

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

Michele Di Domenico

**GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO MINERAL BRASILEIRO NA  
PRESENÇA DE ORTOSSILICATO DE LÍTIO VISANDO A  
PRODUÇÃO AUMENTADA DE HIDROGÊNIO**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Coorientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Florianópolis/SC  
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Domenico, Michele Di

Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio / Michele Di Domenico ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; co-orientador, Humberto Jorge José. - Florianópolis, SC, 2013.

198 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Gaseificação. 3. Gaseificação catalítica. 4. Carvão mineral. 5. Captura de CO2. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. José, Humberto Jorge. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.





*Aos meus pais Dorvalino e Laurinda  
pelo apoio, compreensão e amor  
incondicionais.*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pela saúde, por ter iluminado o meu caminho durante todos estes anos e por ter me dado a força necessária e a persistência para alcançar todos os meus sonhos e objetivos.

A professora e amiga Dr<sup>a</sup> Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, que sempre esteve pronta para me ajudar com toda a sua sabedoria, paciência e interesse em repassar seus conhecimentos e pela confiança e credibilidade empregada.

Ao professor Dr. Humberto Jorge José pela co-orientação neste trabalho, e pelo apoio fundamental empregado durante todo o período de doutorado.

Ao professor Dr. Paul Stephen Fennell pela supervisão do trabalho realizado durante o período de estágio sanduíche no Imperial College London, Inglaterra.

Aos professores Departamento de Engenharia de Sistemas Químicos (DESQ) da FEQ/UNICAMP que contribuíram para a minha formação no período de mestrado.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do EQA/UFSC pela oportunidade de realização deste doutorado. Aos professores do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos EQA/UFSC que contribuíram com a minha formação acadêmica, desde o período da graduação.

Aos meus colegas de trabalho no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), em especial as grandes amigas Gabriela, Luciane, Suélen e Tatiana. Tenham a certeza de que guardarei vocês para sempre em meu coração.

Aos meus colegas de laboratório no Imperial College London pelo auxílio nos experimentos e pela amizade e carinho durante o período de estágio sanduíche.

A toda a minha família, principalmente meus pais Dorvalino e Laurinda pelo carinho, cuidado e incentivo sempre dedicados a mim. As minhas amigas pela atenção, conforto e paciência. O amor por estas pessoas é tão grande que seria impossível expressar em palavras.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro prestado.

Por fim, a todos que colaboraram de algum modo para a concretização deste trabalho. Á todas as pessoas que durante esta jornada contribuíram de alguma forma para o meu crescimento pessoal e profissional.



“É exatamente disso que a vida é feita: De momentos! Momentos os quais temos que passar, sendo bons ou não, para o nosso próprio aprendizado, por algum motivo. Nunca esquecendo do mais importante: Nada na vida é por acaso. Absolutamente nada. Por isso, temos que nos preocupar em fazer a nossa parte, da melhor forma possível. A vida nem sempre segue a nossa vontade, mas ela é perfeita naquilo que tem que ser.”

(Chico Xavier)



## RESUMO

Óxidos de metais alcalino-terrosos (especialmente de cálcio e magnésio) têm sido empregados no processo de gaseificação, a fim de aumentar a produção de hidrogênio por meio da captura de CO<sub>2</sub> *in situ*. Ao remover CO<sub>2</sub> do meio reacional, as relações de equilíbrio químico são modificadas, conduzindo a uma maior produção de hidrogênio. Embora esta abordagem para a produção de H<sub>2</sub> tenha sido demonstrada na literatura, ainda existem limitações para a sua aplicação em larga escala, sendo que algumas delas estão relacionadas a reversibilidade do processo de captura de CO<sub>2</sub> e perda da capacidade adsortiva dos óxidos de cálcio quando estes são empregados. O objetivo deste estudo é investigar a gaseificação com vapor de água de um carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), avaliando-se a influência da temperatura de reação (650 °C-1000 °C), da concentração de vapor de água (10-40 %) e da razão Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>:C (1:1-10:1) na cinética das reações e na formação dos produtos gasosos, além de identificar as melhores condições de operação para aumentar a produção de H<sub>2</sub>. Três modelos teóricos foram ajustados aos dados experimentais e os parâmetros cinéticos foram encontrados. O carvão utilizado, de *rank* sub-betuminoso, é típico da maioria dos carvões brasileiros e possui elevado teor de cinzas. O ortossilicato de lítio, obtido comercialmente, possui pureza de 97,5 %. As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas de análise. Previamente aos ensaios de gaseificação, a amostra de carvão foi pirolisada em reator tubular de quartzo, em atmosfera de N<sub>2</sub> e temperatura de 900 °C, visando obter uma amostra de *char* homogênea. Os experimentos de gaseificação foram realizados em uma termobalança sob condições isotérmicas e em pressão atmosférica. Sob fluxos acima de 300 mL<sub>N</sub>·min<sup>-1</sup>, tamanhos de partículas abaixo de 0,1 mm e massa de amostra de até 100 mg, as resistências difusionais internas e externas podem ser desprezadas. Foi encontrado um efeito catalítico importante nas reações contendo Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, com um aumento significativo da concentração de H<sub>2</sub> nos produtos, principalmente nas menores temperaturas. Valores de energia de ativação iguais a 151 kJ·mol<sup>-1</sup> e 126 kJ·mol<sup>-1</sup> foram encontrados para os processos de gaseificação não catalítica e catalítica, respectivamente, sendo a cinética da gaseificação adequadamente descrita pelos modelos do Núcleo Não Reagido e Volumétrico. Estudos adicionais de captura de CO<sub>2</sub> pelo

$\text{Li}_4\text{SiO}_4$  indicaram que o composto é capaz de capturar 37,6 %  $\text{CO}_2$  em massa, na temperatura de equilíbrio de 723 °C (parâmetros termodinâmicos); sendo que experimentos de carbonatação provaram que um valor muito próximo é possível de ser alcançado. Ensaios cíclicos de carbonatação/descarbonatação em reator de leito fluidizado mostraram que o ortossilicato de lítio não apresenta decaimento em sua atividade de captura de  $\text{CO}_2$  por mais de 15 ciclos, indicando sua maior durabilidade em comparação ao óxido de cálcio. No entanto, sua capacidade adsortiva é limitada pela termodinâmica em maiores temperaturas e a cinética é lenta em menores concentrações de  $\text{CO}_2$ . Com isso, não foi possível verificar uma diminuição de  $\text{CO}_2$  nos produtos da gaseificação. Por fim, ensaios de pirólise em reator de leito de jorro indicaram que a presença do adsorvente aumenta a taxa da reação, a concentração dos produtos  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  e a produção de gás, além de contribuir para o craqueamento catalítico do alcatrão.

**Palavras-chave:** Gaseificação. Gaseificação Catalítica. Carvão Mineral. Captura de  $\text{CO}_2$ .

## ABSTRACT

Oxides of alkaline-earth metals (specially calcium and magnesium) have been used in the gasification process in order to increase the hydrogen production by capturing CO<sub>2</sub>. By removing CO<sub>2</sub> of the reaction, the relations of chemical equilibrium are modified, leading to a greater production of hydrogen. Although this approach of H<sub>2</sub> production has been demonstrated in the literature, there are still limitations to its application on a large scale, some of which are related to the reversibility of the CO<sub>2</sub> capture process and loss of adsorptive capacity of calcium oxides when these are employed. The objective of this study is to investigate the steam gasification of a Brazilian coal in the presence of lithium orthosilicate (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), evaluating the effect of the reaction temperature (650 °C-1000 °C), the steam partial pressure (10-40 %) and the Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>:C ratio (1:1-10:1) on the reaction kinetics and on the formation of products, and identify the best operating conditions to increase the H<sub>2</sub> production. Three theoretical models were fitted to the experimental data and the kinetic parameters were found. The coal used, of sub-bituminous rank, is typical of most Brazilian coals and has a high ash content. The lithium orthosilicate is a commercial product and has a purity of 97,5 %. The samples were characterized by several techniques. Prior to the gasification tests, the coal sample was pyrolyzed in a quartz tubular reactor, under a N<sub>2</sub> atmosphere and temperature of 900 °C in order to obtain a homogeneous char sample. The gasification experiments were performed in a thermobalance, under isothermal conditions and at atmospheric pressure. Under a flow above 300 mL<sub>N</sub>·min<sup>-1</sup>, a particle size below 0,1 mm and a sample weight of 100 mg, the internal and external diffusional resistance can be neglected. It was found an important catalytic effect in the reactions containing Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, with a significant increase in the H<sub>2</sub> concentration in the product flow, mainly at lower temperatures. Activation energy values of 151 kJ·mol<sup>-1</sup> and 126 kJ·mol<sup>-1</sup> were found for the non-catalytic and catalytic gasification processes, respectively, and the kinetics was adequately described by the Shrinking Core Model and Volumetric Model. Additional studies of CO<sub>2</sub> capture by Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> indicated that the solid is able to capture 37,6 %CO<sub>2</sub> in weight at the equilibrium temperature of 723 °C (thermodynamic parameters); and carbonation experiments proved that a close value can be achieved. Cycling tests

(carbonation/decarbonation) in a fluidized bed reactor showed that the lithium orthosilicate does not present activity decay in CO<sub>2</sub> capture for more than 15 cycles, indicating its durability comparing to calcium oxide. However, the adsorption capacity is limited by the thermodynamics at higher temperatures and the kinetics is slow at low CO<sub>2</sub> concentrations. Thus, it was not possible to capture CO<sub>2</sub> in the gasification reactions. However, pyrolysis tests in a spouted bed reactor indicated that the presence of the adsorbent increases the reaction rate, the products concentrations of CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> and the gas production, and also contributes to the catalytic cracking of tar.

**Keywords:** Gasification. Catalytic Gasification. Coal. CO<sub>2</sub> Capture.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Emissões de CO <sub>2</sub> relacionadas a produção de energia por combustível (1990-2040). ....	39
Figura 2.2 - Distribuição das principais jazidas da Bacia do Paraná....	41
Figura 2.3 - Opções para a geração de energia a partir do processo de gaseificação em uma planta IGCC. ....	42
Figura 2.4 - Etapas do processo de gaseificação do carvão mineral. ....	46
Figura 2.5 - Reatividade teórica de uma reação <i>char</i> -gás como função da temperatura.....	49
Figura 3.1 - Esquema simplificado do reator de quartzo e do forno tubular utilizados nos ensaios de pirólise. ....	68
Figura 3.2 - Esquema ilustrativo da termobalança da Rubotherm. ....	70
Figura 3.3 - Princípio de medição da balança de suspensão magnética da Rubotherm.....	72
Figura 3.4 - Esquema simplificado do reator de leito fluidizado. ....	74
Figura 3.5 - Esquema simplificado do reator de leito de jorro. ....	75
Figura 4.1- Perfil termogravimétrico da análise imediata do carvão mineral Leão e seu <i>char</i> . ....	95
Figura 4.2 - Análise de MEV para o carvão mineral Leão e seu <i>char</i> com aproximações de 50 x (a) e (b), 500 x (c) e (d) e 3000 x (e) e (f), respectivamente. ....	99
Figura 4.3 - Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K do Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> . ....	100
Figura 4.4 - Análises de MEV para o Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> com aproximações de 100 x (a) e 5000 x (b). ....	101
Figura 4.5 - Difratograma de raios X do Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (lote 1). ....	102
Figura 4.6 - Pressão parcial de equilíbrio de CO <sub>2</sub> em função da temperatura.....	103
Figura 4.7 - Variações na energia livre de Gibbs para o Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> e o CaO em função da temperatura para a pressão de CO <sub>2</sub> igual a 1 atm. ....	104
Figura 4.8 - Variações na energia livre de Gibbs para o Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> e o CaO em função da temperatura para a pressão de CO <sub>2</sub> igual a 0,15 atm.....	104
Figura 4.9 - Perfis termogravimétricos do tratamento térmico em atmosfera de N <sub>2</sub> para o Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> em função da temperatura. ....	105
Figura 4.10 - Perfis termogravimétricos da reação de carbonatação não isotérmica do Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> em atmosfera de 100 vol.% CO <sub>2</sub> . ....	106

Figura 4.11 - Cinética da reação de carbonatação em atmosfera de 15 vol.%CO <sub>2</sub> na faixa de temperaturas entre 550-650 °C.....	108
Figura 4.12 - Captura em atmosfera de 15 vol.%CO <sub>2</sub> ao longo dos ciclos de carbonatação/descarbonatação no reator de leito fluidizado para os experimentos 12 (T = 550 °C, τ = 15 min) (a), 13 (b) (T = 550 °C, τ = 10 min), 14 (T = 600 °C, τ = 15 min) (c) e 15 (T = 600 °C, τ = 10 min) (d). .....	109
Figura 4.13 - Perfil termogravimétrico dos processos de pirólise com N <sub>2</sub> e gaseificação com CO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas. ....	111
Figura 4.14 - Conversão em função do tempo (a) e taxa da reação em função da conversão (b) para os experimentos de reatividade com CO <sub>2</sub> em diversas temperaturas. ....	112
Figura 4.15 - Gráfico de Arrhenius para as reações de gaseificação com CO <sub>2</sub> .....	113
Figura 4.16 - Perfil termogravimétrico do processo gaseificação (T = 850 °C, y <sub>H2O</sub> = 0,3).....	117
Figura 4.17 - Conversão em função do tempo para as reações de gaseificação com vapor de água nas temperaturas de 875-1000 °C (a) e de 750-850 °C (b) (y <sub>H2O</sub> = 0,3).....	118
Figura 4.18 - Taxa da reação em função da conversão para as reações de gaseificação nas temperaturas de 875-1000 °C (a) e de 750-850 °C (b) (y <sub>H2O</sub> = 0,3).....	119
Figura 4.19 - Gráfico de Arrhenius para as reações de gaseificação (y <sub>H2O</sub> = 0,3).....	120
Figura 4.20 - Ajuste dos modelos VH, NNR e PR para a as reações de gaseificação nas temperaturas de 850-925 °C (y <sub>H2O</sub> = 0,3).....	124
Figura 4.21 - Ajuste dos modelos VH, NNR e PR para a as reações de gaseificação nas temperaturas de 750-825 °C (y <sub>H2O</sub> = 0,3).....	125
Figura 4.22 - Gráfico de Arrhenius das constantes da taxa da reação determinadas pelos modelos VH, NNR e PR para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação (y <sub>H2O</sub> = 0,3).....	127
Figura 4.23 - Comparação entre os resultados de conversão experimentais e medidos pelo modelo NNR para a gaseificação nas temperaturas de 750-925 °C (y <sub>H2O</sub> = 0,3).....	129
Figura 4.24 - Conversão em função do tempo (a) e taxa da reação em função da conversão (b) para as reações de gaseificação com diferentes concentrações de vapor de água (T = 800 °C). ....	130
Figura 4.25 - Ajuste do modelo NNR (a) e gráfico para o cálculo da ordem da reação (b) para as reações de gaseificação com diferentes concentrações de vapor de água (T = 800 °C).....	132



Figura 4.26 - Perfil termogravimétrico do processo gaseificação catalítica ( $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $y_{H_2O} = 0,3$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 10\text{:}1$ ). .....	133
Figura 4.27 - Conversão em função do tempo (a) e taxa da reação em função da conversão (b) para as reações de gaseificação catalítica com $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ e $\text{CaO}$ ( $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $y_{H_2O} = 0,3$ ).....	134
Figura 4.28 - Conversão em função do tempo (a) e taxa da reação em função da conversão (b) para as reações de gaseificação catalítica para o estudo do efeito da razão $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C}$ ( $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $y_{H_2O} = 0,3$ ). .....	136
Figura 4.29 - Taxa da reação em função da razão $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C}$ para as reações de gaseificação catalítica ( $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $y_{H_2O} = 0,3$ ). .....	137
Figura 4.30 - Conversão em função do tempo para as reações de gaseificação catalítica nas temperaturas de $800\text{-}875\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) e de $700\text{-}775\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) ( $y_{H_2O} = 0,3$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 1\text{:}1$ ).....	138
Figura 4.31 - Taxa da reação em função da conversão para as reações de gaseificação catalítica nas temperaturas de $800\text{-}875\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) e de $700\text{-}775\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) ( $y_{H_2O} = 0,3$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 1\text{:}1$ ).....	139
Figura 4.32 - Gráfico de Arrhenius para as reações de gaseificação catalítica ( $y_{H_2O} = 0,3$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 1\text{:}1$ ). .....	140
Figura 4.33 - Ajuste do modelo VH, NNR e PR para as reações de gaseificação catalítica nas temperaturas de $700\text{-}825\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $y_{H_2O} = 0,3$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 1\text{:}1$ ). .....	142
Figura 4.34 - Gráfico de Arrhenius para os modelos VH, NNR e PR para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação catalítica ( $y_{H_2O} = 0,3$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 1\text{:}1$ ). .....	143
Figura 4.35 - Comparação entre os resultados de conversão experimentais e medidos pelo modelo NNR para a gaseificação catalítica nas temperaturas de $700\text{-}825\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $y_{H_2O} = 0,3$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 1\text{:}1$ ). .....	144
Figura 4.36 - Conversão em função do tempo (a) e taxa da reação em função da conversão (b) para as reações de gaseificação catalítica com diferentes concentrações de vapor de água ( $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 1\text{:}1$ ). .....	145
Figura 4.37 - Ajuste do modelo NNR (a) e gráfico para o cálculo da ordem da reação (b) para as reações de gaseificação catalítica com diferentes concentrações de vapor de água ( $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 1\text{:}1$ ). .....	146
Figura 4.38 - Taxa da reação em função da temperatura para as reações de gaseificação não catalítica e catalítica ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).....	148

