidade de calor liberado num processo de combustão.

**Tabela 3.3 - Entalpias de formação nas CNTP.**

SUBSTANCIA	$H_f$ (kJ/kmol)
CO <sub>2</sub>	-393.510
CO	-110.530
H <sub>2</sub> O (líquido)	-285.830
H <sub>2</sub> O (vapor)	-241.810
CH <sub>4</sub> (metano)	-74.850
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (etano)	-84.670
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (propano)	-103.850
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (benzeno, gás)	82.930
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (octano, gás)	-208.450
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (octano, líquido)	-249.900

Analisando a Tabela 3.3, nota-se que existe uma diferença entre a entalpia de formação da água ( $H_2O$ ) se a mesma estiver no estado líquido ou gasoso. Isto deve ser ressaltado, pois sendo a água um dos produtos de combustão, maior ou menor será a quantidade de calor liberada na queima dos combustíveis. Esta diferença é caracterizada pelo calor latente da água, pois a presença de vapor d'água nos produtos de combustão proporciona um excedente de energia, que seria do contrário liberado, pudesse ser utilizado na vaporização da mesma. A quantidade de água no estado líquido presente nos produtos de combustão é determinada pela relação entre a pressão parcial da água e a sua pressão de saturação.

O calor liberado com reagentes e produtos ambos a  $25^{\circ}C$  é independente da quantidade de ar fornecido ao processo de combustão, desde que as entalpias do oxigênio ( $O_2$ ) e nitrogênio ( $N_2$ ) são ambas nulas a  $25^{\circ}C$ . Mas, se o ar não for fornecido numa proporção satisfatória para completar a queima do combustível, menor será a quantidade de calor liberada na combustão.

**Tabela 3.4 - Poder Calorífico de Alguns Combustíveis Hidrocarbonetos a Pressão Constante.**

SUBSTÂNCIA	FÓRMULA QUÍMICA	MASSA MOLECULAR (kg/kmol)	PCS (kJ/kg)	PCI (kJ/kg)
Metano	$CH_4$	16.04	55518	50020
Acetileno	$C_2H_2$	26.04	49940	48220
Etileno	$C_2H_4$	28.05	50310	47170
Etano	$C_2H_6$	30.07	51870	47480
Propano	$C_3H_8$	44.10	50340	46350
Butano	$C_4H_{10}$	58.12	49520	45740
Octano	$C_8H_{18}$	114.23	48255	44785
Metanol	$CH_4O$	32.04	23865	21110
Etanol	$C_2H_6O$	46.07	30610	27740

Valores de PCS e PCI para alguns combustíveis hidrocarbonetos gasosos são listados na Tabela 3.4 acima (Kuo, 1986). Quando um combustível é completamente queimado, com reagentes e produtos a 25°C, a quantidade de calor liberada neste processo é chamada de poder calorífico. Poder calorífico superior (PCS) de um combustível é o poder calorífico do mesmo considerando a água no estado líquido nos produtos de combustão; poder calorífico inferior (PCI) de um combustível é o poder calorífico do mesmo considerando a água no estado gasoso nos produtos de combustão.

### 3.5 - CONCEITUAÇÃO DE EXERGIA

Neste trabalho pretende-se analisar os processos de combustão considerando a Segunda Lei da Termodinâmica. Desta forma, é fundamental a definição clara da propriedade termodinâmica chamada entropia.

Segundo Moran (1988) a palavra energia faz parte do vocabulário cotidiano e tem-se uma determinada familiaridade com a mesma. Mas, a perspectiva de estudar os processos termodinâmicos do ponto de vista de Segunda Lei é consumada em termos da propriedade entropia. Energia e entropia são ambos conceitos abstratos. Entretanto, ao contrário da energia, a palavra entropia é raramente pronunciada nas conversações cotidianas, sendo difícil de analisá-la quantitativamente.

#### 3.5.1 - Desigualdade de Clausius e Entropia

Embora a desigualdade de Clausius seja demonstrada para Ciclos Termodinâmicos e não apenas para processos, introduz-se aqui a mesma com o objetivo de sistematizar duas idéias básicas utilizadas na Análise de Segunda Lei: a propriedade entropia e o conceito de produção de entropia.

A desigualdade de Clausius estabelece que:

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right) \leq 0 \quad (3.34)$$

onde o termo  $\delta Q$  representa uma parcela do calor trocado entre o sistema e sua vizinhança durante o ciclo termodinâmico e  $T$  representa a temperatura absoluta da fronteira do sistema. A igualdade é válida quando o sistema realizar um ciclo termodinâmico sem irreversibilidades internas, e a desigualdade é válida quando forem consideradas as irreversibilidades internas.

A desigualdade da equação (3.34) pode ser eliminada introduzindo-se o conceito de produção de entropia.

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right) = -\sigma_{\text{ciclo}} \quad (3.35)$$

O termo  $\sigma_{\text{ciclo}}$  avalia a quantidade de entropia produzida pelo sistema realizando um ciclo termodinâmico. O valor  $\sigma_{\text{ciclo}}$  é positivo quando houver irreversibilidades internas, nulo quando não houver irreversibilidades internas e é impossível de ser negativo.

Uma grandeza é uma propriedade se, e somente se, suas variações entre dois estados forem independentes do processo. Logo, a variação de entropia num processo internamente reversível é dada por:

$$S_2 - S_1 = \left( \int \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{INT.REV}} \quad (3.36)$$

A unidade desta propriedade termodinâmica no sistema internacional é kJ/K quando considerada como grandeza extensiva e kJ/kg.K quando considerada como grandeza específica. Note que o símbolo de integração na equação (3.36) caracteriza apenas um processo termodinâmico. Nesta equação, o subscrito INT.REV. caracteriza a reversibilidade interna do processo.

### 3.5.2 - Exergia

É notória a importância de analisar sistemas que fazem uso frequente de fontes de energia não renováveis tais como óleo, gás natural, carvão e outras mais. A propriedade exergia auxilia na identificação da utilização cada vez mais eficaz da fonte de energia.

Milanez e Gallo (1990) definem exergia, também chamada de energia disponível ou disponibilidade, como uma propriedade Termodinâmica que mede a capacidade máxima de produção de trabalho, sendo que esta capacidade só existe quando a substância não se encontrar em equilíbrio com o meio ambiente. A exergia é destruída irreversivelmente em qualquer processo onde um potencial (diferença de temperatura, pressão, tensão, afinidade química, etc...) é diminuído sem causar um aumento equivalente em algum outro potencial.

Sendo assim, deve-se pensar sempre em "conservação de exergia" pois a energia se conserva mas a exergia pode ser destruída por irreversibilidades. Exergia nada mais é que a energia útil, um potencial de realizar mudanças desejadas.

No próximo capítulo, a exergia é abordada em maior detalhe, particularizando-se a análise exergética da combustão.

## CAPÍTULO 4 - ANÁLISE TERMODINÂMICA APLICADA À PROCESSOS DE COMBUSTÃO

Neste capítulo, aplicam-se os conceitos determinados pela abordagem conjunta da Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica aos processos de combustão. Conforme foi desenvolvido no Capítulo 2 deste trabalho, considera-se o equilíbrio químico para determinar a composição em distintas temperaturas dos produtos de combustão. Também como já visto no Capítulo 3, cada sistema termodinâmico em desequilíbrio com o meio ambiente, pode produzir trabalho interagindo com este meio, sendo que o valor máximo de trabalho útil é denominado exergia. Trata-se agora de aplicar ambas conceituações aos sistemas de combustão, determinando a disponibilidade termodinâmica associada aos produtos de combustão, resfriados desde a temperatura de chama até a condição ambiente, incluindo os efeitos da dissociação.

Na sequência, os princípios da conservação da massa e conservação da energia são desenvolvidos aplicando-os aos processos de combustão. Desta forma, desenvolve-se um método para se determinar a temperatura de chama adiabática do combustível considerando o efeito da dissociação de seus produtos de combustão. Esta temperatura é a temperatura mais alta que o combustível pode alcançar após sua queima. Posteriormente, desenvolve-se a análise exergética dos processos de combustão.

### 4.1 - ANÁLISE DA PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA PARA PROCESSOS DE COMBUSTÃO

Nos balanços termodinâmicos realizados sobre os sistemas reativos, nos quais se enquadram os processos de combustão, é necessário que se considere tanto a entalpia sensível do sistema, associada à sua variação de temperatura em relação a uma referência, quanto a entalpia de formação, associada ao rompimento e a formação de ligações químicas entre os átomos. Isto decorre do fato de que para o princípio da conservação da energia ser

aplicável aos sistemas reativos, se considerem todas as energias envolvidas, inclusive a energia química (associada a entalpia de formação), sendo então conveniente estabelecer relações de Primeira Lei nas quais as variações desta energia sejam explicitamente expressas.

Quando as variações das energias cinética e potencial são desprezíveis, o Princípio da Conservação da Energia para um sistema em regime permanente reagindo quimicamente pode ser expresso como:

$$Q - W = H_P - H_R \quad (4.1)$$

onde  $H_P$  representa a entalpia dos produtos e  $H_R$  representa a entalpia dos reagentes. Como  $H_P$  e  $H_R$  podem ser expressos em termos das entalpias e números de moles dos componentes dos produtos e dos reagentes, respectivamente, tem-se:

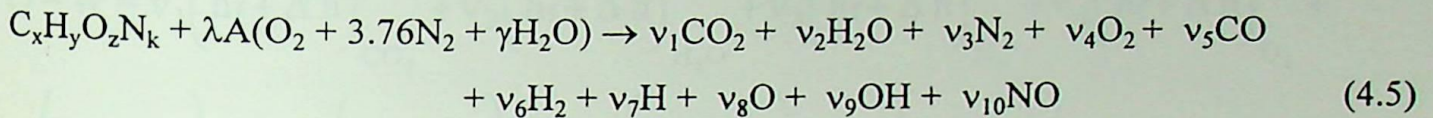
$$H_P = \sum_P v_i \left( h_{f_i} + \Delta h_i \right) \quad (4.2)$$

$$H_R = \sum_R v_i \left( h_{f_i} + \Delta h_i \right) \quad (4.3)$$

Substituindo as equações (4.2) e (4.3) na equação (4.1), obtém-se então o Princípio da Conservação da Energia para sistemas reagindo quimicamente em regime permanente:

$$Q - W = \sum_P v_i \left( h_{f_i} + \Delta h_i \right) - \sum_R v_i \left( h_{f_i} + \Delta h_i \right) \quad (4.4)$$

Como estabelecido anteriormente no Capítulo 2 deste trabalho, a equação genérica considerando o equilíbrio químico dos produtos de combustão dissociados após a queima do combustível é dada por:



Deste modo, os dois termos do lado direito da equação (4.4) podem ser dados por:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{10} v_P (h_f + \Delta h) &= v_1 (h_f + \Delta h)_{CO_2} + v_2 (h_f + \Delta h)_{H_2O} + v_3 (h_f + \Delta h)_{N_2} + \\ &v_4 (h_f + \Delta h)_{O_2} + v_5 (h_f + \Delta h)_{CO} + v_6 (h_f + \Delta h)_{H_2} + v_7 (h_f + \Delta h)_H + \\ &+ v_8 (h_f + \Delta h)_O + v_9 (h_f + \Delta h)_{OH} + v_{10} (h_f + \Delta h)_{NO} \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^4 v_R (h_f + \Delta h) &= (h_f + \Delta h)_f + \lambda A (h_f + \Delta h)_{O_2} + 3.76\lambda A (h_f + \Delta h)_{N_2} + \\ &\lambda A \gamma (h_f + \Delta h)_{H_2O} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Substituindo as expressões (4.6) e (4.7) na equação (4.4), obtem-se a equação genérica da Primeira Lei da Termodinâmica aplicada aos processos de combustão para combustíveis de fórmula molecular equivalente a  $C_xH_yO_zN_k$ , dada pela equação (4.8). Esta equação frequentemente é escrita sem o termo de trabalho, já que processos de combustão em regime permanente freqüentemente não envolvem qualquer interação de trabalho. O

termo Q, em tais casos, representa a quantidade de calor liberada pelo combustível após a reação de combustão.