Figura 4.39 - Taxa da reação em função da pressão parcial de vapor de água para as reações de gaseificação não catalítica e catalítica ( $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	149
Figura 4.40 - Concentração dos produtos gasosos formados durante as reações de gaseificação com vapor de água não catalítica e catalisada com $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ( $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ). ....	150
Figura 4.41 - Comparação entre as concentrações dos produtos gasosos formados (pontual, na conversão de 20 %) durante as reações de gaseificação com vapor de água não catalítica e catalítica ( $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ). ....	152
Figura 4.42 - Razão $\text{H}_2/\text{CO}$ , $\text{CO}/\text{CO}_2$ e $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ na conversão de 20 % durante as reações de gaseificação com vapor de água não catalítica e catalítica ( $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ) .....	153
Figura 4.43 - Produção de gás durante a reação de gaseificação com vapor de água não catalítica e catalisada com $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ( $T = 775\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ). ....	154
Figura 4.44 - Resultados dos experimentos de pirólise do carvão mineral Leão e carvão linhito no reator de leito de jorro. ....	155
Figura 7.1 - Fluxograma global da tese.....	175
Figura 7.2 - Procedimento para coleta de dados na termobalança da Rubotherm .....	177
Figura 7.3 - Procedimento para análise dos produtos gasosos no cromatógrafo à gás.....	178
Figura 7.4 - Procedimento de pirólise do carvão mineral no forno da Dist.....	179
Figura 7.5 - Procedimento para coleta de dados nos analisadores termogravimétricos. ....	179
Figura 7.6 - Perfil termogravimétrico dos processos de pirólise com $\text{N}_2$ e gaseificação com $\text{CO}_2$ para os experimentos original e corrigido com o branco, na temperatura de $940\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	180
Figura 7.7 - Procedimento experimental para os ciclos de carbonatação/descarbonatação no reator de leito fluidizado.....	181
Figura 7.8 - Procedimento experimental para a pirólise no reator de leito de jorro.....	182
Figura 7.9 - Procedimento experimental para a coleta de alcatrão. ....	182
Figura 7.10 - Reator de quartzo para os ensaios de pirólise, no laboratório LEMA/EQA/UFSC. ....	187
Figura 7.11 - Forno tubular para os ensaios de pirólise, no laboratório LEMA/EQA/UFSC.....	188

Figura 7.12 - Célula de medição da balança (a) e estrutura de cerâmica para a proteção da amostra (b), contidas na Termobalança Dyntherm HP-ST Rubotherm, no laboratório LEMA/EQA/UFSC.....	189
Figura 7.13 - Termobalança Dyntherm HP-ST da Rubotherm, no laboratório LEMA/EQA/UFSC.....	189
Figura 7.14 - Analisador termogravimétrico DTG-60 da Shimadzu, no laboratório LEMA/EQA/UFSC.....	190
Figura 7.15 - Cromatógrafo à gás modelo GC-2014 da Shimadzu, no laboratório LEMA/EQA/UFSC.....	190
Figura 7.16 - Reator de leito fluidizado, no laboratório do Departamento de Engenharia Química do Imperial College London.....	191
Figura 7.17 - Reator de leito de jorro, no laboratório do Departamento de Engenharia Química do Imperial College London.....	192
Figura 7.18 - Lã de vidro contendo o alcatrão condensado após a pirólise (a), amostra final de alcatrão no cadinho de platina (b), balão de vidro contendo a solução de extração e o alcatrão após a evaporação do líquido no rotoevaporador (c) e rotoevaporador, no laboratório do Departamento de Engenharia Química do Imperial College London.	193



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Resumo das tecnologias de gaseificação.....	45
Tabela 2.2 - Características dos regimes de reação química, difusão externa e difusão interna. ....	49
Tabela 2.3 - Modelos teóricos, semi-empíricos e empíricos aplicados para uma partícula de <i>char</i> sob gaseificação.....	54
Tabela 2.4 - Expressões dos modelos teóricos VH, NNR e PR para a taxa global da reação. ....	55
Tabela 3.1 - Descrição do carvão mineral do Brasil. ....	66
Tabela 3.2 - Propriedades físico-químicas do $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ (fornecidas pelo fabricante). ....	67
Tabela 3.3 - Propriedades físico-químicas do $\text{CaCO}_3$ (fornecidas pelo fabricante). ....	67
Tabela 3.4 - Características do forno de pirólise da Dist.....	68
Tabela 3.5 - Características do TGA da Shimadzu. ....	69
Tabela 3.6 - Componentes da termobalança da Rubotherm. ....	71
Tabela 3.7 - Condições cromatográficas de análise no cromatógrafo à gás da Shimadzu.....	73
Tabela 3.8 - Analisadores de gases conectados aos reatores de leito fluidizado e leito de jorro. ....	76
Tabela 3.9 - Análises de caracterização estrutural e físico-química das amostras.....	78
Tabela 3.10 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de captura de $\text{CO}_2$ pelo $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ na termobalança da Rubotherm e no TGA da TA Instruments Inc. ....	80
Tabela 3.11 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de captura de $\text{CO}_2$ pelo $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ no reator de leito fluidizado.....	81
Tabela 3.12 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios reatividade com $\text{CO}_2$ do carvão Leão no TGA da Shimadzu. ....	83
Tabela 3.13 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de pirólise com $\text{N}_2$ do carvão Leão no forno da Dist. ....	84
Tabela 3.14 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação do <i>char</i> com vapor de água para avaliação da repetibilidade das análises.....	85
Tabela 3.15 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação do <i>char</i> com vapor de água para avaliação dos efeitos difusivos. ....	85

Tabela 3.16 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação do <i>char</i> para avaliação do efeito da temperatura (H-3) e da concentração de vapor de água (H-4).....	86
Tabela 3.17 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação catalítica do <i>char</i> para avaliação do tratamento térmico do $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ (H-5), do efeito da adição do $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ e $\text{CaO}$ (H-6), da razão $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$ (H-7), da temperatura (H-8) e da concentração de vapor de água (H-9). ....	87
Tabela 3.18 - Condições experimentais utilizadas nas análises dos produtos gasosos no cromatógrafo à gás (BARRIO, 2002). ....	89
Tabela 3.19 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de pirólise não catalítica e catalítica do carvão mineral brasileiro e linhito da Alemanha no reator de leito de jorro.....	90
Tabela 4.1 - Análises de caracterização das amostras de carvão mineral Leão, seu <i>char</i> e carvão linhito. ....	96
Tabela 4.2 - Composição das cinzas para o carvão mineral Leão e carvão linhito. ....	98
Tabela 4.3 - Análise de estrutura porosa para o $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .....	101
Tabela 4.4 - Reações entre $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ e $\text{CO}_2$ a diferentes temperaturas. ....	103
Tabela 4.5 - Perda de massa na decomposição térmica do $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ em atmosfera de $\text{N}_2$ .....	105
Tabela 4.6 - Resultados das reações de carbonatação não isotérmicas para o $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ em atmosfera de 100 vol.% $\text{CO}_2$ e 15 vol.% $\text{CO}_2$ .....	107
Tabela 4.7 - Taxa da reação aparente e parâmetros de Arrhenius para as reações de gaseificação com $\text{CO}_2$ . ....	113
Tabela 4.8 - Taxa da reação aparente para as replicatas das reações de gaseificação com vapor de água ( $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ , $m_{\text{char}} = 100 \text{ mg}$ , $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ , $F = 300 \text{ mL}_{\text{N}} \text{ min}^{-1}$ ). ....	114
Tabela 4.9 - Taxa da reação aparente para o estudo do efeito do diâmetro de partícula, do fluxo e da massa nas reações de gaseificação com vapor de água ( $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ , $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ).....	115
Tabela 4.10 - Taxa da reação aparente e parâmetros de Arrhenius para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação ( $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ). ....	121
Tabela 4.11 - Valores de $E_a$ verdadeira encontrados na literatura. ....	122
Tabela 4.12 - Constantes da taxa da reação determinadas pelos modelos VH, NNR e PR para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação ( $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ).....	126

Tabela 4.13 - Parâmetros de Arrhenius determinados a partir do ajuste dos modelos VH, NNR e PR no estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação ( $y_{H_2O} = 0,3$ ). .....	127
Tabela 4.14 - Taxa da reação calculada pelo modelo NNR para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).....	127
Tabela 4.15 - Modelos encontrados na literatura com bom ajuste aos dados experimentais. ....	129
Tabela 4.16 - Constantes da taxa de reação determinadas pelo modelo NNR para as reações de gaseificação com diferentes concentrações de vapor de água ( $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ). ....	132
Tabela 4.17 - Taxa da reação aparente para as reações de gaseificação catalítica com $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ e $\text{CaO}$ ( $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ , $y_{H_2O} = 0,3$ ). .....	135
Tabela 4.18 - Taxa da reação aparente para as reações de gaseificação catalítica para o estudo do efeito da razão $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$ ( $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ , $y_{H_2O} = 0,3$ ). .....	137
Tabela 4.19 - Taxa da reação e parâmetros de Arrhenius para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação catalítica ( $y_{H_2O} = 0,3$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$ 1:1). .....	140
Tabela 4.20 - Constantes da taxa da reação determinadas pelos modelos VH, NNR e PR para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação catalítica ( $y_{H_2O} = 0,3$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$ 1:1). .....	143
Tabela 4.21 - Parâmetros de Arrhenius determinados a partir do do ajuste dos modelos VH, NNR e PR no estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação catalítica ( $y_{H_2O} = 0,3$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$ 1:1).....	144
Tabela 4.22 - Constantes da taxa da reação do modelo NNR para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação ( $y_{H_2O} = 0,3$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$ 1:1). .....	144
Tabela 4.23 - Constantes da taxa de reação determinadas pelo modelo NNR para as reações de gaseificação catalítica com diferentes concentrações de vapor de água ( $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ , $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$ 1:1). .....	147
Tabela 4.24 - Taxa da reação aparente e tempo para conversão completa do carbono para as reações de gaseificação não catalítica e catalítica ( $y_{H_2O} = 0,3$ ). .....	148
Tabela 4.25 - Resultados dos experimentos de pirólise do carvão mineral Leão e carvão linhito no reator de leito de jorro. ....	156
Tabela 7.1 - Programa para decomposição térmica e reação de carbonatação não isotérmica do $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ na termobalança da Rubotherm. ....	183
Tabela 7.2 - para decomposição térmica e reação de carbonatação não isotérmica do $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ no TGA da TA Instruments Inc.....	183

Tabela 7.3 - Programa para decomposição térmica e reação de carbonatação isotérmica do $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ no TGA da TA Instruments Inc.	184
Tabela 7.4 - para ciclos de carbonatação/calцинаção do $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ no reator de leito fluidizado.	184
Tabela 7.5 - Protocolo adotado nos ensaios de pirólise com $\text{N}_2$ e reatividade com $\text{CO}_2$ do carvão mineral no TGA da Shimadzu.	185
Tabela 7.6 - Protocolo geral adotado nos ensaios de gaseificação do <i>char</i> com vapor de água na termobalança Dyntherm HP-ST da Rubotherm.	185
Tabela 7.7 - Dados utilizados no cálculo da velocidade mínima de fluidização.	186
Tabela 8.1 - Resumo de alguns trabalhos da literatura sobre gaseificação de carvões minerais.	195
Tabela 8.2 - Resumo de alguns trabalhos da literatura sobre gaseificação com captura de $\text{CO}_2$ <i>in situ</i> .	198



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

AFC	<i>Advanced Flow Controller</i>
ABGC	<i>Air Blown Gasification Cycle</i>
b.s.	Resultado fornecido em base seca
BBC	<i>Babcock Borsig Power</i>
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BGL	<i>British Gas Lurgi</i>
BHEL	<i>Bharat Heavy Electricals Limited</i>
BTU	<i>British thermal unit</i>
CCT	<i>Clean Coal Technologies</i>
CF	Carbono fixo
CTL	<i>Coal to Liquid</i>
CZ	Cinzas
FACT	<i>Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics</i>
FBR	<i>Fluidized bed reactor</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
FSI	<i>Free Sweeling Índex</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
GDS	<i>Gas Dosing System</i>
HGI	<i>Hardgroove Índex</i>
HP	<i>High pressure</i>
HPLC	<i>High Pressure Liquid Chromatography</i>
HTW	<i>High Temperature Winkler</i>
<i>HyPr-RING</i>	<i>Hydrogen Production by Reaction-Integrated Novel Gasification</i>
IDGCC	<i>Integrated Drying Gasification Combined Cycle</i>
IGCC	<i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
KRW	<i>Kellogg-Rust-Westinghouse</i>
LH	<i>Langmuir-Hinshelwood</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MHI	<i>Mitsubishi Heavy Industries</i>
MSB	<i>Magnetic Suspension Balance</i>
MV	Matéria volátil
NNR	Modelo do Núcleo Não Reagido
PCI	Poder calorífico inferior ( $\text{cal mol}^{-1}$ , $\text{MJ.kg}^{-1}$ )
PCS	Poder calorífico superior ( $\text{cal mol}^{-1}$ , $\text{MJ.kg}^{-1}$ )

---

---

PID	<i>Proportional-Integral-Derivative</i>
PR	Modelo do Poro Randômico
PTGA	<i>Pressurized thermal gravimetric analysis</i>
ROM	<i>Run of Mine</i>
SBR	<i>Spouted bed reactor</i>
SCGP	<i>Shell Coal Gasification Process</i>
SD	<i>Standard deviation</i>
ST	<i>Slow temperature</i>
Sub. B	Sub-betuminoso B
Taxa aq.	Taxa de aquecimento
TCD	<i>Thermal conductivity detector</i>
TGA	<i>Thermal gravimetric analysis</i>
VH	Modelo Volumétrico (ou Homogêneo)
WGS	<i>Water Gas-Shift</i>

---

## LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas		
A	Fator de pré-exponencial	$\text{min}^{-1}$
Arq	Número de Arquimedes	-
$C_f$	Concentração dos sítios ativos	$\text{m}^{-2}$
$E_a$	Energia de ativação	$\text{kJ mol}^{-1}$
$d_p$	Diâmetro de partícula	mm
$E_i$	Diferença entre valor da medida e a média das diversas medidas	-
$E_p$	Erro padrão	-
F	Fluxo de gás	$\text{mL min}^{-1}$ , $\text{mL}_N \text{min}^{-1}$
$f(X)$	Termo estrutural	-
g	Aceleração da gravidade	$\text{m s}^{-2}$
k	Constante da taxa de reação	$\text{min}^{-1}$
$k_1, k_2$ e $k_3$	Constantes da Equação LH	Depende da equação da taxa
$K_{\text{WGS}}$	Constante de equilíbrio da Equação WGS	-
m	Massa	mg
MM	Massa molecular	$\text{g mol}^{-1}$
$n$	Ordem da reação	-
N	Número de medidas	-
P	Pressão	bar, atm
$R (\text{dX} \cdot \text{dt}^{-1})$	Reatividade ou taxa aparente da reação	$\text{min}^{-1}$
$R^2$	Coefficiente de correlação	-
Re	Número de Reynolds	-
$R_g$	Constante universal dos gases	$\text{J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
S	Área superficial específica	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
t	Tempo	s, min
T	Temperatura absoluta	$^{\circ}\text{C}$ , K
u	Velocidade de fluidização	$\text{m s}^{-1}$
$u_{\text{mf}}$	Velocidade mínima de fluidização	$\text{m s}^{-1}$
U	Teor de umidade	%
V	Volume total de poros	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
X	Conversão de carbono	%

$y$	Fração mássica de vapor de água	%
-----	---------------------------------	---

### Letras gregas

$\Delta G$	Energia livre de Gibbs	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta H$	Entalpia padrão de formação	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\eta$	Fator de efetividade	-
$\mu$	Viscosidade do fluido	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\rho$	Densidade	$\text{kg m}^3$
$\rho_s$	Taxa da reação para a Equação LH	Depende da equação da taxa
$\tau$	Tempo de residência	min
$\psi$	Parâmetro estrutural no modelo PR	-

### Subscritos

0	Início da reação	-
20	Ponto de 20 % de conversão de carbono	-
cb	Carbonatação	-
f	Final da reação	-
g	Gás	-
l	Líquido	-
máx	Ponto de máximo	-
p	Partícula	-
t	Tempo de reação	-
tt	Tratamento térmico	-