$$\begin{aligned}
 Q - W = & v_1 \left( h_f + \Delta h \right)_{\text{CO}_2} + v_2 \left( h_f + \Delta h \right)_{\text{H}_2\text{O}} + v_3 \left( h_f + \Delta h \right)_{\text{N}_2} + v_4 \left( h_f + \Delta h \right)_{\text{O}_2} + \\
 & v_5 \left( h_f + \Delta h \right)_{\text{CO}} + v_6 \left( h_f + \Delta h \right)_{\text{H}_2} + v_7 \left( h_f + \Delta h \right)_{\text{H}} + v_8 \left( h_f + \Delta h \right)_{\text{O}} + \\
 & v_9 \left( h_f + \Delta h \right)_{\text{OH}} + v_{10} \left( h_f + \Delta h \right)_{\text{NO}} - \left( h_f + \Delta h \right)_f - \lambda A \left( h_f + \Delta h \right)_{\text{O}_2} - \\
 & 3.76 \lambda A \left( h_f + \Delta h \right)_{\text{N}_2} - \lambda A \gamma \left( h_f + \Delta h \right)_{\text{H}_2\text{O}}
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

## 4.2 - TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA

Na ausência de qualquer interação de trabalho e quaisquer variações nas energias cinética e potencial, a energia química liberada no processo de combustão pode ser perdida para a vizinhança do sistema ou pode ser utilizada internamente para elevar a temperatura dos produtos de combustão. No caso limite, ou seja, para câmaras de combustão adiabáticas ( $Q=0$ ), a temperatura dos produtos de combustão alcançará um máximo, que é conhecido como temperatura de chama adiabática da reação de combustão.

A temperatura de chama adiabática dos processos de combustão em regime permanente é determinada pela equação (4.1) anulando os termos Q e W. Sendo assim, pode-se escrever:

$$H_P = H_R \quad (4.9)$$

ou

$$\sum_P v_i \left( h_{f_i} + \Delta h_i \right) = \sum_R v_i \left( h_{f_i} + \Delta h_i \right) \quad (4.10)$$

Uma vez que os reagentes e seus respectivos estados sejam especificados, a entalpia dos mesmos pode ser facilmente determinada. Já o cálculo da entalpia dos produtos  $H_P$  não é tão direto, porque a temperatura de tais produtos não é conhecida de antemão. Por isso, a determinação da temperatura de chama adiabática requer o uso de uma técnica iterativa, salvo quando as equações para determinar as variações das entalpias sensíveis de cada espécie formada nos produtos de combustão estiverem disponíveis.

No procedimento típico para se determinar a temperatura de chama adiabática, estima-se um valor arbitrário para a temperatura dos produtos de combustão e verifica-se se a igualdade da equação (4.10) é verdadeira. Caso contrário, aumenta-se ou diminui-se o valor da estimativa inicial até que esta igualdade seja estabelecida, conhecendo-se assim a temperatura de chama adiabática do combustível considerado.

Conforme foi visto no Capítulo 2 deste trabalho, o processo de combustão pode ser avaliado de duas maneiras: considerando o equilíbrio químico estabelecido por apenas 4 espécies formadas nos produtos de combustão ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), que representa a reação de combustão completa, ou considerando o equilíbrio químico estabelecido pelas 10 espécies formadas nos produtos de combustão ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}$ ), que incorporam as espécies químicas presentes nos produtos de combustão resultantes das 6 reações de dissociação relacionadas anteriormente. Sendo assim, toma-se como temperatura de chama adiabática sem dissociação a temperatura máxima alcançada na queima do combustível desprezando os efeitos da dissociação, e temperatura de chama adiabática com dissociação considerando os efeitos deste fenômeno.

Igualando-se as expressões (4.6) e (4.7) e resolvendo-se a equação resultante, pode-se determinar ambas as temperaturas adiabáticas de chama descritas anteriormente. Os termos  $h_{f_i}$  representam as entalpias de formação de cada espécie formada nos produtos de

combustão e os termos  $\Delta h_i$  representam as variações da entalpia sensível de cada espécie. As entalpias de formação são tabeladas, já as variações da entalpia sensível são obtidas através das relações polinomiais expressas pela equação (3.25), cujas constantes polinomiais de cada espécie apresentam-se listadas na Tabela 3.2.

Nas câmaras de combustão, a maior temperatura que um material pode suportar é limitada por considerações metalúrgicas. Por isso, a temperatura de chama adiabática é uma consideração importante no projeto de câmaras de combustão, turbinas a gás e bocais. As temperaturas máximas que ocorrem nestes equipamentos são consideravelmente mais baixas do que a temperatura de chama adiabática, pois alguma perda de calor ocorre e como a combustão é usualmente incompleta, alguns produtos de combustão se dissociam a temperaturas altas. A temperatura máxima alcançada pelos produtos de combustão numa câmara de combustão pode ser controlada através do ajuste da quantidade de excesso de ar, que atua neste caso como refrigerante.

### 4.3 - VARIAÇÃO DA ENTROPIA PARA PROCESSOS DE COMBUSTÃO

Até agora tem-se analisado os processos de combustão utilizando os princípios da conservação da massa e conservação da energia. Entretanto, a análise termodinâmica de um processo não é completa, sem que os aspectos relacionados à Segunda Lei sejam examinados. Dentre estes aspectos pode-se relacionar as irreversibilidades inerentes ao processo e o trabalho útil a ser realizado pelo mesmo.

Como postulou genialmente Clausius, a entropia pode ser gerada mas nunca pode ser destruída. A entropia gerada  $S_{ger}$  durante um processo é igual a variação da entropia total associada a este processo, que por sua vez é igual ao somatório da variação da entropia do sistema e de suas vizinhanças. Esta assertiva, conhecida como Segunda Lei da Termodinâmica, estabelece portanto que:

$$S_{ger} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{viz} \geq 0 \quad (4.11)$$

se um sistema estiver reagindo quimicamente ou não. Para sistemas reativos,  $\Delta S_{\text{sist}}$  representa a variação da entropia associada com a reação dentro das fronteiras do mesmo, que é igual à diferença entre a entropia dos produtos  $S_P$  e a entropia dos reagentes  $S_R$ . Logo, pode-se escrever:

$$\Delta S_{\text{sist}} = S_P - S_R = \sum_P \nu_i S_i - \sum_R \nu_i S_i \quad (4.12)$$

Em geral,  $\Delta S_{\text{viz}}$  representa a variação da entropia de tudo que estiver externo ao sistema sob a influência da reação química. Se a única interação entre um sistema reativo e sua vizinhança for a transferência de calor, então:

$$\Delta S_{\text{viz}} = \frac{Q_{\text{viz}}}{T_0} \quad (4.13)$$

onde o termo  $Q_{\text{viz}}$  representa a quantidade de calor transferido do sistema para suas vizinhanças e  $T_0$  representa a temperatura da vizinhança, que assume-se permanecer constante.

A variação da entropia nos produtos de uma reação química depende das variações observadas na composição, temperatura e pressão. Para a consideração dos efeitos da temperatura podem ser usadas relações polinomiais, como adotadas para o cálculo da entalpia sensível de distintas espécies químicas. A pesquisa destas relações polinomiais conduziu ao estabelecimento da Terceira Lei da Termodinâmica no início deste século. Tal lei estabelece que a entropia de uma substância cristalina pura a temperatura absoluta nula é zero, e estabelece portanto uma referência absoluta para esta propriedade termodinâmica.

Considerando o caso dos gases ideais, o modelo físico adequado para o tratamento dos produtos de combustão, a avaliação da entropia de um componente de uma mistura de gases usa a temperatura e a pressão parcial de cada componente da mistura. Note-se que a

temperatura de um componente é a mesma que a temperatura da mistura, mas a pressão parcial de um componente é igual a pressão da mistura multiplicada pela fração molar de cada componente. A entropia de cada espécie química presente na mistura de gases formada nos produtos de combustão é dada assim pela equação (3.20).

Uma forma comum de apresentar-se a variação da entropia para a mistura de gases formada nos produtos de combustão, é através da expressão abaixo, definida em relação às condições da vizinhança :

$$S - S_0 = C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - R \ln(\mu_i) \quad (4.14)$$

#### 4.4 - ANÁLISE EXERGÉTICA APLICADA A PROCESSOS DE COMBUSTÃO

Como já comentado anteriormente neste trabalho, o propósito central a ser considerado é a determinação da exergia dos produtos de combustão e sua variação ao longo do processo de resfriamento de tais produtos. Uma forma de abordar tal situação poderia ser através do Teorema de Gouy-Stodola, segundo o qual o trabalho perdido em um processo é dado pelo produto entre a entropia gerada e a temperatura do meio ambiente. Assim, uma vez que a variação da entropia total ou a entropia gerada pode ser conhecida, a irreversibilidade associada ao processo de combustão pode ser determinada por:

$$I = T_0 S_{ger} \quad (4.15)$$

onde  $T_0$  representa a temperatura absoluta das vizinhanças. Assim, como o poder calorífico corresponde à disponibilidade inicial de energia em um processo de combustão, pode-se afirmar que a capacidade máxima de trabalho dos produtos de combustão, na temperatura adiabática de chama, é dada pela diferença entre o poder calorífico e esta irreversibilidade. Tal capacidade máxima de trabalho é a exergia dos produtos de combustão na temperatura de chama adiabática. Esta formulação, embora exata, apresenta contudo alguma dificuldade para ser aplicada ao longo de uma variação de temperatura, onde o método exergético

resulta de aplicação mais direta, sendo fundamentalmente similar em termos de resultados e interpretação termodinâmica.

Tendo em conta as formulações mais genéricas para a entalpia, define-se a exergia de cada espécie química presente nos produtos de combustão como:

$$ex_i = v_i (h_{f_i} + \Delta h_i - T_0 s_i) \quad (4.16)$$

A variação da exergia de um sistema realizando um processo corresponde ao trabalho reversível  $W_{rev}$ , e representa o trabalho máximo que o sistema pode realizar durante tal processo. Na ausência de quaisquer variações nas energias cinética e potencial, a expressão para determinar o trabalho reversível perdido em um processo de combustão em regime permanente que envolve transferência de calor somente com as vizinhanças a temperatura  $T_0$  pode ser obtido por:

$$I = W_{rev} = \sum_R v_i \left( h_{f_i} + \Delta h_i - T_0 s_i \right) - \sum_P v_i \left( h_{f_i} + \Delta h_i - T_0 s_i \right) \quad (4.17)$$

Esta expressão portanto representa a perda de exergia total observada em um processo de combustão, decorrente da irreversibilidade de sua reação química e pode também ser escrita como:

$$ex_{perdida} = \sum_R v_i ex_i - \sum_P v_i ex_i \quad (4.18)$$

Considerando agora o resfriamento dos produtos de combustão desde a temperatura de chama adiabática até a temperatura ambiente, a energia desta mistura gasosa em uma temperatura qualquer entre a temperatura de chama adiabática e a temperatura ambiente pode ser dada por:

$$Q_L = PCI - (HFC - HP)_{TAC-\Delta T} \quad (4.19)$$

Da mesma forma, pode-se determinar a exergia desta mistura gasosa em uma temperatura qualquer entre a temperatura de chama adiabática e a temperatura ambiente. A exergia liberada pelos produtos de combustão quando os mesmos são resfriados desde a temperatura de chama adiabática até a temperatura ambiente será:

$$ex_L = Q_L - \left[ \left( \frac{Q_L}{T - T_0} \right) T_0 \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) - R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (4.20)$$

## CAPÍTULO 5 - SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E RESULTADOS

Neste capítulo, apresenta-se o programa de simulação computacional utilizado para o cálculo da temperatura de chama adiabática, como também para a determinação da composição e das transferências de energia e exergia liberadas pelos produtos de combustão desde esta temperatura até a temperatura ambiente. Na execução deste programa foram empregadas as Subrotinas da Biblioteca Matemática NAG (Numerical Algorithm Groups), que solucionam o sistema de equações lineares associados à determinação da composição química em equilíbrio dos produtos de combustão.

Apresentam-se também tabelas e gráficos gerados pela simulação para vários combustíveis variando parâmetros que, de antemão, possam ser de importância nos processos de combustão. Como exemplo desses parâmetros pode-se citar o coeficiente de excesso de ar, a temperatura de entrada do ar na câmara de combustão, a temperatura ambiente, a umidade relativa do ar, e ainda a pressão de operação na câmara de combustão. Na seleção dos combustíveis a serem estudados buscou-se atender a uma diversidade de casos em termos de peso molecular e composição, selecionando-se assim o metano ( $\text{CH}_4$ ), o etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) e o octano ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ), combustíveis de propriedades conhecidas e de extenso uso comercial.

### 5.1 - DESCRIÇÃO DO PROGRAMA TACCD

O programa TACCD foi desenvolvido em Linguagem FORTRAN utilizando o compilador da MICROSOFT versão 5.1. Como já foi mencionado anteriormente, o objetivo básico deste programa consiste inicialmente em calcular a temperatura de chama adiabática de um combustível de fórmula molecular equivalente a  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_k$ , considerando o efeito da dissociação, para que se avalie então a energia e exergia que os produtos de combustão possam transferir para um meio circunvizinho, sendo posteriormente resfriados até a temperatura ambiente.

Para que esta temperatura seja conhecida, é necessário estabelecer o equilíbrio químico entre as espécies presentes nos produtos de combustão. A formulação do equilíbrio químico foi descrita no tópico 2.7 do Capítulo 2, cujo método de solução do sistema de equações lineares resultantes desta formulação utiliza uma subrotina da biblioteca matemática NAG (Numerical Algorithm Groups). A solução do equilíbrio químico depende da temperatura e do vetor estimativa das frações molares para cada espécie presente nos produtos de combustão. Este vetor é calculado pela Subrotina PTSD, que considera como espécies químicas presentes em tais produtos apenas  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ , ou seja, as espécies químicas sem dissociação. A temperatura utilizada para iniciar o processo de iteração que visa determinar as constantes de equilíbrio que, por sua vez, são necessárias para calcular a composição química em equilíbrio dos produtos de combustão, é a temperatura de chama adiabática sem dissociação, pois a composição química em equilíbrio das espécies presentes nos produtos de combustão deve ser determinada abaixo desta temperatura. Esta hipótese é admissível, pois a temperatura de chama adiabática com dissociação é sempre menor do que a temperatura de chama adiabática, que despreza tais efeitos.

Conhecidas a composição dos produtos de chama e dada uma variação de temperatura desde a temperatura de chama adiabática, sem e com dissociação, pode-se avaliar a transferência de energia e exergia contidas nos produtos de combustão para o meio circunvizinho.

### 5.1.1 - BIBLIOTECA MATEMÁTICA NAG

O desenvolvimento rápido dos computadores digitais proporciona cada vez mais a oportunidade de se desenvolver métodos numéricos sofisticados para a solução de problemas matemáticos, e ainda a disponibilidade de estabelecer códigos computacionais para implementá-los. A biblioteca matemática NAG (Numerical Algorithm Groups) consiste em um conjunto de subrotinas matemáticas codificadas em linguagem de programação

FORTTRAN, utilizadas para solucionar diversos problemas numéricos. É importante salientar que o usuário desta biblioteca deve saber selecionar a subrotina mais adequada ao seu problema numérico, para que o mesmo interprete com clareza o modelo matemático empregado pela subrotina selecionada e assegure a precisão dos resultados.

Após analisar o problema numérico resultante do sistema de equações lineares para determinar a composição química em equilíbrio dos produtos de combustão verificou-se que a subrotina da biblioteca NAG que se enquadra melhor na sua solução é a subrotina F04ARF. Esta subrotina soluciona sistemas de equações lineares do tipo  $Ax = B$ , que se adapta ao sistema de equações lineares do problema existente. Como particularidades desta subrotina, pode-se dizer que a matriz A contem os coeficientes reais do sistema de equações, o vetor x contem a solução aproximada do sistema de equações, e o vetor B é o vetor solução do sistema considerado. Devido à amplitude de variação dos coeficientes numéricos do sistema de equações deve-se ressaltar que os mesmos devem ser declarados como vetores de dupla precisão, assegurando assim a solução precisa do sistema de equações.

Como primeiro passo para a utilização da biblioteca NAG, deve-se gravá-la no subdiretório FORTRAN\LIB. A sua chamada deve vir no corpo do programa da seguinte maneira: CALL F04ARF(A,IA,B,N,X,WKSPCE,IFAIL). Nesta sequência A representa a matriz dos coeficientes reais; IA representa o número de elementos de A; B representa a solução exata do sistema de equações; N representa o número de elementos de B; x representa a solução aproximada do vetor solução; WKSPCE representa o vetor de espaço de trabalho e IFAIL representa uma mensagem de erro.

## 5.2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM EQUILÍBRIO DOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO

Neste tópico apresentam-se gráficos da composição química em equilíbrio dos produtos de combustão considerando a formação de 10 espécies químicas devido ao fenômeno da dissociação, para alguns combustíveis de fórmula molecular equivalente a

$C_xH_yO_zN_k$ . A determinação da composição química em equilíbrio de tais produtos é necessária, para que se possa avaliar as propriedades termodinâmicas da mistura de gases produzidos na queima do combustível. Como valores dos parâmetros necessários para se calcular tais composições adotam-se:

- pressão de trabalho = 1 bar
- temperatura de entrada do ar na câmara de combustão = 300 K
- umidade relativa do ar fornecido ao processo de combustão = 0.00
- temperatura ambiente = 300 K

Considerando a importância da composição química em equilíbrio dos produtos de combustão, para que se atinja o objetivo deste trabalho, ou seja, a determinação da temperatura de chama adiabática considerando os efeitos de dissociação como também as transferências de energia e exergia contidas nos produtos de combustão a partir desta temperatura, apresenta-se a seguir alguns gráficos de tais composições, para que o fenômeno da dissociação de algumas espécies químicas possa ser evidenciado.

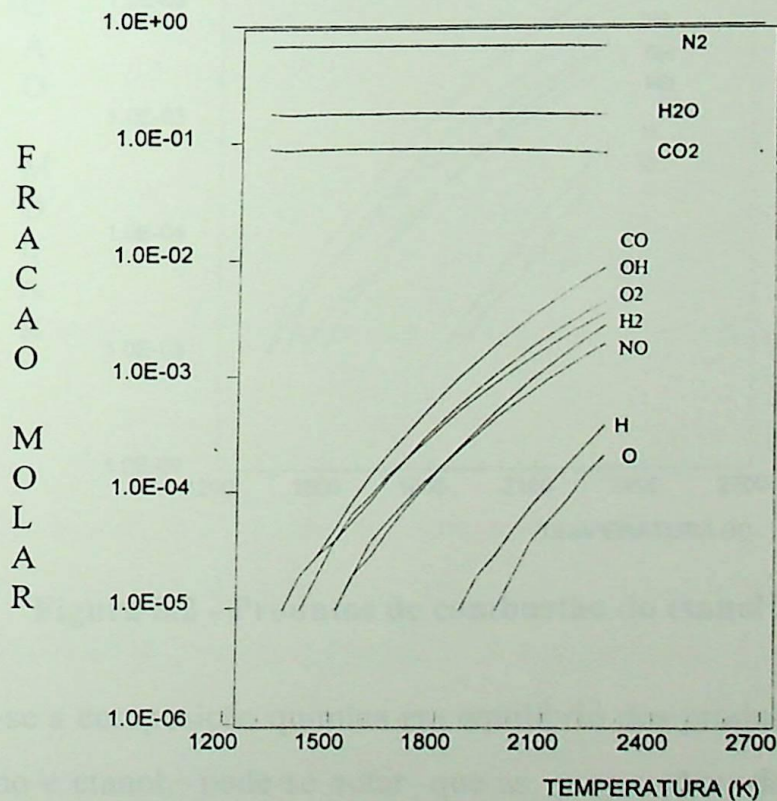


Figura 5.1 - Produtos de combustão do metano

Analisando-se a Figura 5.1 acima, observa-se, como esperado, que o fenômeno de dissociação é expressivo para temperaturas acima de 1300 K. Pode-se notar também que, a medida que se aumenta a temperatura da mistura de gases formada pelos produtos de combustão, aumentam-se as frações molares das espécies químicas resultantes da dissociação das respectivas espécies químicas considerando a combustão estequiométrica. No caso do combustível metano, nota-se que as espécies químicas que mais se dissociam são o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), sendo que a dissociação do nitrogênio pouco influencia no equilíbrio químico estabelecido. Pode-se notar que algumas reações de dissociação são mais expressivas do que outras devido à variação da proporção das frações molares de cada espécie química

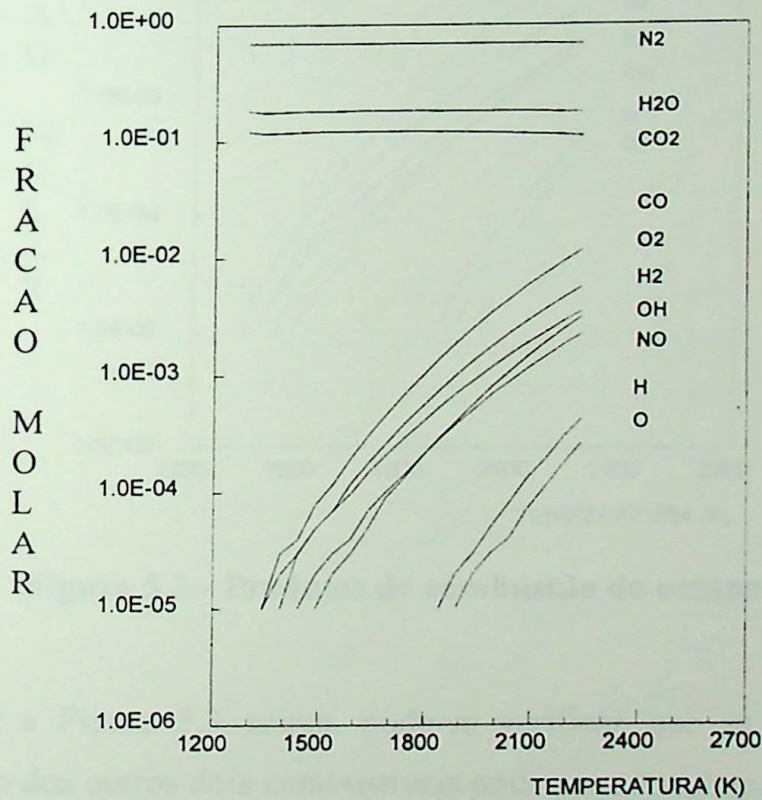
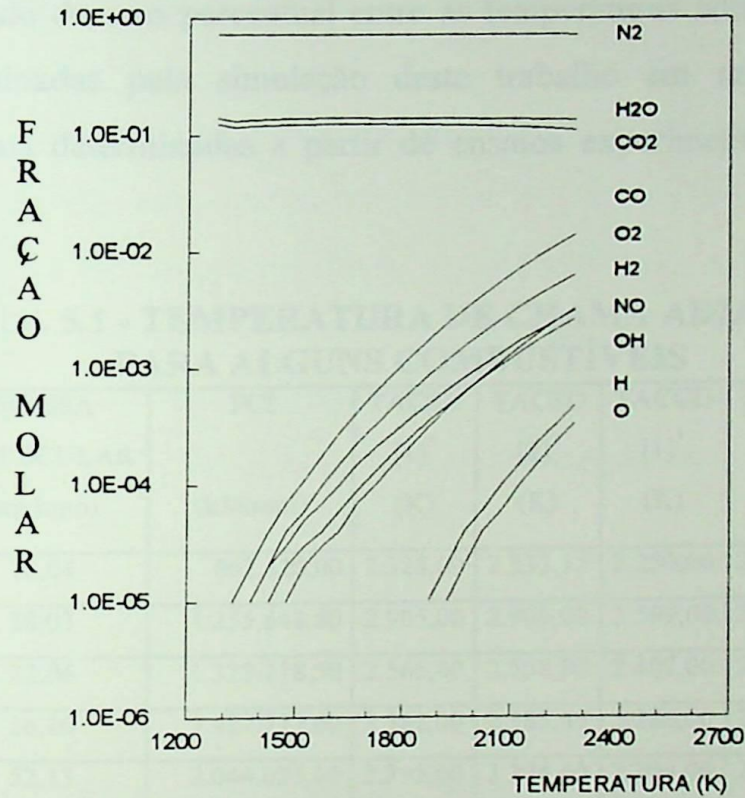