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>33</b>
1.1 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO .....	33
1.2 OBJETIVOS.....	35
1.2.1 Objetivo geral da tese .....	35
1.2.2 Objetivos específicos.....	35
1.3 Estrutura do trabalho .....	36
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>37</b>
2.1 CARVÃO MINERAL.....	37
2.1.1 Origem do carvão .....	37
2.1.2 Panorama mundial .....	38
2.2 GASEIFICAÇÃO.....	41
2.2.1 O processo de gaseificação e a produção de H <sub>2</sub> .....	41
2.2.2 Tecnologias de gaseificação.....	43
2.3 CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO PARA CARVÕES MINERAIS .....	45
2.3.1 Reações químicas .....	45
2.3.2 Regimes de operação.....	48
2.3.3 Modelos cinéticos.....	50
2.3.4 Determinação da taxa da reação a partir dos dados experimentais .....	52
2.3.5 Fatores que influenciam a reatividade e a taxa da reação... 55	
2.4 PRODUÇÃO DE H <sub>2</sub> E CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	58
2.4.1 Processo convencional.....	58
2.4.2 Processo acoplado .....	59
2.4.3 Adsorventes e o uso do Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> .....	61
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>65</b>
3.1 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS.....	66
3.1.1 Carvões.....	66
3.1.2 Adsorventes .....	66
3.2 DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS.....	67
3.2.1 Forno de pirólise da Dist .....	67
3.2.2 Analisadores termogravimétricos DTG-60 da Shimadzu e TA Q1500 da TA Instruments Inc.....	68
3.2.3 Termobalança Dyntherm-HP-ST da Rubotherm.....	69
3.2.4 Cromatógrafo à gas GC-2014 da Shimadzu .....	73
3.2.5 Reator de leito fluidizado .....	74

3.2.6	Reator de leito de jorro.....	75
3.2.7	Outros analisadores de gás.....	76
3.3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	76
3.3.1	Análises de caracterização.....	76
3.3.2	Captura de CO <sub>2</sub> .....	80
3.3.3	Gaseificação.....	82
3.3.3.1	Reatividade com CO <sub>2</sub> .....	83
3.3.3.2	Preparação do <i>char</i> .....	83
3.3.3.3	Gaseificação com vapor de água.....	84
3.3.3.3.1	Ensaio de repetibilidade.....	84
3.3.3.3.2	Verificação das condições do regime I.....	85
3.3.3.3.3	Efeito da temperatura e da concentração do agente gaseificante na gaseificação do <i>char</i> Leão.....	86
3.3.3.3.4	Gaseificação do <i>char</i> Leão na presença dos adsorventes Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> ou CaO.....	86
3.3.3.3.5	Identificação e quantificação dos produtos gasosos das reações de gaseificação com vapor de água.....	88
3.3.3.4	Pirólise do carvão mineral brasileiro e linhito da Alemanha no reator de leito de jorro.....	89
3.4	ANÁLISE DE DADOS E CÁLCULO DE PARÂMETROS ....	90
3.4.1	Cálculo de dados termodinâmicos para o Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> .....	90
3.4.2	Cálculo da conversão, taxa da reação e parâmetros cinéticos para as reações de gaseificação.....	90
3.4.3	Correção dos dados termogravimétricos da termobalança e TGA com a análise em branco.....	91
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>93</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	94
4.1.1	Carvões e <i>char</i> .....	94
4.1.2	Ortossilicato de lítio.....	100
4.2	CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....	102
4.2.1	Equilíbrio termodinâmico.....	102
4.2.2	Tratamento térmico em atmosfera de N <sub>2</sub> .....	104
4.2.3	Captura de CO <sub>2</sub> não isotérmica.....	106
4.2.4	Captura de CO <sub>2</sub> isotérmica.....	108
4.2.5	Ciclos de carbonatação/descarbonatação.....	109
4.3	PIRÓLISE COM N <sub>2</sub> E GASEIFICAÇÃO COM CO <sub>2</sub> DO CARVAO MINERAL LEÃO.....	110
4.3.1	Perfis termogravimétricos.....	110
4.3.2	Efeito da temperatura sobre a taxa da reação.....	111

4.4 GASEIFICAÇÃO COM VAPOR DE ÁGUA DO CHAR LEÃO.....	114
4.4.1 Determinação das condições de operação para a termobalança .....	114
4.4.1.1 Reprodutibilidade .....	114
4.4.1.2 Verificação das condições do Regime I .....	115
4.4.2 Perfis termogravimétricos .....	116
4.4.3 Efeito da temperatura sobre a taxa da reação .....	117
4.4.3.1 Ajuste dos modelos teóricos aos resultados experimentais.....	122
4.4.4 Efeito da pressão parcial de vapor de água sobre a taxa da reação .....	130
4.4.4.1 Ajuste do modelo do Núcleo Não Reagido .....	131
4.5 GASEIFICAÇÃO CATALÍTICA COM VAPOR DE ÁGUA DO CHAR LEÃO .....	133
4.5.1 Perfis termogravimétricos .....	133
4.5.2 Efeito da adição de ortossilicato de lítio e óxido de cálcio sobre a taxa da reação .....	134
4.5.3 Efeito da razão ortossilicato de lítio:carbono sobre a taxa da reação catalítica.....	136
4.5.4 Efeito da temperatura sobre a taxa da reação catalítica....	138
4.5.4.1 Ajuste dos modelos teóricos aos resultados experimentais.....	141
4.5.5 Efeito da pressão parcial de vapor de água sobre a taxa da reação catalítica.....	145
4.5.5.1 Ajuste do modelo do Núcleo Não Reagido .....	146
4.5.6 Comparação entre as reações de gaseificação não catalítica e catalítica .....	147
4.6 ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS .....	149
4.6.1 Composição do gás formado .....	149
4.6.2 Produção de gás.....	153
4.7 PIRÓLISE EM REATOR DE LEITO DE JORRO .....	154
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>157</b>
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES DA TESE ...	157
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	159
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>161</b>
<b>7 APÊNDICES .....</b>	<b>175</b>
7.1 APÊNDICE A - FLUXOGRAMA GLOBAL DA TESE.....	175
7.2 APÊNDICE B - COLETA E DADOS.....	177

7.2.1 Termobalança Dyntherm HP-ST da Rubotherm e cromatógrafo a gás GC-2014 da Shimadzu .....	177
7.2.2 Forno de pirólise da Dist .....	178
7.2.3 Analisadores termogravimétricos DTG-60 da Shimadzu e TA Q1500 da TA Instruments Inc. ....	179
7.2.4 Reatores de leito de fluidizado e de jorro.....	180
7.3 APÊNDICE C - PROTOCOLOS DE ANÁLISE.....	183
7.3.1 Ensaio de captura de CO <sub>2</sub> pelo ortossilicato de lítio.....	183
7.3.2 Ensaio de reatividade com CO <sub>2</sub> .....	184
7.3.3 Ensaio de gaseificação com vapor de água.....	185
7.4 APÊNDICE D - CÁLCULO DE PARÂMETROS .....	185
7.4.1 Velocidade mínima de fluidização.....	185
7.4.2 Erro nos experimentos de gaseificação na termobalança .	187
7.5 APÊNDICE E - FOTOS.....	187
7.5.1 Forno de pirólise da Dist .....	187
7.5.2 Termobalança Dyntherm HP-ST da Rubotherm .....	189
7.5.3 TGA DTG-60 e cromatógrafo GC-2014 da Shimadzu ....	190
7.5.4 Reatores de leito fluidizado e leito de jorro .....	191
<b>8 ANEXOS .....</b>	<b>195</b>
8.1 ANEXO A - LITERATURA RELEVANTE .....	195



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO

Há um interesse crescente no conceito de uma economia de energia baseada no hidrogênio, no qual o  $H_2$  juntamente com a eletricidade se tornem os principais portadores de energia. Algumas vantagens da utilização do  $H_2$  incluem o baixo impacto no meio ambiente, além de aplicações na tecnologia de células a combustível para a geração de eletricidade.

O  $H_2$  pode ser produzido a partir de uma variedade de matérias-primas e diversas tecnologias. Atualmente, aproximadamente 50 % do  $H_2$  no mundo é derivado do gás natural, principalmente por meio do processo de reforma a vapor do metano (*World Nuclear Association*, 2010). No entanto, a insegurança de seu abastecimento e flutuações nos preços do gás natural, sugerem que, no médio prazo, sistemas baseados na gaseificação do carvão se tornem uma alternativa possível.

A gaseificação tem aparecido como uma tecnologia importante na transição para uma economia baseada no hidrogênio. A produção de  $H_2$  a partir de combustíveis fósseis em baixo custo é um fator-chave que irá impactar em sua introdução bem sucedida nos setores de transporte e energia elétrica. Enquanto que o gás natural representa a principal fonte de energia fóssil na produção de  $H_2$ , o carvão e outras fontes sólidas de carbono também oferecem opções viáveis para a produção de boas quantidades, fundamental para um futuro de grandes necessidades energéticas. Para competir com o gás natural, processos tecnológicos avançados para a produção de  $H_2$  juntamente com a captura e sequestro de dióxido de carbono tem de ser desenvolvidos e devem ser competitivos com o custo de produção por rotas alternativas (STIEGEL e RAMEZAN, 2006).

A gaseificação do carvão é uma tecnologia bem estabelecida para o fornecimento de gás de síntese ( $CO + H_2$ ), onde a produção de hidrogênio pode ser aumentada por meio da reação de deslocamento gás-água ou “*Water Gas Shift - WGS*” ( $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ). Com este processo, pode-se gerar uma corrente com alta concentração de hidrogênio, desde que a captura de  $CO_2$  seja realizada.

Ainda que os catalisadores utilizados acelerem a reação WGS para atingir o equilíbrio mais rapidamente, a reação é limitada pelo equilíbrio termodinâmico. Uma técnica efetiva para deslocar o equilíbrio

desta reação para o lado direito (e aumentar a produção de  $H_2$ ) inclui a remoção de  $CO_2$  da mistura gasosa, por meio da reação com um adsorvente (carbonatação), sendo que o óxido de cálcio ( $CaO$ ) é o mais amplamente empregado por diversos pesquisadores.

Nos últimos anos, estudos mostraram que é possível integrar as três reações necessárias para produzir hidrogênio a partir da gaseificação: gaseificação com vapor de água, reação WGS e captura de  $CO_2$  (LIN *et al.*, 2002). Utilizando um adsorvente ativo em altas temperaturas (como por exemplo o  $CaO$ ) pode-se aumentar a produção de hidrogênio não unicamente por meio do descolamento da reação WGS, mas também devido a outros efeitos associados. Como a reação de carbonatação dos óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos é exotérmica, ocorre o aumento da temperatura do sistema. Na presença de carvão, este aumento local de temperatura incrementa a pirólise do alcatrão e a conversão do *char* (coque de carvão mineral) e, como consequência, o rendimento global do processo.

Alguns sólidos adsorventes têm sido propostos para o processo de gaseificação com produção aumentada de hidrogênio, dentre os quais, os compostos de lítio merecem atenção destacada. A adsorção do  $CO_2$  em ortossilicato de lítio ( $Li_4SiO_4$ ) pode ser realizada na faixa de temperatura de 450-700 °C, o que o torna um adsorvente promissor para ser utilizado em plantas de energia como catalisador da reação de *shift* do CO ou reação de reforma a vapor (KATO *et al.*, 2005). O  $Li_4SiO_4$  apresenta alta capacidade de adsorção e requer uma temperatura muito menor para ser recuperado em comparação ao  $CaO$ .

As baixas temperaturas necessárias no processo acoplado de gaseificação e captura de  $CO_2$  não coincidem com a faixa onde os carvões minerais são reativos, isto é, acima de 800 °C (temperaturas utilizadas no processo com  $CaO$ ). Nesse sentido, surge a importância em se utilizar um adsorvente não somente capaz de capturar  $CO_2$  em uma ampla faixa de temperaturas, mas também capaz de catalisar efetivamente a reação de gaseificação de forma que o carvão se torne suficientemente reativo em temperaturas menores.

Devido às vantagens oferecidas pelo  $Li_4SiO_4$  como adsorvente e também devido às propriedades catalíticas do lítio também encontrados na literatura, este composto aparece como um adsorvente em potencial para a captura de dióxido de carbono a ser utilizado nos processos de pirólise e gaseificação com o intuito de aumentar a produção de hidrogênio e o rendimento dos produtos gasosos.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral da tese

Estudar a gaseificação do carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- caracterizar um carvão mineral do Brasil (Mina Leão II - Rio Grande do Sul), um carvão linhito da Alemanha (para comparação) e um adsorvente de metal alcalino (ortossilicato de lítio comercial,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) por meio de propriedades físico-químicas e estruturais;
- avaliar o processo de captura de  $\text{CO}_2$  pelo  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  em diferentes temperaturas e concentrações de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa e avaliar sua capacidade de regeneração térmica;
- avaliar a reatividade do carvão mineral brasileiro na gaseificação com  $\text{CO}_2$  em diferentes temperaturas;
- avaliar a gaseificação com vapor de água do *char* de carvão mineral brasileiro, na ausência e na presença de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (não-catalítica e catalítica), definindo o efeito das condições operacionais (temperatura, pressão parcial de vapor de água e razão adsorvente:carbono) sobre a taxa da reação, sobre a composição do produto gasoso ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) e sobre o rendimento dos produtos;
- aplicar modelos à cinética de gaseificação com vapor de água não-catalítica e catalítica e determinar os parâmetros cinéticos;
- determinar o efeito da adição de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  na pirólise do carvão mineral brasileiro e no carvão linhito alemão em reator de leito de jorro, identificando sua influência sobre a taxa da reação, sobre a composição e o rendimento dos produtos gasosos e sobre a formação de alcatrão.

### 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está organizado em 8 capítulos, sendo divididos em Introdução, Revisão Bibliográfica, Materiais e Métodos, Resultados e Discussões, Conclusões e Sugestões (para próximos trabalhos) e Referências Bibliográficas. Os Apêndices e os Anexos constituem as últimas seções do trabalho.

O Capítulo 2 está dividido em quatro seções, onde é apresentada uma breve revisão da literatura sobre carvões minerais, sobre o processo de gaseificação (e produção de  $H_2$ ), sobre a cinética das reações de gaseificação do carvão e, por fim, sobre o processo de gaseificação com captura de  $CO_2$  *in situ*.

O Capítulo 3 está dividido em quatro seções, onde são apresentados os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, incluindo a descrição das matérias-primas, detalhes dos equipamentos, procedimentos experimentais adotados (caracterização das amostras, coleta de dados e ensaios experimentais) e, por fim, procedimentos de cálculo.

O Capítulo 4 está dividido em sete seções, onde são apresentados, na sequência: resultados de caracterização dos carvões, *char* e adsorvente; análise termodinâmica e ensaios de captura de  $CO_2$  pelo  $Li_4SiO_4$  em analisador termogravimétrico e reator de leito fluidizado; resultados da gaseificação com  $CO_2$  do carvão mineral Leão em analisador termogravimétrico; gaseificação com vapor de água do *char* Leão não catalítica e, na sequência, catalisada com o  $Li_4SiO_4$  em termobalança (com os dados da análise dos produtos gasosos); e, por fim, resultados da pirólise do carvão mineral do Brasil (Leão) e linhito da Alemanha no reator de leito de jorro.

As Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos são apresentadas no Capítulo 5. No Capítulo 6 são expostas as Referências Bibliográficas utilizadas ao longo deste estudo.

Um fluxograma contendo o planejamento experimental adotado nesta tese é mostrado no Apêndice A. Detalhes relativos a coleta de dados experimentais e protocolos de análise são apresentados no Apêndice B e Apêndice C, respectivamente. Procedimentos de cálculo são apresentados no Apêndice D. Fotos dos equipamentos utilizados nesta tese podem ser visualizadas no Apêndice E.

Por fim, no Anexo A são apresentados alguns resultados encontrados na literatura referentes a gaseificação de carvões minerais e gaseificação com captura de  $CO_2$  *in situ*.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CARVÃO MINERAL

#### 2.1.1 Origem do carvão

O carvão mineral é uma rocha sedimentar combustível formada a partir de vegetais que sofreram soterramento e compactação em bacias originalmente pouco profundas. Fatores como a pressão, a temperatura, os movimentos tectônicos e o seu tempo de atuação são os principais responsáveis pela carbonificação gradativa da matéria vegetal original e sua transformação em carvão mineral, com modificações significativas incluindo a perda de oxigênio e água, e o enriquecimento em carbono (MÜLLER, 1987).

O carvão mineral é um material extremamente complexo e heterogêneo, sendo constituído de componentes orgânicos e inorgânicos. A fração orgânica do material é formada pelos grupos vitrinita, liptinita e inertinita e é responsável pela formação do gás síntese durante a gaseificação. Na fração inorgânica podem ser encontrados diferentes minerais, os quais podem atuar como catalisadores ou inibidores da reação de gaseificação. O teor de matéria mineral em conjunto com o *rank* do carvão determinam a sua adequação comercial, tal como um combustível (WILLIAMS *et al.*, 2000).