Figura 5.2 - Produtos de combustão do etanol

Comparando-se a composição química em equilíbrio dos produtos de combustão dos combustíveis metano e etanol, pode-se notar que as proporções das espécies químicas formadas devido ao fenômeno da dissociação se diferem, pois o número de mole de cada elemento químico presente nos combustíveis também se difere. Desta forma, algumas

espécies químicas são mais expressivas na composição química em equilíbrio dos produtos de combustão do combustível etanol do que no combustível metano, o que pode ocasionar numa maior ou menor quantidade de energia liberada por tais produtos. Pode-se notar que as frações molares das espécies químicas que contêm os elementos químicos carbono, hidrogênio e oxigênio é maior para o combustível etanol do que para o combustível metano, pois o número de átomos destes elementos para cada combustível é diferente.



**Figura 5.3 - Produtos de combustão do octano**

Analisando-se a Figura 5.3 acima, pode-se verificar que as mesmas observações feitas na comparação dos outros dois combustíveis pode ser considerada para o combustível octano. O número de átomos dos elementos químicos carbono e hidrogênio na fórmula molecular deste combustível difere dos outros dois apresentados anteriormente, ocasionando numa maior quantidade, em termos de frações molares, de espécies químicas que contêm tais elementos na composição química resultante.

## 5.3 - TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA

Neste tópico apresenta-se uma tabela com as temperaturas adiabáticas de chama sem e com dissociação para uma série de combustíveis, comparando quando possível, os resultados obtidos através da simulação deste trabalho com resultados obtidos por outros autores, seja através de simulações ou através de resultados experimentais. Inclui-se também nesta tabela o cálculo do erro percentual entre as temperaturas adiabáticas de chama com dissociação determinadas pela simulação deste trabalho em relação às temperaturas adiabáticas de chama determinadas a partir de ensaios experimentais segundo referência citada.

**TABELA 5.1 - TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA  
PARA ALGUNS COMBUSTÍVEIS**

COMBUSTIVE L $C_xH_yO_zN_k$	MASSA MOLECULAR (kg/kmo)	PCI (kJ/kmol)	TACSD [1] <sup>*</sup> (K)	TACSD [2] <sup>*</sup> (K)	TACCD [1] <sup>*</sup> (K)	TACCD [2] <sup>*</sup> (K)	TAC [1] <sup>*</sup> (K)	ERRO $\Delta\%$
CH <sub>4</sub>	16,04	802.320,00	2.328,00	2.333,15	2.250,00	2.227,94	2.148,00	3,72
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	28,03	1.255.648,80	2.905,00	2.909,00	2.599,00	2.537,27	2.600,00	-2,41
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	32,06	1.323.118,50	2.566,00	2.558,90	2.407,00	2.106,68	2.248,00	-6,29
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	36,10	1.427.723,60	2.382,00	2.385,45	2.286,00	2.260,60	2.168,00	4,27
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	52,13	2.044.035,00	2.395,00	2.398,40	2.294,00	2.268,01	2.200,00	3,09
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	68,16	2.658.408,80	-	2404,10	-	2.271,10	-	-
CO	28,00	283.627,41	2.530,00	2.529,80	2.403,00	2.341,31	2.400,00	-2,45
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (L)	114,23	5.115.790,55	2.395,00	2.413,15	-	2.276,10	-	-
CH <sub>4</sub> O (L)	36,06	676.364,40	2.338,00	2.338,10	2.246,00	2.224,53	-	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (L)	52,10	1.277.981,80	2.367,00	2.359,05	2.279,00	2.238,96	-	-

\* 1 - resultados apresentados por Glassman (1977).

2 - resultado obtido pela simulação deste trabalho.

Analisando-se os dados da Tabela 5.1 acima, pode-se verificar que os resultados obtidos pela simulação computacional no presente trabalho são satisfatórios, quando comparados com os resultados obtidos segundo outros autores, seja através de simulações computacionais, seja através de ensaios experimentais. Nota-se que, para alguns

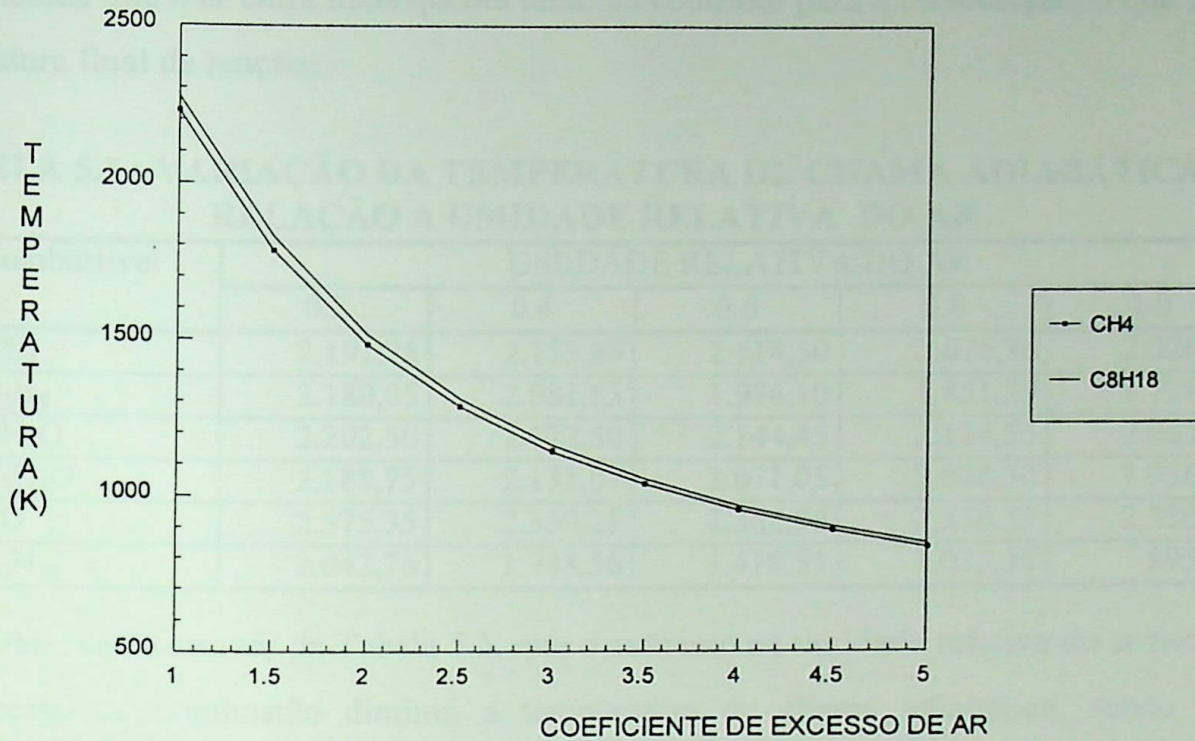
combustíveis, o erro é negativo, significando que a temperatura de chama adiabática determinada pela simulação é menor que a temperatura de chama adiabática experimental. Considera-se os resultados obtidos através da simulação aceitáveis devido a pequena amplitude no erro.

#### 5.4 - ESTUDO PARAMÉTRICO DA TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA

Neste tópico procura-se analisar a influência de alguns parâmetros nos processos de combustão. A importância desta análise deve-se ao fato de que estes parâmetros possam a vir interferir significativamente na eficiência térmica dos processos de combustão, pois a mesma está diretamente relacionada a temperatura máxima alcançada por seus produtos. Dentre estes parâmetros pode-se listar: coeficiente de excesso de ar, temperatura de entrada do ar na câmara de combustão, umidade relativa do ar fornecido ao processo de combustão e pressão de operação da câmara de combustão.

Sendo assim, apresenta-se a seguir as respectivas tabelas e gráfico relacionando a variação da temperatura de chama adiabática com dissociação em relação aos parâmetros considerados, para vários combustíveis.

Analisando-se a figura abaixo, percebe-se que o incremento do coeficiente de excesso de ar diminui significativamente a temperatura de chama adiabática, como poderia ser esperado.



**Figura 5.4 - Variação da temperatura de chama adiabática com o coeficiente de excesso de ar**

**TABELA 5.2 - VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA EM RELAÇÃO A TEMPERATURA DE ENTRADA DO AR (TEA)**

Combustível	TEA (K)				
	300	350	400	450	500
CH <sub>4</sub>	2.227,94	2.250,36	2.271,17	2.291,80	2.312,08
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.268,01	2.289,34	2.309,50	2.330,41	2.350,40
CH <sub>4</sub> O	2.224,53	2.243,78	2.264,10	2.280,22	2.297,55
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	2.238,96	2.259,38	2.278,64	2.297,59	2.316,25
CO	2.381,37	2.394,72	2.407,57	2.420,28	2.432,87
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	2.276,10	2.297,22	2.317,23	2.338,15	2.357,15

Observa-se através da Tabela 5.2, que o aumento da temperatura de entrada do ar na câmara de combustão aumenta a temperatura de chama adiabática, conseqüentemente podendo aumentar a eficiência térmica do processo de combustão. Deve-se salientar que este aumento na temperatura de chama adiabática é limitado. Para 200 K de incremento na temperatura do ar, observou-se uma variação menor que 100 K na temperatura de chama, já

que a medida que o ar entra mais quente também contribui para a dissociação, o que reduz a temperatura final da reação.

**TABELA 5.3 - VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA EM RELAÇÃO A UMIDADE RELATIVA DO AR**

Combustível	UMIDADE RELATIVA DO AR				
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
CH <sub>4</sub>	2.191,75	2.153,65	2.114,50	2.076,76	2.026,01
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.180,05	2.081,83	1.974,10	1.851,29	1.721,06
CH <sub>4</sub> O	2.202,50	2.172,50	2.144,45	2.116,55	2.084,42
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	2.188,75	2.131,07	2.071,05	2.008,30	1.936,98
CO	2.375,35	2.369,25	2.362,96	2.356,55	2.350,00
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	2.042,76	1.748,56	1.418,51	1.033,34	895,65

Observa-se através da Tabela 5.3, que o aumento na umidade relativa do ar fornecido ao processo de combustão diminui a temperatura de chama adiabática, sendo que a proporção desta variação esta relacionada com a natureza do combustível. Nota-se que para alguns combustíveis esta variação é desprezível, mas para outros a avaliação da influência deste parâmetro nos processos de combustão pode ser de suma importância. Por exemplo, para os combustíveis C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> esta variação é considerável, sendo que para o primeiro é da ordem de aproximadamente 27% e para o segundo de aproximadamente 128 %. Certamente tal efeito mais pronunciado em alguns casos tem a ver com a relação ar/combustível a cada caso, embora este aspecto requeira maior aprofundamento.