Os carvões constituem uma série geneticamente relacionada, se estendendo desde a turfa, linhito, carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso até o carvão antracito. Os elementos desta série se distinguem por vários parâmetros, sendo as diferenças essencialmente relacionadas a maturidade geológica do material, chamado de grau de carbonificação ou *rank*. Quanto maior o *rank* do carvão, maior é o teor de carbono e o conteúdo energético.

O carvão é constituído, sobretudo, de carbono, hidrogênio, oxigênio e pequenas quantidades de enxofre e nitrogênio, principalmente na forma de anéis aromáticos policondensados (WILLIAMS *et al.* 2000). Átomos de carbono contidos nestes anéis constituem 70-80 % do carbono total presente no carvão. A natureza aromática do carvão aumenta com o *rank*.

A turfa não é considerada como pertencente à série dos carvões, uma vez que se trata de material na fase inicial da transformação, mantendo quase todas as características dos vegetais de origem.

O linhito é o primeiro estágio de formação do carvão e pode ser caracterizado pela compactação e consequente eliminação da água; aumento gradual da dureza e alteração da superfície de fosco para o brilhante (KOPPE e COSTA, 2002). No estágio seguinte, o linhito é transformado em carvão mineral (sub-betuminoso e betuminoso) e as reações dominantes são de natureza química, ocorrendo o aumento do teor de carbono fixo, redução dos teores de oxigênio e hidrogênio, diminuição da fração de matérias voláteis e aumento do poder calorífico. Por fim, o estágio antracito, caracteriza-se pela redução de matérias voláteis, diminuição do teor de hidrogênio e formação de metano que é eliminado sob a forma gasosa.

O grau das modificações metamórficas dos processos pelos quais o carvão mineral sofre durante sua formação define suas características físicas e químicas e portanto sua identidade. Assim, o carvão não é uma substância uniforme, não existindo, portanto, dois tipos de carvões iguais, em todos os aspectos (KOPPE e COSTA, 2002).

### **2.1.2 Panorama mundial**

Fundamental para a economia mundial, o carvão é empregado em larga escala na geração de energia e na produção de aço. Na siderurgia, é utilizado o carvão coqueificável, um carvão nobre, de alto *rank*, com propriedades aglomerantes. No uso como energético, o carvão admite, a partir do linhito, toda gama possível de qualidade, sendo uma questão de adaptação dos equipamentos ao carvão disponível (BORBA, 2001). Entre os recursos energéticos não renováveis, o carvão ocupa a primeira colocação em abundância e perspectiva de vida útil, sendo a longo prazo a mais importante reserva mundial.

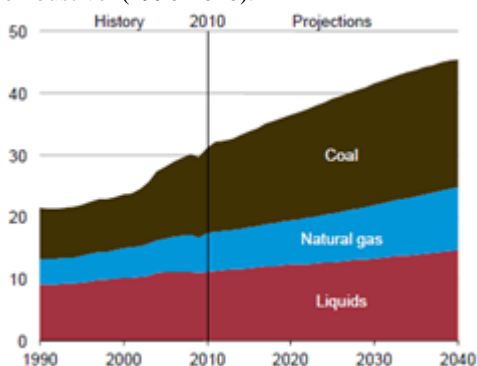
A participação do carvão na matriz energética mundial representa atualmente 30 %, com uma participação de 41 % no caso de energia elétrica. Os cinco maiores produtores de carvão, em ordem decrescente são a China, os Estados Unidos, a Índia, Indonésia e Austrália (*World Coal Association*, 2013). Diversos fatores contribuem para que o carvão continue representando a base energética na matriz mundial, entre eles, sua expressiva reserva energética, além da oscilação do preço do petróleo e gás natural no mercado internacional.

De acordo com o *International Energy Outlook* (EIA, 2013), o consumo mundial de energia comercializada irá crescer 56 % entre os anos de 2010 e 2040, passando de  $5,53 \cdot 10^{17}$  kJ para  $8,65 \cdot 10^{17}$  kJ. Na ausência de políticas ou acordos que possam reduzir emissões de gases de efeito estufa, o consumo mundial de carvão está projetado para

aumentar 1,3 % ao ano, passando de  $1,90 \cdot 10^{17}$  kJ para  $2,32 \cdot 10^{17}$  kJ neste mesmo período.

Estima-se que as emissões de dióxido de carbono relacionadas com a geração de energia aumentarão 43 % entre 2010 e 2040, sendo este aumento impulsionado pelo forte crescimento econômico e forte dependência contínua de combustíveis fósseis, principalmente em países como a China e a Índia. O carvão continua representando a maior fatia das emissões de CO<sub>2</sub> conforme mostrado na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Emissões de CO<sub>2</sub> relacionadas a produção de energia por combustível (1990-2040).



Fonte: EIA, 2013.

De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel, 2008), em virtude dos impactos negativos gerados pelo uso do carvão e a atual conscientização no mundo pela preservação do meio ambiente, principalmente no que diz respeito ao efeito estufa e às mudanças climáticas, deve ser adotada uma nova postura frente ao processo de mineração e produção de energia. Logo, surge a importância de se investir em obras de mitigação e em desenvolvimento de tecnologias limpas (*Clean Coal Technologies, CCT*).

No Brasil, as reservas de carvão mineral são relativamente grandes e devem ser consideradas como uma importante fonte primária de energia a ser desenvolvida em curto prazo. Segundo o último Balanço Energético Nacional (2011), as reservas de carvão no Brasil (medidas e estimadas) estão na ordem de  $3,2 \cdot 10^{10}$  toneladas, estando 89,25 % localizadas no estado do Rio Grande do Sul, 10,41 % em Santa Catarina e o restante (0,34 %) nos Estados de São Paulo e Paraná (Aneel, 2008).

O carvão mineral, uma das maiores reservas energéticas do Brasil, é uma fonte de energia e matéria-prima, cujo potencial de utilização atinge desde a geração de calor e energia elétrica, passando pela produção de insumos químicos e energéticos, em sua forma líquida e gasosa, até a produção de coque metalúrgico e carvão ativado.

Atualmente, o principal uso do carvão mineral no Brasil inclui a combustão direta para a geração de eletricidade por meio de usinas termoelétricas. De acordo com Gomes *et al.* (2008), produz-se carvão com  $18840,6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $4500 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e  $21771,4 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $5200 \text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}$ ) por beneficiamento próximo as minas, com rendimento de 30-35 % sobre o carvão original ROM.

No Brasil, as reservas mais significativas são as de carvão betuminoso e sub-betuminoso distribuídas no extremo sul do país, onde há o maior potencial carbonífero (MÜLLER *et al.*, 1987). A região sul é que mais se destaca favoravelmente para a prospecção de carvão devido às condições geológicas.

O carvão ocorre associado a folhelhos, siltitos e arenitos da formação geológica Rio Bonito de idade Permiana, com cerca de 260 milhões de anos (GOMES *et al.*, 1998). Tal formação é portadora de carvão no Estado de Santa Catarina, onde a jazida Sul-Catarinense é a mais importante, e também no Rio Grande do Sul, onde, dentre muitas, pode-se citar as jazidas de Candiota, Leão-Butiá, Iruí, Charqueadas e Santa Terezinha. A maior jazida brasileira é encontrada na região de Candiota, possuindo 38 % de todo o carvão nacional (Anell, 2008).

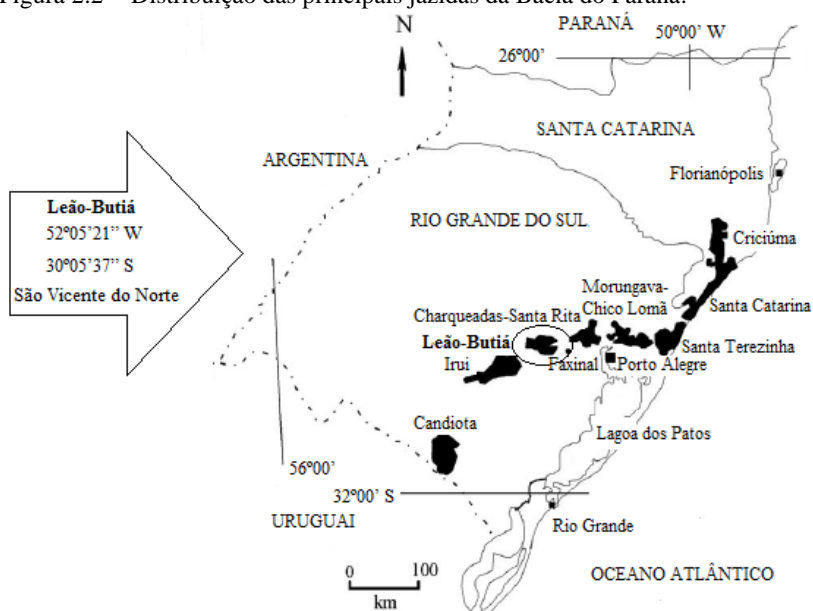
Na Figura 2.2 pode-se visualizar a localização da Bacia do Paraná (América do Sul), a distribuição das jazidas nos estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina e a localização/coordenadas do carvão mineral estudado neste trabalho.

As principais limitações para o uso do carvão mineral nacional, mesmo beneficiado, devem-se aos altos teores de matéria mineral e enxofre. Entretanto, estudos mostram que os carvões catarinenses, quando comparados, por exemplo, com o carvão alemão Westerholt, possuem, apesar do alto teor de cinzas, reatividade suficiente para que possam ser utilizados em processos de gaseificação (JOSÉ, 1989). Isto pode estar relacionado aos elementos contidos na matéria mineral, como K, Na, Fe e Mg que possuem atividade catalítica (HÜTTINGER, 1986).

Todos os tipos de carvões podem ser gaseificados. Contudo, por questões econômicas, carvões com baixo teor de cinzas são preferidos (MINCHENER, 2005).



Figura 2.2 - Distribuição das principais jazidas da Bacia do Paraná.



Fonte: Kalkreuth *et al.* (2006).

## 2.2 GASEIFICAÇÃO

### 2.2.1 O processo de gaseificação e a produção de H<sub>2</sub>

Há um interesse crescente no conceito de uma economia de energia baseada no hidrogênio, na qual o H<sub>2</sub> juntamente com a eletricidade, se tornem os principais portadores de energia. Os benefícios potenciais de uma economia de energia do H<sub>2</sub> incluem: redução de emissões de gases de efeito estufa, reduções de poluentes do ar urbano, maior segurança energética e aumento da eficiência energética com o domínio das tecnologias de células a combustível (FLORIN e HARRIS, 2007). No entanto, a maior questão a ser abordada para o sucesso da transição na economia é a produção sustentada de grandes quantidades de H<sub>2</sub> de uma maneira ambientalmente correta.

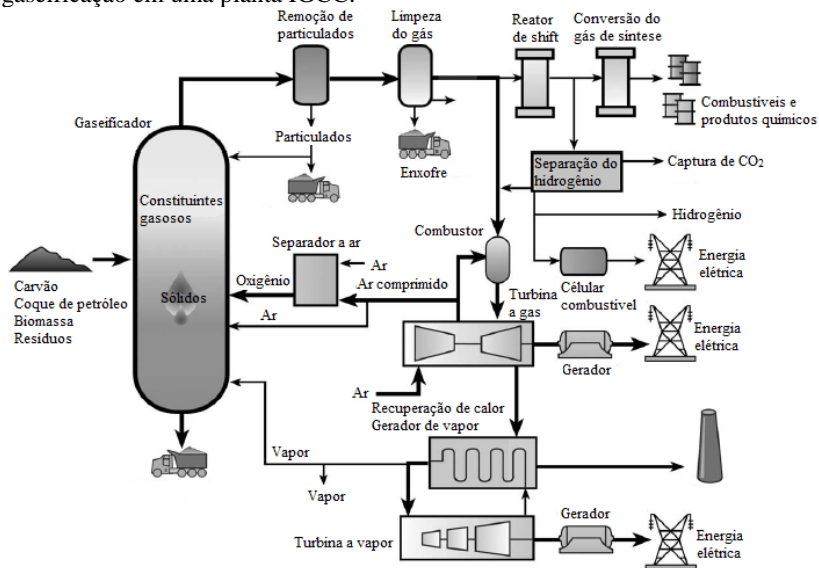
O hidrogênio pode ser produzido a partir de uma variedade de matérias-primas e diversas tecnologias. Atualmente, aproximadamente 50 % do hidrogênio no mundo é derivado do gás natural, principalmente por meio do processo de reforma a vapor do metano (*World Nuclear*

Association, 2010). Outra importante tecnologia para a produção do hidrogênio é baseada na gaseificação de combustíveis sólidos, tais como o carvão, a biomassa, o coque de petróleo, entre outros resíduos.

Entre as tecnologias limpas que utilizam carvão, a gaseificação é particularmente interessante, uma vez que permite tanto gerar energia, principalmente utilizando a gaseificação integrada com ciclo combinado (*Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC*) quanto produzir combustíveis limpos, com referência particular ao hidrogênio (PETTINAU *et al.*, 2010). Processos de gaseificação são os mais eficientes e ambientalmente corretos para a produção de eletricidade de baixo custo, entre outros produtos, e podem ser prontamente adaptados ao processo de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>.

Um esquema representativo de um processo de gaseificação é mostrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Opções para a geração de energia a partir do processo de gaseificação em uma planta IGCC.



Fonte: Stiegel e Ramezan (2006).

Diversos combustíveis podem ser utilizados como fonte primária de energia para alimentar o reator. No gaseificador, a presença de vapor de água e oxigênio além de elevadas temperaturas e pressões moderadas, convertem estes combustíveis para gás de síntese

(COLLOT, 2006). Os principais componentes do produto são o  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , traços de enxofre, além de outros hidrocarbonetos leves e impurezas. A composição final do gás dependerá, entre outros fatores, do combustível utilizado, do tipo de reator e das condições de operação.

Na saída do gaseificador, o gás de síntese passa por um processo de limpeza, para remoção de particulados, enxofre e outras impurezas. Com o gás de síntese é possível produzir combustíveis sintéticos, hidrogênio ou energia elétrica.

Para aumentar a produção de hidrogênio, o gás de síntese é encaminhado para o reator de *shift*, onde o gás  $CO$  reage com o vapor de água, na presença de um catalisador, para produzir  $H_2$  e  $CO_2$  adicionais. O  $H_2$  e  $CO_2$  são, então, separados, sendo o hidrogênio usado em turbinas a gás, células combustíveis de alta eficiência ou distribuído para a utilização como combustível no setor dos transportes, enquanto o  $CO_2$  pode ser sequestrado. A reação de *shift* gás-água altera a razão  $H_2:CO$  na mistura final, mas não afeta o poder calorífico do gás de síntese de forma significativa (STIEGEL e RAMEZAN, 2006).

A gaseificação está sendo vista, cada vez mais, como uma base tecnológica, a qual converte matéria-prima à base de carbono em hidrogênio e monóxido de carbono, que por sua vez são usados para produzir combustíveis líquidos, em processos CTL, por meio da síntese de *Fischer-Tropsch*, bem como uma variedade de produtos de valor agregado. Seu uso em mais de duas dezenas de países industrializados e a diversidade dos seus produtos como eletricidade, produtos químicos, hidrogênio e gás natural sintético, ilustram o enorme potencial para o crescimento continuado do processo. Reações de gaseificação de carvão têm sido intensamente estudadas em todo o mundo a fim de desenvolver tecnologias eficientes e economicamente competitivas com base em processos limpos de conversão do carvão.

### 2.2.2 Tecnologias de gaseificação

Mundialmente existem cerca de 144 plantas de gaseificação em operação, sendo que a grande maioria utiliza carvão como matéria-prima (*Gasification Technologies Council*, 2011). Outros combustíveis utilizados nestas plantas incluem o gás natural, resíduos de refinaria e biomassas combinadas ou não com carvão (co-gaseificação).

Os principais produtos formados a partir da gaseificação de combustíveis fósseis incluem, em ordem decrescente, a eletricidade, hidrogênio, amônia, gás de síntese e metanol (MINCHENER, 2005).

Gaseificadores comerciais encontram-se atualmente disponíveis em uma grande variedade de tipos e tamanhos, projetados para diferentes combustíveis sólidos. Contudo, os gaseificadores podem ser classificados em três categorias de configuração de acordo com a sua geometria de fluxo (MINCHENER, 2005; COLLOT, 2006):

- gaseificadores de leito fixo ou móvel: nos quais os gases fluem lentamente e de forma ascendente através do leito de combustível sólido (assentado sobre grelha móvel), com tecnologias de fluxo co-corrente e contracorrente.
- gaseificadores de leito fluidizado: nos quais as partículas do combustível sólido são suspensas no fluxo gasoso em alta velocidade e as partículas alimentadas são misturadas àquelas que já estão sendo gaseificadas. Os gaseificadores de leito fluidizado podem ser do tipo borbulhante ou circulante.
- gaseificadores de fluxo de arraste: nos quais as partículas pulverizadas do combustível sólido e os gases reagentes mantêm um fluxo co-corrente em alta velocidade, sendo o tipo de gaseificador mais utilizado (e o mais versátil) para a gaseificação de carvão.

Outros tipos de gaseificadores têm sido desenvolvidos, mas ainda não estão em fase de comercialização. A gaseificação também pode ser realizada *in situ* em depósitos de carvão (subterrânea). Um resumo das tecnologias de gaseificação existentes é apresentado na Tabela 2.1.

A eficiência de alguns desses processos de conversão dependem largamente do tipo de carvão, em especial da sua reatividade, a qual é fortemente influenciada pelas suas propriedades físicas e químicas. Carvões altamente reativos promovem alta conversão de carbono a temperaturas e pressões moderadas dos gaseificadores, melhorando a eficiência global. A reatividade dos *chars* sob condições de gaseificação é a principal determinante do projeto e tamanho do gaseificador.

Assim, torna-se necessário conhecer o mecanismo e a cinética das reações de gaseificação. Carvões e seus coques (*chars*) são materiais heterogêneos complexos, e a descrição completa de todos os mecanismos físicos e químicos que controlam as reações de gaseificação ainda não são completamente conhecidos, principalmente com relação aos carvões nacionais.

Tabela 2.1 - Resumo das tecnologias de gaseificação.

Características	Leito Fixo	Leito fluidizado	Fluxo de arraste
Tipo de combustível	Sólido	Sólido ou líquido	Sólido ou líquido
Tamanho do combustível	5-80 mm	0,5-5 mm	< 1 mm
Tempo de residência	15-60 min	10-100 s	1-10 s
Temperatura na zona de combustão	1300-1800 °C	900-1050 °C	1200-1600 °C
Condições das cinzas	Secas ou escória	Secas ou aglomeradas	Escória
Exemplos comerciais	BGL, BHEL, Lurgi <i>Dry Ash</i>	BHEL, HTW, IDGCC, KRW, <i>Transport Reactor</i> , Mitsui Babcock ABGC	BBP, Hitachi, MHI, PRENFLO, SCGP, E-Gas e Texaco

Fonte: Minchener (2005).

## 2.3 CINÉTICA DA GASEIFICAÇÃO PARA CARVÕES MINERAIS

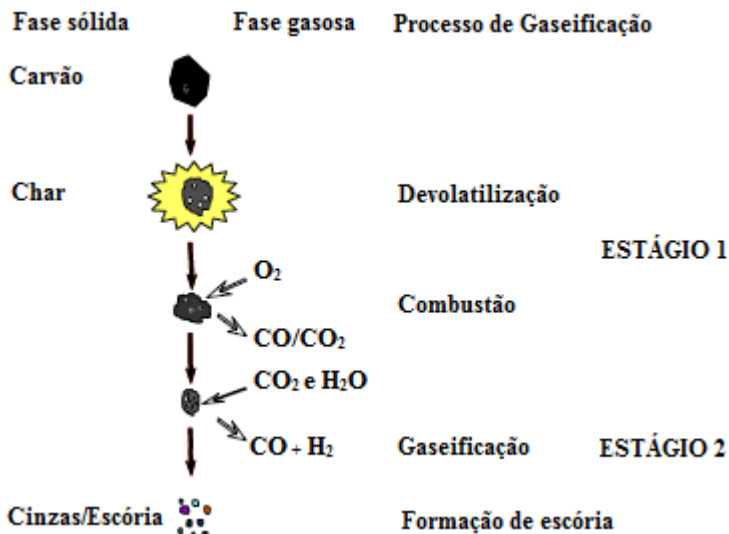
### 2.3.1 Reações químicas

A conversão do carvão em um combustível gasoso pode ser descrito como um processo de dois estágios (Figura 2.4).

No primeiro estágio, chamado de pirólise ou devolatilização, o carvão é aquecido em temperaturas acima de 350 °C, ocorrendo a quebra das ligações químicas mais fracas, liberando gases voláteis e produzindo o *char* que posteriormente será gaseificado. Os produtos voláteis podem incluir H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e pequenas quantidades de hidrocarbonetos insaturados, tais como olefinas, acetilenos e compostos aromáticos e alcatrões (REZAIYAN e CHEREMISINOFF, 2005). *Char* é o sólido residual constituído por materiais orgânicos e inorgânicos.

A pirólise é a etapa mais rápida do processo e não desempenha papel principal na cinética global de um sistema de gaseificação. Contudo, determina a quantidade e as propriedades estruturais do *char* produzido e tem uma forte influência nos níveis de conversão atingidos em um gaseificador (ROBERTS, 2000). Neste estágio, ocorre também a combustão dos compostos voláteis, que é o processo que produz a maior parte do calor requerido para a conversão do carvão em *char*.

Figura 2.4 - Etapas do processo de gaseificação do carvão mineral.



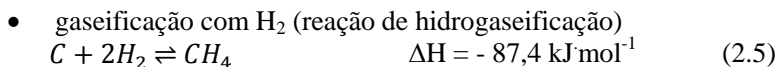
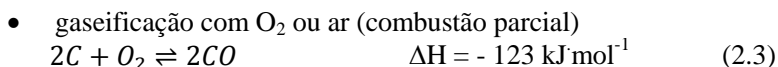
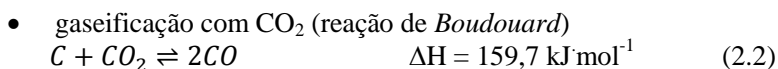
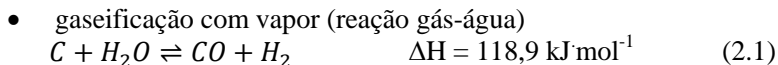
Fonte: Adaptado de Hodge (2009).

No estágio de gaseificação, o *char* remanescente é aquecido a uma temperatura superior a 700 °C e sofre reações heterogêneas com várias espécies gasosas presentes no gaseificador: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e o O<sub>2</sub> remanescente da combustão das espécies voláteis. O produto básico da gaseificação inclui principalmente o gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>) e CO<sub>2</sub>, podendo conter ainda CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O e traços de enxofre (COS, CS<sub>2</sub>), outros hidrocarbonetos leves e impurezas (COLLOT, 2006).

De acordo com Collot (2006), a composição química, em especial a relação H<sub>2</sub>:CO, e a utilização do gás de síntese variam dependendo dos seguintes parâmetros: combustível utilizado (composição e *rank* do carvão, preparação do carvão), agentes de gaseificação empregados e das condições de operação do processo (temperatura, pressão, taxa de aquecimento e tempo de residência). Ainda, dependem da configuração da planta de gaseificação, incluindo: sistema de alimentação do carvão (pó seco ou lama - misturado com água), forma de contato estabelecida entre o combustível e os agentes gaseificantes (geometria de fluxo), maneira como a matéria mineral é removida do gaseificador (como cinza seca ou escória), forma como o calor é produzido ou transferido e, finalmente, forma como o gás de síntese é limpo (remoção de enxofre, nitrogênio e outros poluentes). A relação molar H<sub>2</sub>:CO de 2:1 é desejável para a síntese de combustíveis líquidos via síntese de *Fischer-*

*Tropsch* (COLLOT, 2006; DESCAMPS, BOUALLOU e KANNICHE, 2008; CAO *et al.* 2008).

As reações químicas (homogêneas e heterogêneas) da gaseificação e as respectivas entalpias (referidas a 0,1013 MPa e 298 K) são apresentadas a seguir (COLLOT, 2006):



As reações alvo da gaseificação são as reações 2.1 e 2.2, pois proporcionam a obtenção de H<sub>2</sub> e CO que são os produtos de maior interesse. Estas reações são fortemente endotérmicas e relativamente lentas: as reações de gaseificação são ~10<sup>5</sup> vezes mais lentas do que as reações de combustão (ROBERTS, 2000) e determinam a taxa global de conversão do *char* no gaseificador. Esta é a razão pela qual se emprega oxigênio como um dos agentes gaseificantes. As reações 2.3 e 2.4 que são exotérmicas, adquirem expressão no sentido de suprir as necessidades energéticas do processo. Apesar destas reações consumirem uma parte nada desprezível do combustível destinado à gaseificação, constituem a principal fonte de CO<sub>2</sub>, agente gaseificante da reação de *Boudouard*.

A reação 2.5 é mais importante sob altas pressões e tem interesse quando se almeja a obtenção de gás com fins combustíveis ou a obtenção de gás de síntese para a carboquímica. As reações 2.6 e 2.7 são muito importantes na condução de sínteses específicas em reatores catalíticos pós-gaseificação (KOPPE e COSTA, 2002). A reação de *shift* gás-água ocorre principalmente em altas concentrações de vapor (MOLINA e MONDRAGÓN, 1998).

De acordo com os produtos desejados, deve-se fazer um balanço entre a extensão dos processos de combustão e gaseificação, estequiometria das reações, temperatura e pressão de reação (WILLIAMS *et al.*, 2000). A produção de H<sub>2</sub> e CO é favorecida em maiores temperaturas e menores pressões. A produção de metano, por sua vez, é favorecida em menores temperaturas e maiores pressões.

As reações de gaseificação apresentadas são reversíveis. A direção da reação e a sua conversão são submetidas a restrições de equilíbrio termodinâmico e da cinética da reação. Há vantagem considerável em utilizar altas pressões, pois economias significativas em energia de compressão e redução de custo do uso de equipamentos menores podem ser realizadas.

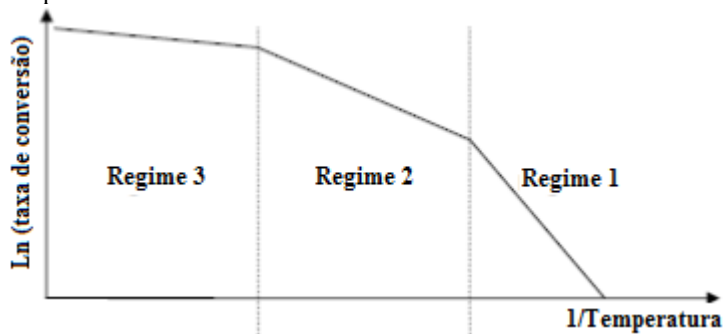
### **2.3.2 Regimes de operação**

Para gaseificar uma partícula porosa deve existir o transporte dos reagentes para a partícula, o transporte através dos poros da partícula até os sítios reativos, a reação entre o gás e o sólido seguido pela remoção dos produtos. Qualquer um destes processos - transporte ou cinética química - pode possuir uma influência controladora na taxa da conversão na larga faixa de condições que prevalecem num gaseificador (WALKER, RUSINKO e AUSTIN, 1959).

Para uma amostra em particular, o grau no qual a gaseificação do *char* é controlada por reação química ou transferência de massa depende da temperatura da reação. Conforme o sólido é convertido, a reação pode ocorrer em três regimes diferentes (Figura 2.5 e Tabela 2.2). É também possível que o regime controlador mude durante a reação, uma vez que a estrutura do poro, a composição do gás e a temperatura variam durante a gaseificação.



Figura 2.5 - Reatividade teórica de uma reação *char*-gás como função da temperatura.



Fonte: Walker, Rusinko e Austin (1959).

Tabela 2.2 - Características dos regimes de reação química, difusão externa e difusão interna.

Regime	Energia de ativação	$\eta$
1	$E_a = E_{\text{verdadeira}}$	1
2	$E_a = \frac{1}{2} E_{\text{verdadeira}}$	$< 1$
3	$\sim 0$	$\ll 1$

Fonte: Walker, Rusinko e Austin (1959).

No Regime 1 (temperaturas relativamente baixas, de até 1100 °C), a taxa da reação é muito mais lenta do que a taxa da difusão do gás nos poros da partícula, e a taxa da conversão do *char* é determinada apenas pela taxa da reação química. A concentração do gás ao redor e no interior da partícula é igual a concentração no seio do gás. Este é o regime de controle por reação química. A energia de ativação e a ordem da reação medidos são os valores da cinética intrínseca (ou verdadeiros).

À medida que a temperatura da partícula aumenta, existe um aumento correspondente da taxa da reação até que as reações químicas se tornem limitadas pela difusão dos reagentes no interior dos poros da partícula (Regime 2). Um caso ideal é geralmente definido para este regime onde a concentração do gás reagente na superfície da partícula é igual a concentração no seio do gás e a concentração no centro da partícula é zero (LAURENDEAU, 1978). Neste caso, a energia de ativação é igual a metade do valor medido nas condições do Regime 1. No geral, para as condições do Regime 2, o valor da energia de ativação será menor do que valor verdadeiro e a ordem da reação será maior do que o valor verdadeiro, dado no regime cinético.

Para temperaturas ainda maiores (acima de 1300 °C), a taxa da reação química é tão rápida que os reagentes gasosos são consumidos na superfície externa da partícula antes de difundirem para o interior da mesma. A taxa da reação é, então, controlada apenas pela taxa de transferência de massa dos reagentes gasosos no seio do gás; consequentemente, as propriedades do *char*, além do tamanho de partícula, tornam-se menos importantes para a taxa global de conversão. Este é o Regime 3 ou regime controlado por transferência de massa externa. Neste regime, a energia de ativação se aproxima de zero e a ordem da reação é igual a 1.

A extensão do controle por difusão na taxa medida da conversão é comumente expressa utilizando o fator de efetividade,  $\eta$ . Um fator de efetividade igual a 1 indica que não há limitações por difusão e as taxas são puramente químicas. Quanto mais próximo de zero for o valor de  $\eta$ , maior é a influência dos processos de difusão na taxa da conversão.

Com o aumento da velocidade do gás e diminuição do tamanho de partícula, pode-se aumentar a velocidade global da reação para reações limitadas por transferência de massa externa. Ainda, para uma dada velocidade do fluido, o controle por cinética química pode ser alçado com o uso de partículas bem pequenas. A medição da velocidade da reação em laboratório deve levar em conta estes fatores para garantir que a reação não está sendo limitada pela transferência de massa (FOGLER, 2002).

### 2.3.3 Modelos cinéticos

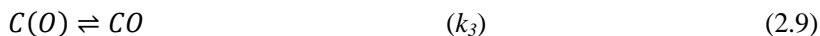
Existem duas formas de representar as variações das taxas de gaseificação do *char* com a temperatura e a pressão, sendo:

- equações da taxa baseadas nos mecanismos de reação em etapas (pelas equações de Langmuir- Hinshelwood (LH) - mais utilizadas, com as constantes da taxa para cada etapa, as quais variam de acordo com a temperatura pela equação de Arrhenius);
- aproximação de ordem  $n$  para a equação da taxa (uma representação global).

O modelo cinético LH pode ser utilizado para descrever as reações de gaseificação, de uma maneira similar às reações catalíticas heterogêneas. Assim, as reações de gaseificação ocorrem por:

- quimissorção do reagente gasoso no sítio ativo;
- dissociação do reagente gasoso para formar os intermediários da reação;
- dessorção do produto gasoso do sítio ativo.

O mecanismo geralmente aceito para a reação carbono-vapor de água é dado pela Equação 2.8 e Equação 2.9 (LAURENDEAU, 1978).  $C_f$  representa um sítio ativo livre na superfície do *char* e as espécies em parênteses representam os intermediários da reação. A primeira etapa da reação é a quimissorção dissociativa da água (ou vapor) em um sítio ativo, formando  $H_2$  e deixando um átomo de oxigênio adsorvido no sítio ativo como intermediário. Na segunda etapa, o complexo de superfície dessorve como uma molécula de CO. A primeira etapa normalmente ocorre em equilíbrio, então o  $H_2$  pode reagir com o átomo de oxigênio adsorvido para formar novamente a molécula de água, inibindo a taxa da reação. A reação também pode ser inibida por qualquer um dos gases que reagem mais lentamente com o carbono, como o  $H_2$ , o  $CO_2$ , o  $CH_4$  e possivelmente os óxidos de nitrogênio e enxofre, se eles estiverem competindo pelos mesmos sítios ativos.



Uma abordagem fundamental para analisar a cinética da reação é derivar a equação da taxa a partir das etapas elementares do mecanismo de reação. Uma vez que as reações de gaseificação seguem a cinética LH, a equação derivada deste mecanismo é:

$$\rho_s = \frac{[C_f] \cdot k_1 \cdot P_{H_2O}}{1 + \frac{k_2}{k_3} \cdot P_{H_2} + \frac{k_1}{k_3} \cdot P_{H_2O}} \quad (2.10)$$

Nesta equação, a taxa da reação depende da pressão parcial do reagente e do produto gasoso, da concentração do sítio ativo, das constantes da taxa da reação e do grau de cobertura de superfície. As constantes  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  dependem apenas da temperatura, de acordo com a equação de Arrhenius, e podem ser determinadas experimentalmente pelo ajuste da equação a um conjunto de experimentos planejados para tal. A principal dificuldade na equação LH é que a concentração do sítio ativo é usualmente desconhecida e assumida como sendo constante para

diferentes temperaturas, pressões e níveis de conversão, o que não é a melhor aproximação. Contudo, na prática, este tipo de equação pode ser muito útil, pois as constantes podem ser aplicadas para uma ampla faixa de condições (FENG e BHATIA, 2003).