**TABELA 5.4 - VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE CHAMA ADIABÁTICA EM RELAÇÃO A PRESSÃO DE OPERAÇÃO DA CÂMARA DE COMBUSTÃO**

Combustível	PRESSÃO DE OPERAÇÃO (BAR)				
	3	5	7	10	50
CH <sub>4</sub>	2.251,75	2.261,43	2.266,67	2.272,21	2.296,32
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.295,00	2.306,07	2.312,84	2.319,59	2.344,81
CH <sub>4</sub> O	2.248,94	2.258,84	2.265,60	2.270,85	2.293,55
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	2.265,12	2.275,50	2.281,82	2.288,11	2.311,56
CO	2.426,25	2.445,40	2.457,80	2.470,48	2.521,75
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	2.304,83	2.316,37	2.323,45	2.330,53	2.357,09

Observa-se através da Tabela 5.4, que o aumento na pressão de operação da câmara de combustão aumenta a temperatura de chama adiabática, já que de um modo geral

pressões mais altas se opõe a dissociação. Contudo, deve-se salientar que este aumento na temperatura de chama adiabática, mesmo para amplas variações da pressão, pode ser considerado pequeno, correspondendo na tabela anterior a cerca de 4%.

## 5.5 - ENERGIA E EXERGIA LIBERADAS PELOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO

Neste tópico avalia-se as quantidades de energia e exergia liberadas pelos produtos de combustão, quando os mesmos são resfriados desde a temperatura de chama adiabática até a temperatura ambiente. Para que a avaliação fique mais detalhada, incluem-se gráficos quantitativos de ambos os casos, ou seja, considerando o fenômeno de dissociação dos produtos de combustão ou não. Nesta avaliação estabelece-se que o ar fornecido ao processo de combustão esteja nas seguintes condições:

- coeficiente de excesso de ar = 1,15
- umidade relativa do ar = 50%
- temperatura de entrada do ar = 300 K
- pressão de operação = 1 bar

Apresentam-se a seguir gráficos para alguns combustíveis considerando a transferência de energia e exergia contidas nos produtos de combustão para o meio circunvizinho, desde a temperatura de chama adiabática até a temperatura ambiente..

Comparando-se as Figuras 5.7 e 5.8 a seguir verifica-se que, apesar das temperaturas adiabáticas de chama considerando ou não a dissociação se diferirem, a energia total transferida ao longo do resfriamento dos produtos não se altera. Este fato pode ser esperado, pois nos processos termodinâmicos para os sistemas reativos, a energia disponível, globalmente, independe da dissociação e de seu efeito sobre a temperatura de chama adiabática, diversamente do comportamento da exergia. Esta última propriedade permite associar, como já explanado, simultaneamente os efeitos da temperatura e dos fluxos de calor. Embora a recombinação dos produtos ocorra durante o resfriamento e devolva a

energia utilizada nas reações endotérmicas de dissociação, tais processos acontecem sob níveis mais baixos de temperatura, sem devolver a mesma exergia consumida.

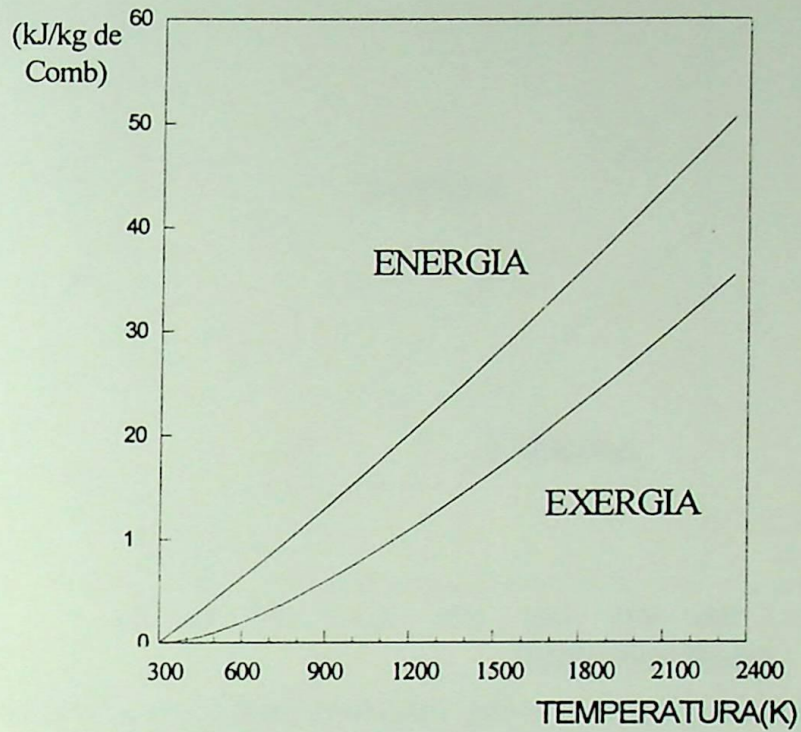


Figura 5.7 - Energia e exergia liberadas pelos produtos de combustão do metano, sem considerar a dissociação

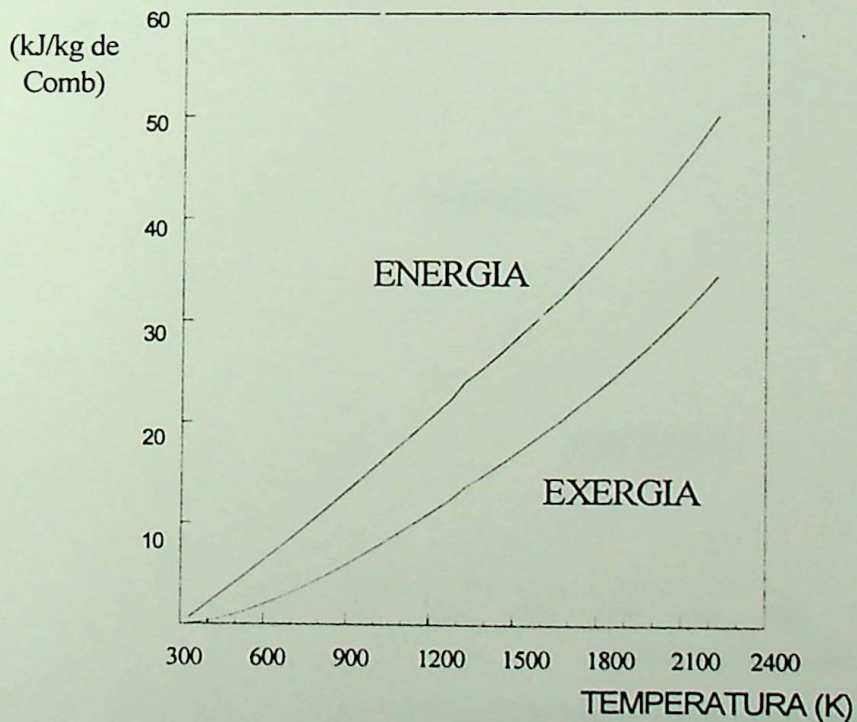


Figura 5.8 - Energia e exergia liberadas pelos produtos de combustão do metano, considerando a dissociação

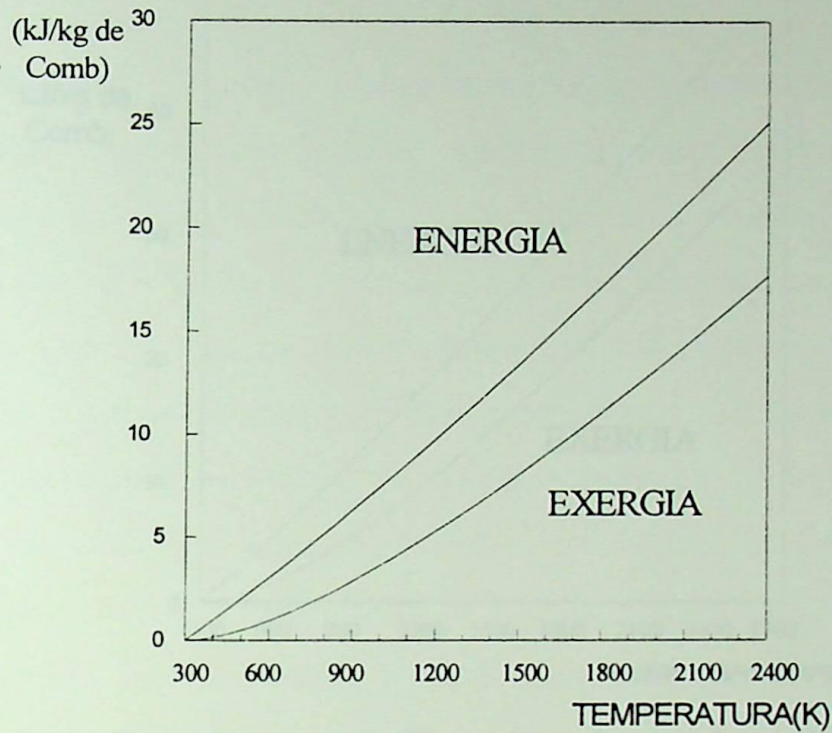


Figura 5.9 - Energia e exergia liberadas pelos produtos de combustão do etanol, sem considerar a dissociação.

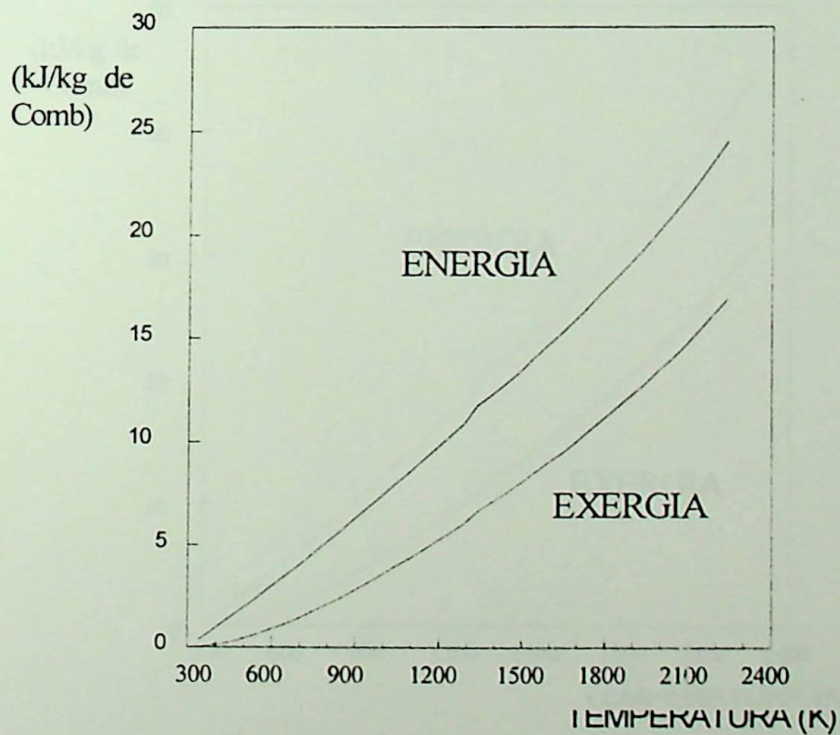


Figura 5.10 - Energia e exergia liberadas pelos produtos de combustão do etanol, considerando a dissociação.

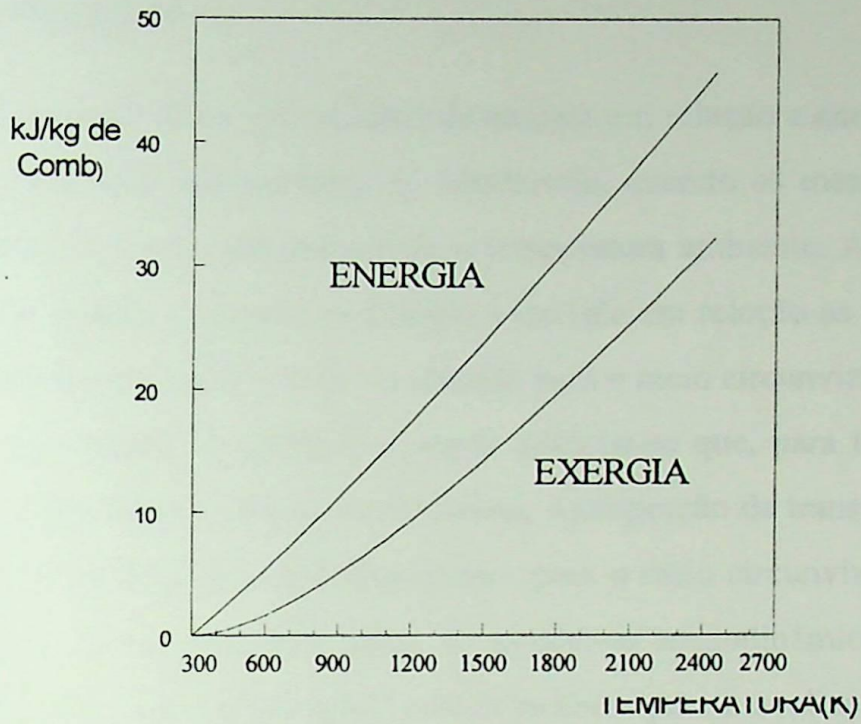


Figura 5.11 - Energia e exergia liberadas pelos produtos de combustão do octano, sem considerar a dissociação.

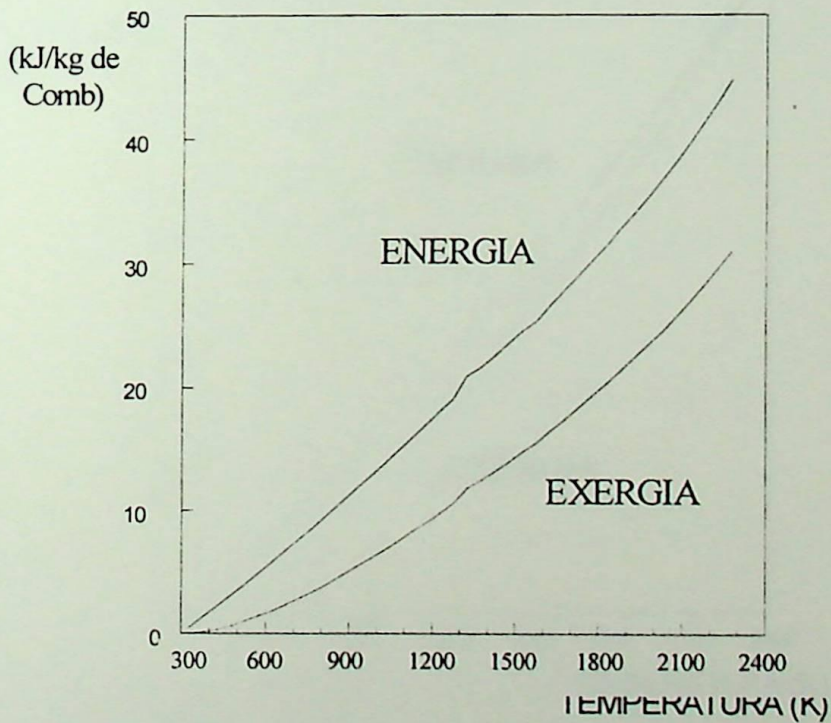


Figura 5.12 - Energia e exergia liberadas pelos produtos de combustão do octano, considerando a dissociação.

## 5.6 - RELAÇÕES DE ENERGIA E EXERGIA LIBERADAS PELOS PRODUTOS DE COMBUSTÃO

Nesta análise estabelecem-se relações de energia em relação a energia total e exergia em relação a exergia total dos produtos de combustão, quando os mesmos são resfriados desde a temperatura de chama adiabática até a temperatura ambiente. A importância desta análise consiste em avaliar o quanto de energia e exergia em relação as ambas quantidades totais são transferidas pelos produtos de combustão para o meio circunvizinho.

Analisando-se ambos os gráficos a seguir percebe-se que, para temperaturas iguais dos produtos de combustão do mesmo combustível, a proporção da transferência de energia em relação a energia total, com e sem dissociação, para o meio circunvizinho são idênticas, pois a quantificação destas grandezas parte do equilíbrio termodinâmico estabelecido dos produtos de combustão. Esta observação é válida também para a avaliação da transferência de exergia.

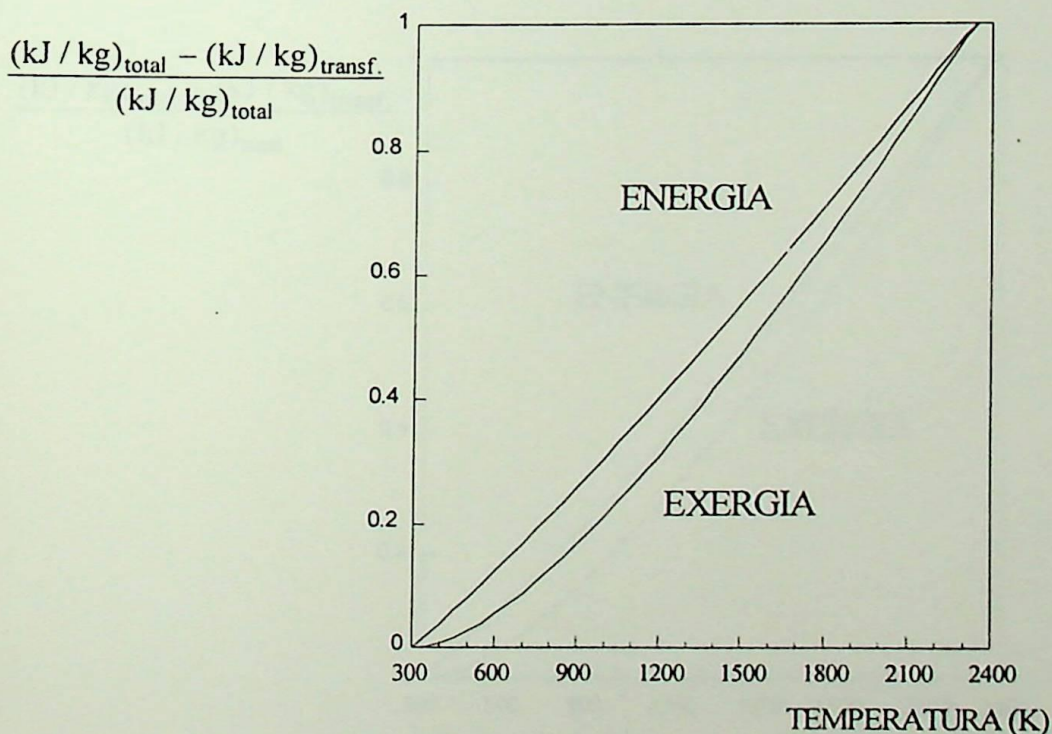


Figura 5.13 - Relação energia/energia total e exergia/exergia total dos produtos de combustão do metano, sem dissociação.

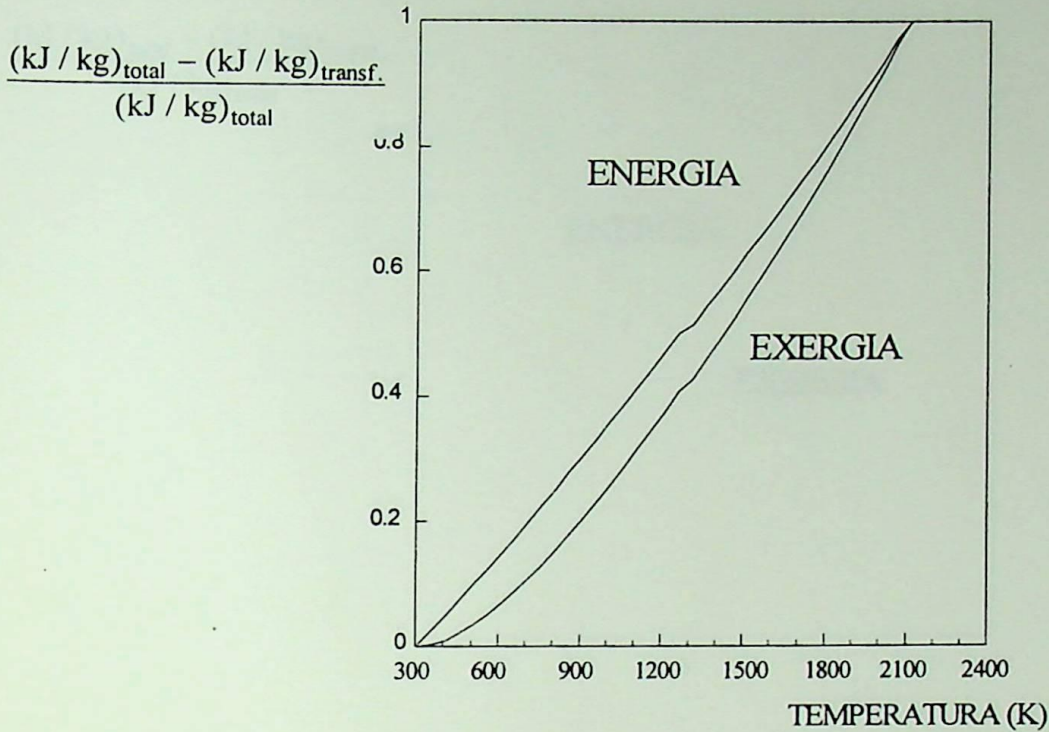


Figura 5.14 - Relação energia/energia total e exergia/exergia total dos produtos de combustão do metano, considerando dissociação.

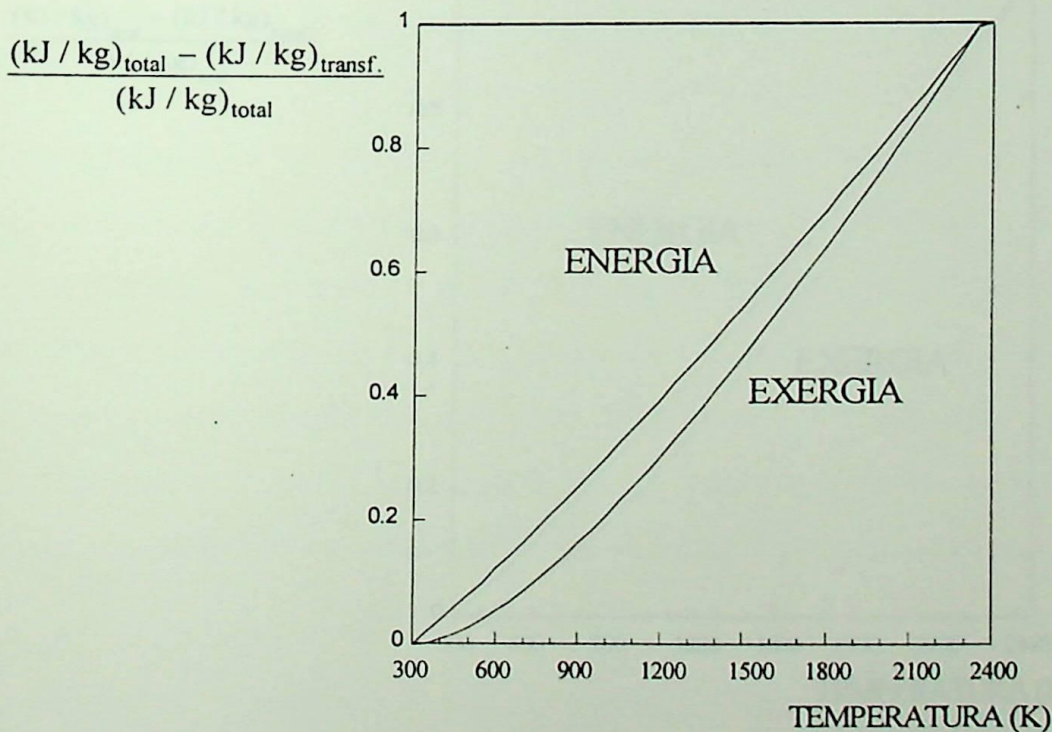


Figura 5.15 - Relação energia/energia total e exergia/exergia total dos produtos de combustão do etanol, sem dissociação.