Considerando a reação como uma expressão global da taxa, uma aproximação de ordem  $n$  pode ser utilizada para descrever a taxa da reação. Neste trabalho, os modelos de ordem  $n$  - Volumétrico (Homogêneo), Núcleo Não Reagido e Poro Randômico - foram aplicados com o objetivo de calcular os parâmetros cinéticos da gaseificação com vapor de água. Uma explicação mais detalhada sobre os modelos é fornecida a seguir.

### 2.3.4 Determinação da taxa da reação a partir dos dados experimentais

Os cálculos utilizados para determinar as taxas das reações a partir de dados experimentais são fundamentalmente os mesmos, independente do aparato utilizado para medir a conversão em função do tempo. A maneira mais simples de descrever a taxa da gaseificação do *char* é por meio da taxa de mudança da conversão do carbono relativo a massa inicial de carbono (Equação 2.11) (DUTTA, WEN e BELT, 1977). Isso significa que a taxa é sempre relativa as propriedades iniciais do *char*, e não das propriedades durante a conversão do mesmo:

$$R = \frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{dX}{dt} \quad (2.11)$$

onde  $R$  é definido como a taxa aparente da reação (relativo a massa inicial de carbono), também chamada de reatividade;  $X$  é a conversão,  $m_0$  é a massa inicial e  $t$  é o tempo.

A aquisição de dados a partir dos experimentos de gaseificação gera perfis termogravimétricos (variação da massa em função do tempo) que são utilizados para calcular a conversão em carbono durante o processo. A conversão é definida como a razão do carbono gaseificado pelo carbono inicial no *char* (reagente limitante), sendo calculada pela Equação 2.12:

$$X(t) = \frac{m_0 - m(t)}{m_0} \quad (2.12)$$

onde  $m_{(t)}$  é a massa instantânea de carbono presente no *char* no tempo de gaseificação igual a  $t$ .

Assumindo que a gaseificação é uma reação de uma única etapa, a conversão em um reator batelada isotérmico pode ser expressa por meio da Equação 2.13 (LU e DO, 1994; FERMOSE *et al.*, 2009):

$$\frac{dX}{dt} = k(y_g, T) \cdot f(X) \quad (2.13)$$

onde  $k$  é a constante aparente da taxa de gaseificação, a qual inclui o efeito da temperatura ( $T$ ) e da concentração do agente gaseificante ( $y_g$ ), e  $f(X)$  é o termo estrutural, o qual descreve as mudanças da superfície interna disponível e as propriedades estruturais do *char* conforme a reação procede.

Assumindo que a concentração do agente gaseificante permanece constante durante o processo, a constante da taxa da reação depende apenas da temperatura (e varia exponencialmente com ela), e pode ser expressa por meio da equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{\left(-E_a/R_g \cdot T\right)} \quad (2.14)$$

A constante aparente da taxa de gaseificação depende da temperatura da partícula ( $T$ ), da energia de ativação global ( $E_a$ ) e do fator pré-exponencial ( $A$ ) em uma faixa específica de temperatura.  $R_g$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Os modelos de ordem  $n$  fornecem diferentes formulações para descrever as mudanças nas propriedades físicas do sólido contidas no termo  $f(X)$ . Um resumo dos principais modelos cinéticos encontrados na literatura e aplicados para carvões minerais é apresentado no trabalho de Molina e Mondragón (1998) (Tabela 2.3).

O modelo Volumétrico (VH) (também chamado de Homogêneo) considera que a reação ocorre nos sítios ativos que estão distribuídos uniformemente por toda a partícula, tanto no interior como na superfície, ou seja, é uma simplificação da reação heterogênea gás-sólido (ou gás-*char*). As partículas de *char* reagem de forma uniforme e sua área superficial decresce linearmente com a conversão (ISHIDA e WEN, 1971). O tamanho da partícula permanece constante, diminuindo a massa específica da mesma. Este modelo assume uma ordem da reação igual a 1 em relação ao substrato sólido.

Tabela 2.3 - Modelos teóricos, semi-empíricos e empíricos aplicados para uma partícula de *char* sob gaseificação.

Teóricos	Não-estruturais	VH	Wen (1968) e Ishida e Wen (1971)
		NNR	Levenspiel (1967), Wen (1968), Szekely e Evans (1970)
	Estruturais	PR	Bhatia e Perlmutter, 1980
Semi-empíricos e Empíricos	Johnson		Goyal, Zabransky e Rehmat (1989)
	Dutta e Wen		Dutta, Wen e Belt (1977)
	Volumétrico modificado		Lee e Kim (1995)
	Adshiri e Furusawa		Adschiri <i>et al.</i> (1986)
	Parabólico		Adanez e DeDiego (1990)

De acordo com o modelo do Núcleo Não Reagido (NNR), as partículas de *char* são consideradas como grãos não-porosos que diminuem de tamanho no decorrer da reação. Inicialmente, a reação ocorre na superfície externa da partícula de *char*. Então a frente de reação vai gradualmente se movendo para o interior do sólido e deixando uma camada de cinzas para trás. Para conversões intermediárias do sólido, existe um núcleo que não reagiu, o qual diminui com o avanço da reação.

O modelo NNR assume que a ordem da reação é igual a 2/3 e que a taxa de reação e a área superficial diminuem linearmente com a conversão (LEVENSPIEL, 1967; WEN, 1968; SZEKELY e EVANS, 1970).

O modelo do Poro Randômico (PR) considera as mudanças estruturais do *char* durante a reação, admitindo que os poros cilíndricos de diâmetros diferentes são amplicados no decorrer da reação e eventualmente coalescem, o que reduz a área disponível para a reação. Este modelo é capaz de predir um valor máximo para a reatividade no decorrer da reação, uma vez que considera os efeitos competidores de crescimento dos poros durante os estágios iniciais da gaseificação e a destruição dos poros pela coalescência dos poros vizinhos conforme a reação procede (FERMOSO *et al.* 2008). Além disso, este modelo é derivado do regime cinético, onde não há influência do diâmetro de partícula (BHATIA e PERLMUTTER, 1980).

As expressões da taxa de reação para os três modelos são apresentadas na Tabela 2.4. As constantes da taxa da reação  $k_{VH}$ ,  $k_{NNR}$  e  $k_{PR}$  podem ser medidas pelas expressões na forma integrada. Estas

constantes equivalem a constante aparente da taxa da reação ( $k$ ) apresentada na Equação 2.14.

De forma a verificar o ajuste do modelo aos dados experimentais, pode-se calcular os novos valores de conversão (teóricos) e compará-los aos resultados experimentais de conversão.

Tabela 2.4 - Expressões dos modelos teóricos VH, NNR e PR para a taxa global da reação.

Modelo	Expressão da taxa	Forma integrada
VH	$\frac{dX}{dt} = k_{VH}(1 - X)$	$-\ln(1 - X) = k_{VH} \cdot t$
NNR <sup>1</sup>	$\frac{dX}{dt} = k_{NNR}(1 - X)^{2/3}$	$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{k_{NNR}}{3} \cdot t$
PR	$\frac{dt}{dX} = k_{PR}(1 - X)\sqrt{[1 - \psi \ln(1 - X)]}$	$\frac{2}{\psi} = \left[ \sqrt{(1 - \psi \ln(1 - X))^{1/2}} - 1 \right]$

<sup>1</sup>Expressão para partículas esféricas e regime controlado por reação química.

Na expressão para o modelo PR,  $\psi$  é um parâmetro adimensional que indica a estrutura inicial do poro e pode ser calculado de diversas formas. Uma maneira comum de estimar  $\psi$  é a partir dos valores experimentais da conversão onde a taxa da reação é máxima ( $X_{máx}$  e  $R_{máx} - dX/dt^1$  máximo) (BHATIA e PERLMUTTER, 1980):

$$\psi = \frac{2}{[2\ln(1 - X_{máx}) + 1]} \quad (2.15)$$

Estudos cinéticos das reações de gaseificação são necessários para o projeto e construção de gaseificadores de carvão. Carvão e seus *chars* são materiais heterogêneos, complexos, e a descrição completa de todos os mecanismos físicos e químicos que controlam as reações de gaseificação ainda não são bem conhecidos, principalmente com relação aos carvões brasileiros. Embora existam na literatura boas equações cinéticas para a descrição das reações de gaseificação, deve-se analisar caso a caso para se saber se estas descrevem suficientemente o comportamento do carvão em estudo.

### 2.3.5 Fatores que influenciam a reatividade e a taxa da reação

Uma distinção dos fatores que afetam a gaseificação do *char* pode ser feita dependendo se estes estão relacionados com as

características químicas intrínsecas do *char* e com a estrutura física do carvão ou relacionados com o ambiente no qual o *char* sofre reações químicas. O primeiro diz representar a reatividade do *char* e o segundo está relacionado com as taxas da reação (MOLINA e MONDRAGÓN, 1998).

A reatividade do *char* depende de três características principais: estrutura química, componentes inorgânicos e porosidade. Assim, as diferentes variáveis que podem influenciar incluem:

- rank: o *rank* do carvão exerce a principal influência na reatividade do *char*, sendo os de baixo *rank* tipicamente mais reativos em relação àqueles preparados a partir de carvões com alto *rank* (OLIVELLA e HERAS, 2002). A diferença observada se deve possivelmente a composição química e as propriedades físicas do *char*.
- condições da pirólise: a devolatilização do carvão em *char* promove mudanças drásticas na estrutura molecular e estrutural do sólido (OSAFUNE e MARSH, 1988). A taxa de pirólise e sua extensão são influenciadas pela temperatura, pressão, taxa de aquecimento, tempo de residência, diâmetro de partícula, *rank* do carvão, podendo influenciar o subsequente processo de gaseificação. Altas temperaturas promovem a produção de gás, enquanto baixas temperaturas promovem a produção de *char* e alcatrão. O aumento da taxa de aquecimento favorece o rendimento em voláteis e aumentam a reatividade do *char*.
- estrutura do poro: a taxa de reação é alterada com a conversão do *char*. Normalmente, esta mudança é relacionada às mudanças na estrutura dos poros durante a reação, mas não há abordagem unânime sobre isso. O resultado mais comum é que a área de superfície apresenta um valor máximo, assim como a taxa de reação, para conversões entre 20 e 60 % (MOLINA e MONDRAGÓN, 1998).
- conteúdo e composição da matéria mineral: a matéria mineral presente no *char* exerce uma larga influência na gaseificação, atuando cataliticamente na reação (ADÁNEZ, MIRANDA e GAVILÁN, 1985). Este efeito é particularmente importante para carvões de baixo *rank* (ÇAKAL, YÜCEL e GÜRÜZ, 2007).



A taxa da reação é afetada pelas condições do processo de gaseificação, como:

- temperatura: afeta a eficiência da gaseificação devido aos balanços entre as reações exotérmicas e endotérmicas. O aumento da temperatura eleva a conversão de *char* em reações controladas por cinética química.
- pressão: segundo Hüttinger (1986), a taxa da reação aumenta com a pressão total do sistema até aproximadamente 10 a 15 bar (para reações com vapor de água). De acordo com Fermoso *et al.* (2009), a pressão não exerce grande influência na produção de gás, mas seu aumento eleva a concentração de CH<sub>4</sub>, diminuindo levemente as concentrações de H<sub>2</sub> e CO.
- tamanho de partícula: o tamanho de partícula deve ser pequeno o suficiente para que não hajam restrições difusionais. Geralmente está ligado com o tipo de carvão e as condições experimentais.

A reatividade intrínseca (ou taxa de reação intrínseca) é a reatividade do *char* medida nas condições do Regime 1 e definida pelos dados cinéticos em condições onde apenas a etapa química controla a taxa da conversão. Esses dados refletem a natureza inerente ao carbono e alguma influência da matéria mineral e outras impurezas do material.

Um número de diferentes aparatos com variadas condições de operação têm sido utilizados para medir a reatividade intrínseca do *char*. Exemplos relevantes para este trabalho são sumarizados na Tabela 8.1 do Anexo A e serão correlacionados aos resultados deste trabalho no Capítulo 4. De acordo com os autores, os reatores operam de modo diferencial em termos da concentração do gás, e os experimentos foram realizados utilizando o método isotérmico e pressão atmosférica.

Os aparatos termogravimétricos (TGAs) têm sido muito utilizados para a investigação das reações de gaseificação. Uma vez que permitem mostrar as mudanças na taxa da reação conforme a gaseificação do *char* é realizada, pode-se avaliar de uma maneira mais clara os fatores que influenciam a reatividade dos *chars* além de estimar variáveis cinéticas (ÇAKAL, YÜCEL e GÜRÜZ, 2007).

As condições experimentais mais utilizadas na obtenção da taxa da reação a partir dos resultados em um TGA (sob pressão atmosférica) incluem temperaturas entre 800-1200 °C, diâmetros de partículas de até 1,0 mm e massa de amostra entre 0,01-1,0 g.

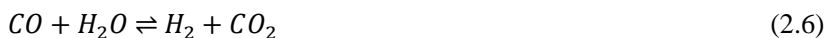
Vários autores têm utilizado a equação de ordem  $n$  para caracterizar a reatividade da gaseificação de *chars*, com energias de ativação (aparentes) entre 90-310 kJ·mol<sup>-1</sup> e ordens da reação entre 0,3 e 1,1 (ROBERTS, 2000). As variações nas energias de ativação resultam dos diferentes cavões estudados, métodos de preparação e possíveis limitações difusionais nos sistemas experimentais. A variação na ordem da reação pode ser explicada pelo fato de que, conforme a pressão parcial do reagente aumenta, a ordem da reação tende a diminuir, aproximando de zero em altas pressões parciais (OLLERO *et al.*, 2002; ROBERS, 2000).

## 2.4 PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub> E CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

### 2.4.1 Processo convencional

A gaseificação do carvão é endotérmica, sendo indispensável que a temperatura seja elevada (1000 °C ou maior) para se obter a taxa de reação necessária. A reação de *shift* gás-água, por outro lado, é exotérmica e requer uma temperatura mais baixa para a conversão do CO (LIN *et al.*, 2002a). Para produzir hidrogênio, a gaseificação é primeiramente realizada num reator com uma temperatura de funcionamento acima 1000 °C. Em seguida o gás de síntese é introduzido no outro reator que normalmente opera a uma temperatura abaixo de 400 °C para a conversão do CO. O processo convencional também requer a separação do CO<sub>2</sub> após a conversão de CO (conforme mostrado anteriormente na Figura 2.3).

Uma mistura de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O é formada na gaseificação do carvão. Independentemente da concentração inicial destes quatro gases, a reação reversível de *shift* gás-água (*Water Gas Shift Reaction*, WGS) se inicia até que a proporção exata da concentração destes gases atinja uma constante de equilíbrio,  $K_{WGS}$ , que é função da temperatura. A reação de WGS (fornecida anteriormente) e sua constante de equilíbrio são (GUPTA *et al.*, 2004):



$$K_{WGS} = \frac{[CO_2] \cdot [H_2]}{[CO] \cdot [H_2O]} = 812,9 - \frac{6.628 \cdot 10^5}{T} + \frac{1.001 \cdot 10^8}{T^2} \quad (2.16)$$

onde  $T$  está em °C. A partir da Equação 2.16 pode-se observar que o  $K_{WGS}$  diminui com o aumento da temperatura. Isto significa que os processos destinados a converter o gás derivado do carvão em hidrogênio em altas temperaturas são termodinamicamente restritos (GUPTA *et al.*, 2004).

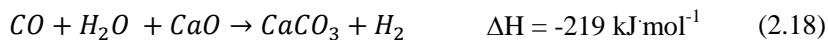
Ainda que os catalisadores da reação WGS acelerem a reação para atingir o equilíbrio mais rapidamente, eles não modificam o valor de  $K_{WGS}$ . Uma técnica para deslocar a reação de *shift* para o lado direito inclui a remoção do  $CO_2$  da mistura reacional ‘reagindo’ com um adsorvente, como por exemplo, o óxido de cálcio (CaO). A reação de carbonatação para este sólido pode ser descrita como (HOUGEN, RAGATZ e WATSON, 1959):



Na temperatura de reação apropriada, a concentração de  $CO_2$  pode ser reduzida a níveis baixíssimos pela Equação 2.17, permitindo uma produção máxima de hidrogênio, a partir do carbono, por meio da Equação 2.6. Ao realizar a reação de tal modo que o CO é o reagente limitante, pode-se também assegurar a utilização completa do combustível. Com isso, o  $CO_2$  é simultaneamente removido da mistura gasosa na forma de  $CaCO_3$ , melhorando a pureza da corrente de hidrogênio.

#### 2.4.2 Processo acoplado

A captura de  $CO_2$  por meio da reação com CaO não é um conceito novo nas aplicações industriais. A ideia foi primeiramente patenteada em 1867 por DuMotay e Marechal, os quais utilizaram calcário para melhorar a gaseificação do carbono com vapor de água (SQUIRES, 1967 *apud* BLAMEY *et al.* 2010). Mais tarde, Curran, Fink e Gorrin (1967) desenvolveram o processo nomeado ‘*CO<sub>2</sub> Acceptor Gasification Process*’, o qual integrou a reação de carbonatação ao processo de gaseificação de um linhito para produzir um gás rico em  $H_2$ , de acordo com a reação global:



Neste processo, a reação de carbonatação do CaO ocorreu em uma temperatura de 827 °C e pressão de 10 bar. Contudo, 50 % do CO e CO<sub>2</sub> originais ainda foram encontrados no produto final.

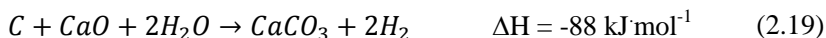
As vantagens da utilização do óxido de cálcio como um adsorvente no gaseificador incluiriam (BLAMEY, 2012):

- remoção do CO<sub>2</sub>, direcionando a reação (Equação 2.6, *shift* gás-água) para a formação de H<sub>2</sub>;
- a reação de carbonatação é exotérmica e fornece o calor necessário às reações endotérmicas (gaseificação com vapor de água - Equação 2.1 - e reforma a vapor,  $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$ );
- CaO e CaCO<sub>3</sub> aumentam cataliticamente a destruição dos alcatrões, os quais se tornam um grave problema na utilização do hidrogênio, por exemplo, em células combustíveis.

Assim, o CaO possui um papel importante não somente como um adsorvente de CO<sub>2</sub>, mas como catalisador da gaseificação (HANAOKA *et al.*, 2005). Além de capturar o CO<sub>2</sub>, tem sido sugerido que o CaO catalisa a quebra das moléculas presentes no alcatrão, aumentando o rendimento gasoso (LIN *et al.* 2002a; HANAOKA *et al.* 2005; ACHARYA, DUTTA e BASU, 2010). A reação de carbonatação é exotérmica, o que promove um aumento na temperatura do sistema, fazendo com que ocorra maior quebra do alcatrão e conversão do *char*.

Mais recentemente, Lin *et al.* (2002b) desenvolveram um processo patenteado pelo nome de *HyPr-RING*, o qual envolve a gaseificação com vapor de água de materiais carbonosos e a captura *in-situ* de CO<sub>2</sub> pelo CaO. A análise termodinâmica indica que, se o gás CO<sub>2</sub> pode ser removido durante a reação de *shift* gás-água, o CO pode ser convertido para H<sub>2</sub> a uma temperatura comparativamente alta. Isto sugere que as três reações ou etapas necessárias para a produção de H<sub>2</sub> (processo convencional - gaseificação de carvão, reação de *shift* gás-água e separação de CO<sub>2</sub>) podem ocorrer sob as mesmas condições de funcionamento e podem ser integradas em um único reator.

No estudo realizado por Lin *et al.* (2002b), para converter o CO e remover o CO<sub>2</sub> completamente durante a gaseificação do carvão, é considerada a seguinte reação global:



Lin *et al.* (2002b) verificaram que a carbonatação pelo hidróxido ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), nas condições de interesse, aumentou a reatividade do adsorvente. Quando o carvão, a água e o  $\text{Ca(OH)}_2$  foram processados em uma micro-autoclave, na faixa de temperaturas de 650-700 °C e em uma pressão acima de 120 bar, o produto gasoso foi principalmente  $\text{H}_2$  com um pouco de  $\text{CH}_4$ . O CO foi convertido em  $\text{H}_2$  e o  $\text{CO}_2$  foi completamente adsorvido pelo CaO.

Anos depois, Lin *et al.* (2004) reportaram que, em experimentos em modo contínuo a 650 °C, foi possível alcançar rendimentos em  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$  de 71 e 21 %, respectivamente, na pressão de 30 bar; 76 % e 17 % a 50 bar; 77 % e 16 % a 60 bar. Estes experimentos foram realizados em reator de leito contínuo, alimentado com uma mistura de carvão e CaO, com pressões parciais de vapor de 17-32 bar. Os autores ainda observaram que em pressões baixas, a formação do alcatrão bloqueava a saída do gás e, em pressões elevadas, as concentrações de equilíbrio eram alcançadas. Por fim, foi encontrada uma taxa de gaseificação três vezes superior em comparação ao experimento sem a adição de CaO.

O processo de captura de  $\text{CO}_2$  *in situ* na gaseificação utilizando CaO tem recebido maior atenção nos últimos anos e vem sendo estudado por diferentes grupos de pesquisadores (LIN *et al.*, 2002a, 2002b, 2004; MONDAL *et al.*, 2005; HANAOKA *et al.* 2005; CORELLA, TOLEDO e MOLINA, 2006; XU, XIAO e QIAO, 2007; FLORIN e HARRIS, 2008; WEIMER *et al.*, 2008; GUOXIN e HAO, 2009; ACHARYA, DUTTA e BASU, 2010), demonstrando o interesse crescente da comunidade científica neste tema. Um número de diferentes aparatos com variadas condições de operação têm sido utilizados; além de materiais carbonosos como carvão, óleo, biomassa e plásticos. Alguns exemplos são apresentados na Tabela 8.2 do Anexo A.

### 2.4.3 Adsorventes e o uso do $\text{Li}_4\text{SiO}_4$

Existem divergências na literatura sobre a terminologia utilizada para denominar o processo de captura de  $\text{CO}_2$  por sólidos inorgânicos, sendo que alguns autores o consideram como sendo uma sorção (adsorção associada com a absorção gasosa) (VENEGAS *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2011; QI *et al.*, 2012) e outros consideram que ocorre uma quimissorção (LEE *et al.*, 2008; ORTIZ-LANDEROS *et al.*, 2012). Devido a escassez de informações relativo a este mecanismo de reação, neste trabalho, o processo será tratado como reação de carbonatação de sólidos inorgânicos.

A carbonatação se baseia na reatividade dos sólidos inorgânicos regeneráveis, geralmente óxidos de metais, com o  $\text{CO}_2$  em altas temperaturas. Esse processo possui desvantagens como a necessidade de uma grande área de contato entre o sólido e a corrente gasosa para que a reação ocorra e a energia requerida na etapa de regeneração do sólido, realizada através da elevação da temperatura. Ainda, o sólido adsorvente deve ter alta seletividade, boa capacidade de captura de  $\text{CO}_2$ , estabilidade química e adequada cinética de carbonatação/descarbonatação.

De acordo com Florin e Harris (2008), materiais adsorventes de  $\text{CaO}$  são muito apropriados para a captura de  $\text{CO}_2$  *in situ*, pois são baratos, possuem alta capacidade de captura ( $\sim 79\%$ ) e são de fácil regeneração. Contudo, o decaimento da conversão máxima por uma sequência de ciclos de carbonatação/descarbonatação tem sido reportado na literatura há bastante tempo (SILABAN e HARRISON, 1995). A temperatura de carbonatação para o  $\text{CaO}$  é geralmente  $600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$  e a de calcinação é elevada, próximo a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ; o que conduz a uma perda substancial da atividade do sólido; além de necessitar de uma alta energia para a sua regeneração. É bem conhecido que a sinterização do adsorvente  $\text{CaO}$  durante a calcinação gera uma redução drástica na área superficial, a qual pode afetar as taxas das reações de adsorção (ABANADES e ALVAREZ, 2003; FENNELL *et al.*, 2007; BLAMEY *et al.*, 2010; BLAMEY, 2012).

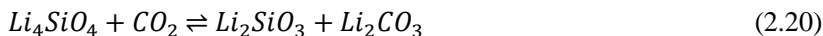
Florin e Harris (2008) descrevem os desafios operacionais relacionados à captura de  $\text{CO}_2$  *in situ* com adsorventes a base de  $\text{CaO}$ , incluindo: durabilidade do adsorvente, limites para a máxima conversão e decaimento na reatividade em múltiplos ciclos. Segundo os autores, esta é a etapa limitante no *scale-up* e na operação comercial do processo acoplado de captura de  $\text{CO}_2$  e gaseificação. Com base nisso, surge a necessidade em se desenvolver um adsorvente de  $\text{CO}_2$  resistente a deterioração física e com boa reatividade por múltiplos ciclos de carbonatação/descarbonatação.

Cerâmicas de metais alcalinos (Li, Na, K, etc.) estão incluídas em outro grupo de adsorventes de  $\text{CO}_2$  para altas temperaturas, muito estudado nos últimos anos. Entre estes, o zirconato de lítio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) e o ortossilicato de lítio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) aparecem como promissores aceptores de  $\text{CO}_2$  na faixa de temperaturas entre  $450\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$  (NAKAGAWA e OHASHI, 1998; KATO, YOSHIKAWA e NAKAGAWA, 2002; KATO *et al.*, 2005; SEGGIANI, PUCCINI e VITOLO, 2011; QI *et al.*, 2012); sendo que o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  destaca-se devido a sua alta reatividade. Kato, Yoshikawa e Nakagawa (2002) encontraram que para a reação de

carbonatação do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ocorre um aumento superior a 50 % em massa em comparação ao  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Ainda tem sido apontado que o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  tem propriedades de ciclabilidade excelentes na adsorção/dessorção de  $\text{CO}_2$  (VENEGAS *et al.*, 2007). A descarbonatação deste sólido é realizada em uma temperatura muito menor do que para o  $\text{CaO}$ , o que torna a reação facilmente reversível (KATO, YOSHIKAWA e NAKAGAWA, 2002; KATO *et al.* 2005; VENEGAS *et al.*, 2007). De acordo com Lara *et al.* (2009), o alto custo de produção destes compostos sintéticos é compensado pela maior durabilidade. Vale observar que não existem dados na literatura que demonstram seu potencial de regeneração em atmosfera reagente de  $\text{CO}_2$  e os aparatos experimentais utilizados incluem apenas TGAs.

O ortossilicato de lítio é uma cerâmica de cor branca, comumente sintetizada pelo tratamento térmico de uma mistura de pó de dióxido de silício e carbonato de lítio. Estes componentes são misturados mecanicamente e a síntese ocorre em estado sólido (razão  $\text{Li}:\text{Si} = 4:1$ ) (PFEIFFER, BOSCH e BULBULIAN, 1998). A adsorção deste sólido é atribuída ao mecanismo através do qual o óxido de lítio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), presente na estrutura cristalina do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , reage reversivelmente com  $\text{CO}_2$ , como mostrado na Equação 2.20:



A carbonatação do ortossilicato de lítio pode ser realizada na faixa de temperatura de 450-700 °C, tornando-o um adsorvente promissor para ser utilizado em plantas de energia como catalisador da reação de *shift* do CO ou reação e reforma a vapor. A capacidade teórica máxima de captura do sólido (1 mol  $\text{CO}_2$ :1 mol  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) é igual a 36,7 % em massa (KATO *et al.*, 2005).

A atividade catalítica encontrada na literatura para compostos de lítio é outro aspecto que merece destaque neste trabalho. Tem sido estabelecido que óxidos e hidróxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos ou de transição, presentes de forma inerente na matéria mineral do carvão bruto ou adicionados por mistura física ou impregnação, são os catalisadores mais eficientes. Catalisadores ativos parecem participar da reação de gaseificação por diferentes interações com o substrato carbonoso (KWON *et al.*, 1989).

Kayembe e Pulsifer (1976) mostraram as vantagens em se utilizar óxidos de metais alcalinos (potássio, sódio e lítio) na gaseificação do carvão. Segundo os autores, na presença destes catalisadores, a reação

de *shift* gás-água atinge o equilíbrio durante a gaseificação, fenômeno que não ocorre na gaseificação não-catalisada. As vantagens em se utilizar metais alcalinos nas reações de gaseificação do carvão têm sido apontadas por diversos autores, o lítio apresentando boa atividade catalítica (KAYEMBE e PULSIFER, 1976; KAPTEIJN, ABBEL e MOULIJN, 1984; KWON, *et al.*, 1989; LILI *et al.*, 2011).

Estudos revelaram que os carbonatos de Li, Na e K têm atividades de reação diferentes, devido aos seus pontos de fusão diferentes (JÜNTGEN e VAN HEEK, 1985). De acordo com o mecanismo da catálise apresentado por Kapteijn, Abbel e Moulijn (1984), carbonatos alcalinos são reduzidos aos seus metais pelo carbono no aquecimento até a temperatura de reação. Kwon *et al.* (1989) revelaram que a eficiência dos catalisadores são relacionadas com a sua mobilidade na superfície, a qual depende do seu ponto de fusão. Vale observar que o ponto de fusão do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  é o mais baixo entre estes compostos, próximo a  $723\text{ }^\circ\text{C}$  (LILI *et al.* 2011). Este fenômeno pode contribuir na catálise da reação de gaseificação quando ocorrer a captura de  $\text{CO}_2$ .

Este cenário se torna potencialmente favorável para gaseificação de carvões minerais, que é o caso deste trabalho. As baixas temperaturas utilizadas no processo de gaseificação com captura de  $\text{CO}_2$  *in situ*, inferiores a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , geralmente requerem a utilização de um sólido combustível mais reativo, como por exemplo, as biomassas (ACHARYA, DUTTA e BASU, 2010). A presença de um catalisador no processo de gaseificação deve diminuir a temperatura necessária ao processo, aumentando a reatividade do carvão e favorecendo as reações entre os adsorventes e o  $\text{CO}_2$ .



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento desta tese, incluindo a descrição das matérias-primas, detalhes dos equipamentos, métodos empregados para a caracterização das amostras, procedimentos experimentais e, por fim, cálculos realizados.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/EQA/UFSC) e no Departamento de Engenharia Química do Imperial College London, Inglaterra.

Um fluxograma detalhado do planejamento experimental adotado nesta tese é mostrado no capítulo de Apêndices (Figura 7.1). Os dados expostos nos Capítulos 3 e 4 seguirão a mesma ordem mostrada neste fluxograma, de forma a facilitar o acompanhamento das atividades por parte do leitor.

A captura de CO<sub>2</sub> pelo ortossilicato de lítio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) foi avaliada por meio da análise de parâmetros termodinâmicos e em ensaios de carbonatação/descarbonatação utilizando três aparatos experimentais: termobalança modelo Dyntherm-HP-ST da empresa Rubotherm, analisador termogravimétrico modelo TA Q1500 da empresa TA Instruments Inc. e um reator de leito fluidizado.

Os ensaios de gaseificação foram divididos em três etapas distintas. Primeiramente, ensaios de reatividade com CO<sub>2</sub> do carvão mineral Leão foram realizados no analisador termogravimétrico modelo DTG-60 da empresa Shimadzu.

Na sequência, ensaios de gaseificação com vapor de água do *char* Leão, na ausência e na presença de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e CaO (não-catalítica e catalítica) foram realizados na termobalança da Rubotherm. Para estes experimentos, o *char* foi preparado em um forno de pirólise instalado no LEMA.

Por fim, experimentos de pirólise do carvão mineral Leão e linhito da Alemanha, não-catalítica e catalisada pelo Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, foram realizados em um reator de leito de jorro.

Detalhes relativos a coleta de dados experimentais, protocolos de análise e procedimentos de cálculo são apresentados no Apêndice B, Apêndice C e Apêndice D, respectivamente. Fotos dos equipamentos utilizados podem ser visualizadas no Apêndice E.

### 3.1 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.1.1 Carvões

O carvão mineral utilizado neste trabalho (tipo sub-betuminoso, ROM - “*Run of Mine*” do Brasil) foi fornecido pela empresa Carbonífera Criciúma S.A. Conforme recebido, este carvão foi moído em um moinho de bolas, peneirado (em peneiras padronizadas da série *Tyler*), quarteado para uma faixa granulométrica de 0,5-1,0 mm e armazenado em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. O resumo das informações de localização e reservas é apresentado na Tabela 3.1.

Para os ensaios de pirólise no reator de leito de jorro foi também utilizado um carvão linhito fornecido pela empresa Flexgas da Alemanha e que está sendo usado nos estudos de hidropirólise neste reator no Departamento de Engenharia Química do Imperial College London, Inglaterra.

Tabela 3.1 - Descrição do carvão mineral do Brasil.

Jazida / Mina	Leão-Butiá / Leão II
Camada	CI (camada inferior)
Localização e coordenadas	São Vicente do Norte/RS (52° 05' 21" W; 30° 05' 37" S)
Reserva	110 milhões t
Vida útil	~ 50 anos
Produção	1,6-2,4 milhões t/ano

#### 3.1.2 Adsorventes

O adsorvente/catalisador utilizado neste trabalho é o ortossilicato de lítio comercial (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, MM = 105,97 g·mol<sup>-1</sup>), produzido pela empresa Chemetall (pureza > 97,5 %). O Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> é um pó branco e inodoro e suas propriedades são apresentadas na Tabela 3.2.

Dois frascos de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> foram adquiridos ao longo do doutorado (anos de 2010 e 2013). A primeira amostra (lote 1) foi utilizada como recebida nos experimentos em termobalança (captura de CO<sub>2</sub> e gaseificação com vapor de água) no LEMA/EQA/UFSC e também para comparação com a nova amostra nos ensaios de captura de CO<sub>2</sub> em analisador termogravimétrico durante o estágio de sanduíche.