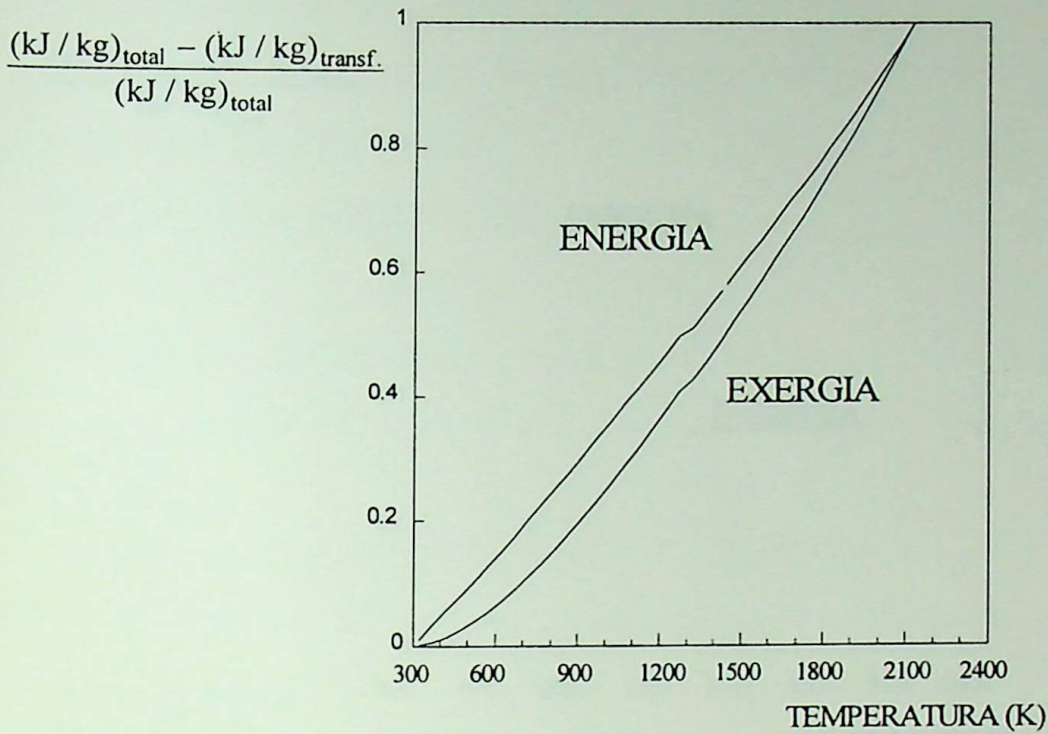


Figura 5.16 - Relação energia/energia total e exergia/exergia total dos produtos de combustão do etanol, considerando dissociação.

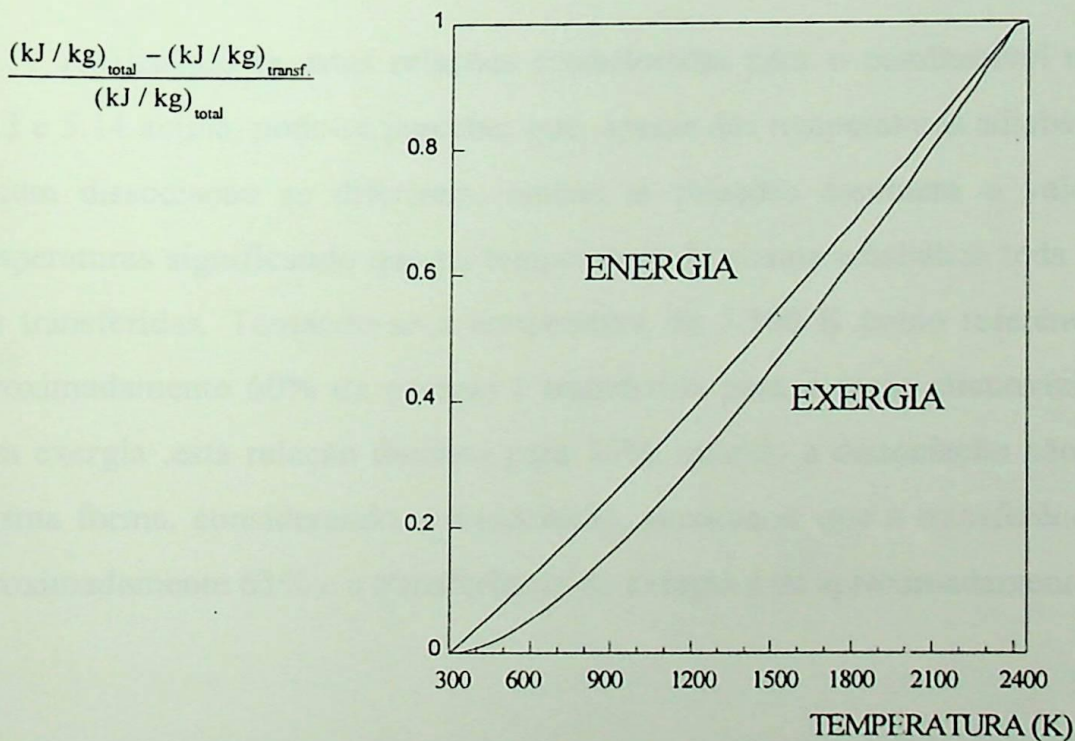
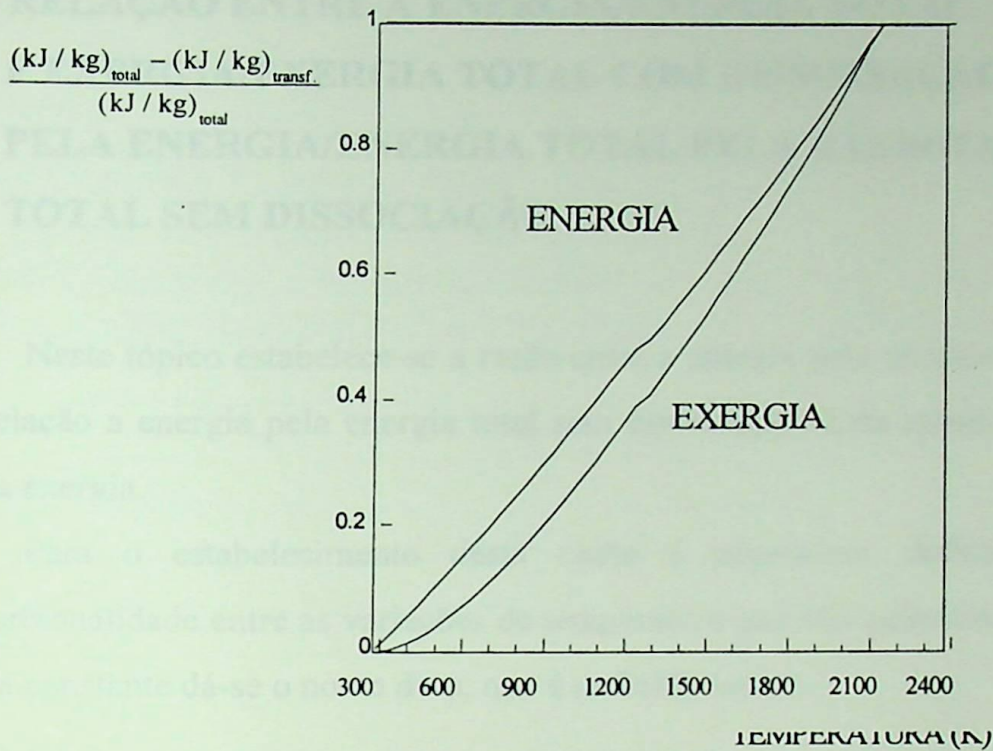


Figura 5.17 - Relação energia/energia total e exergia/exergia total dos produtos de combustão do octano, sem dissociação.



**Figura 5.18 - Relação energia/energia total e exergia/exergia total dos produtos de combustão do octano, considerando dissociação.**

Analisando-se estas relações estabelecidas para o combustível metano nas Figuras 5.13 e 5.14 acima, pode-se perceber que, apesar das temperaturas adiabáticas de chama sem e com dissociação se diferirem, ambas as relações assumem o valor unitário a estas temperaturas significando que na temperatura de chama adiabática toda a energia e exergia são transferidas. Tomando-se a temperatura de 1.500 K como referência, percebe-se que aproximadamente 60% da energia é transferida para o meio circunvizinho, enquanto que para exergia esta relação diminui para 50%, quando a dissociação não é considerada. Da mesma forma, considerando a dissociação, percebe-se que a transferência de energia é de aproximadamente 63% e a transferência de exergia é de aproximadamente 55%.

## 5.7 - RELAÇÃO ENTRE A ENERGIA/ENERGIA TOTAL E EXERGIA/EXERGIA TOTAL COM DISSOCIAÇÃO PELA ENERGIA/ENERGIA TOTAL PELA EXERGIA/EXERGIA TOTAL SEM DISSOCIAÇÃO

Neste tópico estabelece-se a razão entre a energia pela energia total com dissociação em relação a energia pela energia total sem dissociação. Esta mesma razão é estabelecida para a exergia.

Para o estabelecimento desta razão é necessário definir uma constante de proporcionalidade entre as variações de temperatura que são admitidas em ambos os casos. A esta constante dá-se o nome de  $\varphi$ , que é definido como:

$$\varphi = \frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{TOTAL}_{C/S}}} \quad (5.1)$$

Nesta equação o numerador representa o incremento a ser adicionado a partir da temperatura ambiente e o denominador representa a variação entre as temperaturas adiabáticas de chama e temperatura ambiente para o caso considerando o efeito de dissociação e o caso que desconsidera tal efeito. Apresentam-se a seguir tabelas que relacionam estas grandezas.

Analisando a Tabela 5.5 abaixo, verifica-se que, por exemplo, para um  $\varphi$  igual a 0,5 a razão entre a energia/energia total com dissociação pela energia/energia total sem dissociação é de aproximadamente 5%, ou seja, o impacto do fenômeno da dissociação dos produtos de combustão afeta em 5% na energia transferida pelo sistema. Observa-se que esta razão aumenta à medida que a temperatura aumenta, até que esta relação assumo o valor unitário, indicando assim que na temperatura de chama adiabática toda a energia contida no sistema pode ser transferida. A importância de se estabelecer esta relação consiste em

demonstrar o efeito da dissociação nas respectivas transferências de energia e exergia pelos produtos de combustão.

**TABELA 5.5 - RELAÇÃO ENTRE A ENERGIA/ENERGIA TOTAL COM DISSOCIAÇÃO PELA ENERGIA/ENERGIA TOTAL SEM DISSOCIAÇÃO, e EXERGIA/EXERGIA TOTAL COM DISSOCIAÇÃO PELA EXERGIA/EXERGIA TOTAL SEM DISSOCIAÇÃO DO METANO.**

$\phi$	$(En/En_t)_{c/s}$	$(Ex/Ex_t)_{c/s}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,9397	0,8974
0,2	0,9472	0,9341
0,3	0,9466	0,9351
0,4	0,9470	0,9384
0,5	0,9482	0,9419
0,6	0,9503	0,9469
0,7	0,9459	0,9428
0,8	0,9523	0,9511
0,9	0,9684	0,9611
1,0	1,0	1,0

**TABELA 5.6 - RELAÇÃO ENTRE A ENERGIA/ENERGIA TOTAL COM DISSOCIAÇÃO PELA ENERGIA/ENERGIA TOTAL SEM DISSOCIAÇÃO, e EXERGIA/EXERGIA TOTAL COM DISSOCIAÇÃO PELA EXERGIA/EXERGIA TOTAL SEM DISSOCIAÇÃO DO ETANOL.**

$\phi$	$(En/En_t)_{c/s}$	$(Ex/Ex_t)_{c/s}$
0.0	0.0	0.0
0.1	0.9412	0.9153
0.2	0.9402	0.9271
0.3	0.9421	0.9267
0.4	0.9408	0.9300
0.5	0.9414	0.9349
0.6	0.9435	0.9382
0.7	0.9358	0.9323
0.8	0.9462	0.9437
0.9	0.9639	0.9630
1.0	1.0	1.0

**TABELA 5.7 - RELAÇÃO ENTRE A ENERGIA/ENERGIA TOTAL COM DISSOCIAÇÃO PELA ENERGIA/ENERGIA TOTAL SEM DISSOCIAÇÃO, e EXERGIA/EXERGIA TOTAL COM DISSOCIAÇÃO PELA EXERGIA/EXERGIA TOTAL SEM DISSOCIAÇÃO DO OCTANO.**

$\varphi$	$(E_n/E_{n_t})_{c/s}$	$(E_x/E_{x_t})_{c/s}$
0.0	0.0	0.0
0.1	0.9351	0.9182
0.2	0.9343	0.9152
0.3	0.9327	0.9224
0.4	0.9327	0.9220
0.5	0.9407	0.9350
0.6	0.9364	0.9311
0.7	0.9293	0.9251
0.8	0.9413	0.9389
0.9	0.9609	0.9594
1.0	1.0	1.0

Uma outra observação importante que se pode verificar através da análise das tabelas apresentadas anteriormente, consiste no fato de que as relações estabelecidas entre as transferências de exergia são mais sensíveis ao fenômeno da dissociação. em relação a energia, apesar da pequena diferença quantitativa.

## 6.0 - CONCLUSÃO E COMENTÁRIOS

O estudo da combustão considerando a dissociação apresenta considerável complexidade analítica comparativamente à situação onde este fenômeno não é considerado. Contudo, além da dissociação apresentar-se relevante sobretudo em temperaturas acima de aproximadamente 1300 K, os estudos dos fluxos de entalpia são pouco afetados pelo equilíbrio dos produtos de combustão, justificando a postura frequente de se desprezar este fenômeno nos cálculos de processos de combustão, que em geral se limitam aos aspectos energéticos envolvidos. Entretanto, ao aplicar o método exergético na análise de sistemas de combustão, o que permite melhorar em muito a compreensão do significado das perdas envolvidas, o equilíbrio termodinâmico estabelecido pelos produtos de combustão recomenda que se inclua o efeito da dissociação, proporcionando um entendimento mais claro da degradação da exergia durante o resfriamento de tais produtos, desde sua temperatura de chama adiabática até a condição ambiente.

Neste trabalho pode-se mostrar a importância relativa da dissociação, apresentando-se a diferença entre as transferências de energia e exergia a partir de produtos de combustão em resfriamento. Procurou-se igualmente evidenciar a importância da análise detalhada dos processos de combustão, substituindo-se a hipótese de combustão completa pela hipótese de equilíbrio químico dado em função da temperatura, de modo a considerar o fenômeno da dissociação. Esta condição é primordial, pois a composição dos produtos de combustão sob temperaturas elevadas difere significativamente dos modelos estequiométricos usuais, sendo que a inclusão das reações de dissociação no cálculo da composição química em equilíbrio dos produtos de combustão proporciona um valor da temperatura de chama adiabática mais próximo dos valores observados nos estudos experimentais.

Devido à complexidade dos cálculos e ao grande número de iterações envolvidas na determinação da composição química em equilíbrio dos produtos de combustão, neste trabalho considerando 10 espécies químicas, a utilização de um computador torna-se essencial, aumentando enormemente a velocidade de cálculo e proporcionando uma versatilidade maior com relação à gama de casos estudados.

No estudo da temperatura de chama adiabática desenvolvido no Capítulo 5 desta dissertação, pode-se confirmar a importância da dissociação na determinação da composição em equilíbrio dos produtos de combustão, que por sua vez é necessária no cálculo desta temperatura. A Tabela 5.1 destaca os valores das temperaturas adiabáticas de chama considerando ou não o efeito da dissociação para uma série de combustíveis, sejam obtidos por simulação computacional ou sejam obtidos por ensaios experimentais, podendo-se assim verificar que os valores determinados considerando o fenômeno da dissociação se aproximam dos valores experimentais, conforme o esperado.

No estudo paramétrico para a temperatura de chama adiabática analisou-se a influência de alguns parâmetros fundamentais ao processo de combustão. Com relação ao coeficiente de excesso de ar observou-se, como esperado, que o crescimento deste parâmetro diminui significativamente a temperatura de chama adiabática. Já com relação à temperatura de entrada do ar fornecido ao processo de combustão, a resposta da temperatura de chama adiabática é limitada ou seja, para uma variação de 200 K na temperatura de entrada do ar observou-se um acréscimo da ordem de 100 K naquela temperatura, exatamente devido aos efeitos dissipativos da dissociação. A elevação da umidade relativa do ar tende a diminuir a temperatura de chama adiabática, sendo que a proporção desta diminuição está diretamente relacionada com a natureza do combustível. Quanto à pressão de operação da câmara de combustão, seu incremento aumenta a temperatura de chama adiabática, pois a dissociação é atenuada sob pressões mais altas.

Com relação a energia e a exergia liberadas durante o resfriamento dos produtos de combustão, os resultados apresentaram-se conforme o esperado, ou seja, a dissociação acarreta uma sensível redução na disponibilidade termodinâmica, enquanto os fluxos entálpicos mostram-se praticamente inalterados. Como se apresenta no Capítulo 5, em particular no tópico final, o impacto da dissociação foi avaliado comparando-se as transferências de energia e exergia com e sem dissociação, permitindo concluir que a inclusão dos efeitos de variação da composição dos produtos implica em reduções na exergia superiores a 4%, sobretudo nas gamas de temperatura próximas à temperatura de chama.

Em termos das possíveis aplicações dos métodos e resultados deste trabalho, podem ser citados aperfeiçoamentos dos estudos de avaliação de desempenho de sistemas térmicos utilizando combustíveis em níveis de temperatura onde a dissociação se faça presente. Com efeito, os estudos de perdas e desempenho destes sistemas impõe a determinação dos fluxos de exergia nas entradas e nas saídas de sua superfície de controle, sendo que a diferença entre estes fluxos corresponde a exergia destruída, a ser evitada mediante ações de adequada operação, concepção e manutenção. Uma visão mais clara dos mecanismos de geração de entropia e destruição de exergia, como a que se desenvolve no presente estudo é uma ferramenta oportuna no sentido de discernir, dentre as perdas exergéticas de um dado sistema, quais aquelas efetivamente evitáveis. Neste sentido, cabe recordar que as perdas devidas à dissociação, do mesmo modo que as diferenças entre a energia livre dos reagentes e dos produtos, caracterizam perdas inevitáveis, impossíveis de serem reduzidas em termos práticos. Resulta daí, que um sistema que apresente dissociação possua dentre suas perdas uma parcela inevitável, como a quantificada no presente estudo.

Como possíveis linhas de estudo a serem desenvolvidas na seqüência do presente trabalho podem-se citar as seguintes sugestões:

- inclusão de enxofre e frações residuais de combustível não queimado na composição química do combustível e dos produtos de combustão, respectivamente.
- análise da influência da umidade relativa do ar sobre a composição de equilíbrio e as transferências de energia e exergia. Embora este aspecto tenha sido abordado, é visão do autor do presente estudo que o tema certamente pode apresentar resultados interessantes.
- incorporar este método em pacotes e sistemas computacionais para estudo de desempenho de sistemas térmicos.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - Bejan, A. (1988); Advanced Enngineering Thermodynamics,  
John Wiley & Sons.
- 2 - Campbell, A. S. (1979); Thermodynamic Analysis of Combustion Engines,  
John Wiley & Sons.
- 3 - Cengel, Y. A., Boles, M.A. (1989); Thermodynamics: An Engineering Approach,  
McGraw Hill, New York.
- 4 - Donatelli, J.L.M.; Nogueira, L.A.H. (1990); "Análise Exergética De Uma Caldeira De Grande Porte Empregando Gases Siderúrgicos", III Encontro Nacional de Ciências Térmicas, ENCIT/90, Itapema - SC.
- 5- Eastop, T D.; McConkey, A. (1986); Applied Thermodynamics for Engineering Technologists, Longman, New York,
- 6 - El Wakil, M. M. (1984), Powerplant Technology, McGraw-Hill, New York.
- 7- Gallo, W. L. R.; Milanez, L. F. (1990); "Eficiência Exergética: Conceitos e Aplicações", - ENCIT - ITAPEMA - SC.
- 8 - Glassman, I. (1977); Combustion; Academic Press, New York.
- 9 - Gordon, S. e McBride, B. (1971), Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, NASA SP - 273 in  
Ferguson, C. R. (1986), Internal Combustion Engines,  
John Wiley & Sons, New York.

- 10- Haberman, W. L.; John, J. E. A. (1989); Engineering Thermodynamics With Heat Transfer; Allin and Bacon, Needham Heights, Massachusetts.
- 11 - Hopkins, T.; Phillips, C., Numerical Methods in Practice Using the NAG Library, Addison-Wesley, Publishing Company.
- 12 - Kuo, K. K. (1986); Principles of Combustion, John Wiley & Sons, New York.
- 13 - Moran, M. J.; Shapiro, H. N. (1988), Fundamentals of Engineering Thermodynamics, John Wiley & Sons, New York.
- 14- Olikara, C.; Borman, G. L. (1975), A computer program for Calculating Properties of Equilibrium Combustion Products, SAE paper 750468.
- 15 - Van Willen, G. J.; Sontag, R. (1976); Fundamentos da Termodinâmica Clássica; Edgard Blucher. São Paulo.

DATA 07/09/1996  
 PROC. \_\_\_\_\_  
 PED. PPG  
 LIV. \_\_\_\_\_  
 OS DOAÇÃO

REV. N.º 0	
BIM - EFEI	
DATA	Publi o

FICHA 01 T.814  
 EFEI / Biblioteca Mauá  
 536.46 (043.2)  
 T266a

TEIXEIRA, M. de S.  
 Análise Exergética de Processos  
 de Combustão.

Data ada	N.º Registro	Data De
06	Henrique M. B.	

EFEI

BIBLIOTECA MAUÁ

Esta publicação deverá ser devolvida  
 dentro do prazo estipulado.

leitor é responsável pela publicação  
 em seu poder.

EFEI - BIBLIOTECA MAUÁ  
 8200814



NÃO DANIFIQUE ESTA ETIQUETA