A segunda amostra (lote 2) foi utilizada durante o estágio doutoral sanduíche: inicialmente como recebida para os ensaios de captura de CO<sub>2</sub> em analisador termogravimétrico, e, posteriormente,

peneirada para os ciclos de carbonatação/descarbonatação em reator de leito fluidizado e pirólise no reator de leito de jorro (em peneiras padronizadas da série *Tyler* para 0,212-0,35 mm).

Tabela 3.2 - Propriedades físico-químicas do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (fornecidas pelo fabricante).

$\rho$ ( $\text{g cm}^{-3}$ ) (20 °C)	2,4	
Solubilidade	Insolúvel em $\text{H}_2\text{O}$ a 20 °C	
$d_p$ (mm)	0,35	
Análise química	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ (%)	97,5
	Na (%)	0,2
	K (%)	0,4
	$\text{CO}_2$ (%)	0,5
	$\text{SO}_4$ (%)	0,06

Óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) foi utilizado nos ensaios preliminares de gaseificação catalítica em termobalança, com o objetivo de comparar sua atividade em relação ao  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . O  $\text{CaO}$  foi obtido a partir da reação de descarbonatação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) em forno mufla nas seguintes condições (ACHARYA, DUTTA e BASU, 2010): taxa de aquecimento de  $10\text{ °C min}^{-1}$ , temperatura de  $900\text{ °C}$  e tempo de residência de 120 min. O  $\text{CaCO}_3$  foi fornecido pela empresa SkySpring Nanomaterials (pureza > 97,5 %). Suas propriedades são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Propriedades físico-químicas do  $\text{CaCO}_3$  (fornecidas pelo fabricante).

$\rho$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0,68
U (%)	0,5
$d_p \cdot 10^5$ (mm)	1,5-4

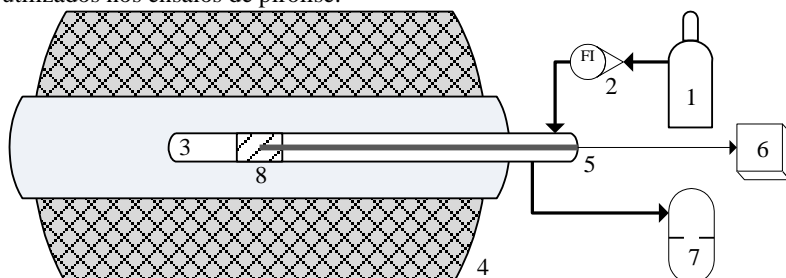
## 3.2 DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS

### 3.2.1 Forno de pirólise da Dist

Para os experimentos de gaseificação com vapor de água, o carvão mineral brasileiro foi previamente pirolísado em um reator de quartzo. Os ensaios de pirólise foram realizados na unidade experimental mostrada na Figura 3.1. O equipamento é composto de duas partes principais, sendo o forno tubular de cerâmica e o reator de quartzo, além do sistema de dosagem do gás, medição de temperatura da

amostra e condensador dos gases de saída. A unidade opera sob pressão atmosférica. As principais características dos componentes deste equipamento, instalado no LEMA/EQA/UFSC, são apresentadas na Tabela 3.4.

Figura 3.1 - Esquema simplificado do reator de quartzo e do forno tubular utilizados nos ensaios de pirólise.



Legenda: 1 - Cilindro de gás N<sub>2</sub>; 2 - rotâmetro para medida do fluxo de gás N<sub>2</sub>; 3 - reator de quartzo; 4 - forno tubular; 5 - termopar; 6 - multímetro digital; 7 - banho de gelo (condensador para os gases da pirólise); 8 - zona de pirólise.

Tabela 3.4 - Características do forno de pirólise da Dist.

<b>Forno</b>	
Modelo	MOD DI-600 RP, empresa Dist
Resistência elétrica	Formato espiral, inserida no tubo de cerâmica refratária, 300 mm compr.
Potência	2300 W
T <sub>máx</sub>	1150 °C
Taxa aq.	200 °C min <sup>-1</sup> (ajustado pelo controlador de T microprocessado PID com sistema de auto sintonia)
<b>Reator</b>	
Dimensões	535 mm compr., 25 mm d.e. e 17 mm d.i.
<b>Outros componentes</b>	
Multímetro	Modelo MT-525, empresa Minipa
Termopar	Tipo K, empresa Ecil (medição da T na zona de pirólise)

### 3.2.2 Analisadores termogravimétricos DTG-60 da Shimadzu e TA Q1500 da TA Instruments Inc.

Os ensaios de gaseificação com CO<sub>2</sub> do carvão mineral foram realizados no analisador termogravimétrico (TGA) modelo DTG-60 da empresa Shimadzu, instalado no LEMA/EQA/UFSC. Os ensaios

preliminares de captura de CO<sub>2</sub> (e análise térmica em N<sub>2</sub>) do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> foram realizados no TGA modelo TA Q1500 da empresa TA Instruments Inc., instalado no Departamento de Engenharia Química do Imperial College London. Os dois TGAs utilizados funcionam à pressão atmosférica.

O princípio de funcionamento de um TGA é basicamente o mesmo, sendo o equipamento composto de três partes: unidade principal (contendo o forno e a balança térmica), unidade de controle de fluxo e sistema de monitoramento da variação da massa e temperatura da amostra. As principais características do TGA DTG-60 da Shimadzu são fornecidas na Tabela 3.5.

O sistema ainda conta com dois módulos externos, sendo o controlador de temperatura modelo TA-60WS e o controlador de fluxo (para os gases de purga e reações, até 500 mL min<sup>-1</sup>) modelo FC-60A, ambos da Shimadzu. O sistema de aquecimento e medição da massa da amostra é controlado pelo *software* do equipamento, o Shimadzu *Thermal Analysis Software* TA-60WS, o qual também é responsável por armazenar os dados de saída no formato de arquivo .txt.

Tabela 3.5 - Características do TGA da Shimadzu.

Forno	
T <sub>máx</sub>	1000 °C
Taxa aq.	± 0,1-99,9 °C min <sup>-1</sup>
Balança térmica	
Tipo	“Top Plan” de guia diferencial paralela
Mecanismo	Roberval
Mínima leitura	± 0,001 mg
Faixa mensurável (TG)	± 500 mg
Detectores	Platinel (referência e amostra)
Cadinhos	Platina (0,5 mm d.e. e 0,5 mm alt.)

Fonte: Shimadzu Corporation (2000).

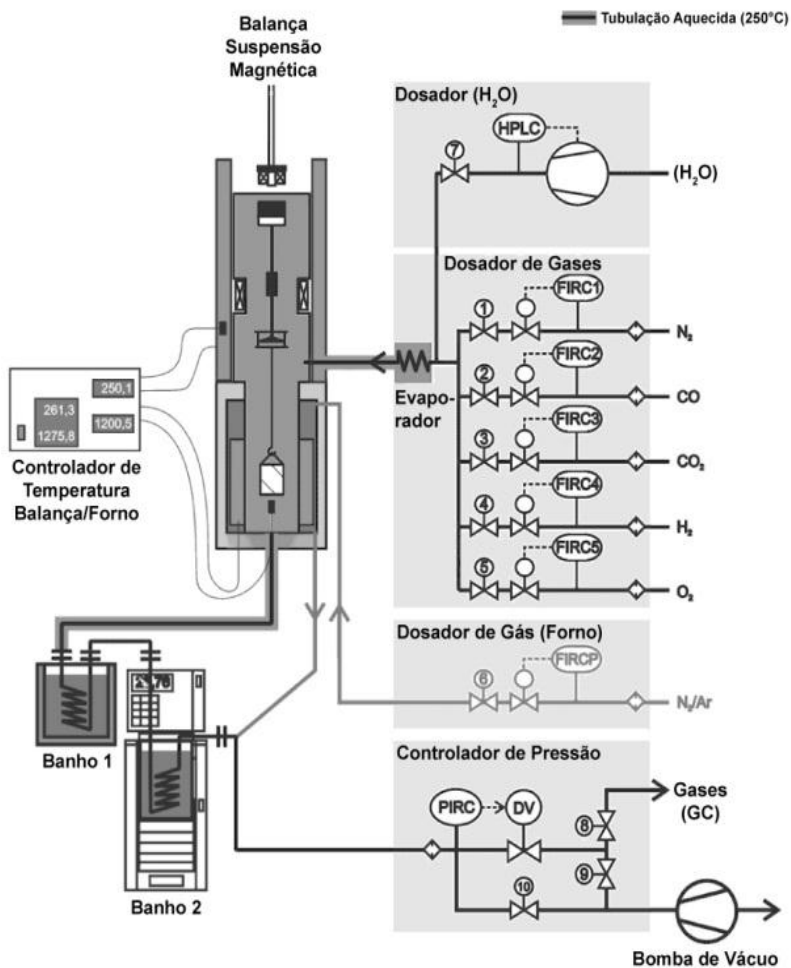
### 3.2.3 Termobalança Dyntherm-HP-ST da Rubotherm

Os experimentos de gaseificação com vapor de água do *char* Leão e ensaio preliminar de captura de CO<sub>2</sub> do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> foram realizados na “Termobalança Pressurizada Dyntherm HP-ST” da empresa Rubotherm (Alemanha), instalado no LEMA/EQA/UFSC.

O sistema da termobalança é constituído de dois módulos principais, a Balança de Suspensão Magnética (MSB) e o Sistema de Dosagem dos Gases (GDS), além de diversos equipamentos periféricos,

apresentados na Tabela 3.6. O esquema ilustrativo do analisador termogravimétrico é mostrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Esquema ilustrativo da termobalança da Rubotherm.



Fonte: Rubotherm (2010). Legenda: DV - *Pressue control valve*; FIRC - *Flow controller*; PIRC - *Pressure gauge*.

A termobalança permite medidas das taxas de reação das amostras em pressões de até 50 bar e temperaturas de até 1100 °C (com taxas de aquecimento de até 50 °C·min<sup>-1</sup>), utilizando como gases

reagentes o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  (ou ar sintético),  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  ou uma mistura destes, além do vapor de água. Estes gases podem ser diluídos com qualquer gás inerte, sendo utilizado neste trabalho o argônio.

O sistema é monitorado pelo *software* MessPro, o qual também é responsável por armazenar os dados de saída do equipamento e arquivá-los no formato Microsoft Office Excel™.

Tabela 3.6 - Componentes da termobalança da Rubotherm.

Módulo MSB	
Balança de suspensão magnética Satorius AG - modelo BP211	Resolução de medida de 10 $\mu\text{g}$ e capacidade máxima de 20 g
Forno de aço inox 316	Constituído de área externa (refrigerada por água), intermediária (com isolamento cerâmico e purga de Ar) e interna (reator de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , envolto por SiC)
2 controladores de temperatura Jumo Imago 500	Contendo 13 termopares (tipo PT100 ou K) localizados no acoplamento da balança, evaporador e forno
Banho termostático Julabo FL1701	Manutenção do fluxo de água para a área externa do forno
Módulo GDS	
Controlador de fluxo mássico <i>Brooks Instrument</i> <sup>1</sup>	Capacidade de 0,5 $\text{mL}_\text{N} \cdot \text{min}^{-1}$ (gases reagentes) e 5 $\text{L}_\text{N} \cdot \text{min}^{-1}$ (gás de purga)
Bomba HPLC <i>Knauer</i>	Alimentação de água destilada ao evaporador, com capacidade máxima de 10 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
Evaporador (bloco de Al)	Aquecido a 200 °C para gerar o vapor de água
Controlador de pressão	Localizado na saída do módulo GDS, responsável por manter a pressão interna do sistema
Banho termostático Julabo F25 e condensador	O banho mantém o fluxo de água contínuo no condensador em uma temperatura de 5 °C. O líquido é coletado ao final do ensaio

<sup>1</sup> Fluxo dado em condições normais de pressão (1 atm) e temperatura (0 °C), com 0 % de umidade relativa.

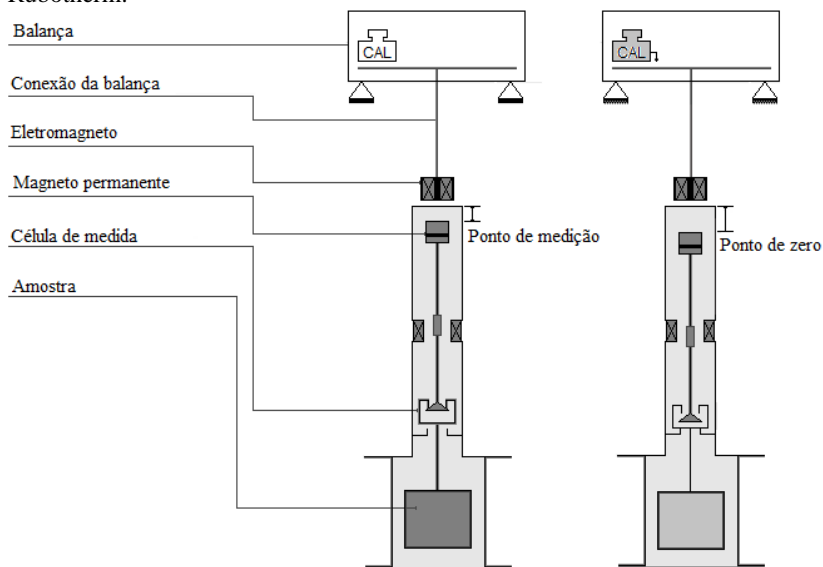
A balança de suspensão magnética, mostrada na Figura 3.3, torna possível a medição contínua da massa, pois está localizada em uma parte externa do sistema de reação: o cadinho de alumina contendo a amostra (de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 mm d.e. e 10 mm alt.) não é suspenso diretamente na balança, mas sim em um acoplamento de força magnética constituído de um magneto permanente e de um eletromagneto. Quando o magneto permanente se aproxima do eletromagneto, a balança está no ponto de

medição (sinal transmitido para a balança) e quando se afasta está no ponto de zero (correção em relação ao ambiente e calibração).

A medição da temperatura da amostra é feita por meio de um termopar posicionado a poucos milímetros de distância do fundo do cadinho. Mantendo-se pequenas quantidades de amostra e taxas de reação suficientemente baixas, ambos, a amostra e o termopar, estão situados em uma zona isotérmica e a termodinâmica da reação não irá alterar a medida da temperatura da amostra de forma significativa.

Durante o experimento, duas correntes de gás argônio são alimentadas ao sistema (ambas pelo flange superior do forno). A primeira corrente é a purga do sistema e é encaminhada à seção intermediária do forno (onde há o isolamento térmico). A segunda corrente é constituída pelo gás de reação - argônio e vapor de água. Para esta corrente, o gás argônio transporta o vapor de água gerado pelo bloco aquecido a 200 °C, passando pela tubulação aquecida na mesma temperatura e, então, é alimentado ao reator. Na saída do reator, os gases de purga e produto se misturam, sendo então encaminhados ao condensador e na sequência, ao analisador de gases.

Figura 3.3 - Princípio de medição da balança de suspensão magnética da Rubotherm.



Fonte: Rubotherm (2010).



### 3.2.4 Cromatógrafo à gas GC-2014 da Shimadzu

A identificação e quantificação dos produtos gasosos formados durante as reações de gaseificação na termobalança foram realizadas num cromatógrafo à gás GC-TCD/FID com um metanador acoplado (MTN-1), ambos da empresa Shimadzu. O modelo do cromatógrafo utilizado foi o GC-2014ATFSPL, com uma coluna empacotada Carboxen™ 1000 60/80 mesh, 15'·1/8" SS (d.i. 2,1 mm). O metanador adaptado em linha permitiu a conversão dos gases CO e CO<sub>2</sub> para CH<sub>4</sub>, possibilitando quantificar a presença destes gases no FID em baixas concentrações.

Os gases analisados foram o H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, sendo que o sistema também permite a análise de gases como o O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e hidrocarbonetos C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. As principais características do cromatógrafo e de seus componentes são apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Condições cromatográficas de análise no cromatógrafo à gás da Shimadzu.

<b>Cromatógrafo Gasoso</b>	
T	10-400 °C
Taxa aq.	7-30 °C min <sup>-1</sup>
Taxa de resfriamento	< 6 min (de 300 °C para 50 °C)
P	0-970 kPa
Unidade de injeção de amostra	Injetor duplo e capilar ( <i>Split/splitless</i> )
Coluna	<i>Packed analysis</i> e <i>Capillary analysis</i> - MDQ
Detector	TCD e FID
Controlador de fluxo de gás de arraste	AFC
F	0-1200 mL min <sup>-1</sup>
<b>Metanador MTN-1</b>	
Temperatura	100-450 °C
Catalisador	Shimalite-Ni

Todos os gases reagentes utilizados nos equipamentos instalados no LEMA/EQA/UFSC foram fornecidos pela empresa White Martins, em cilindros de alta pressão:

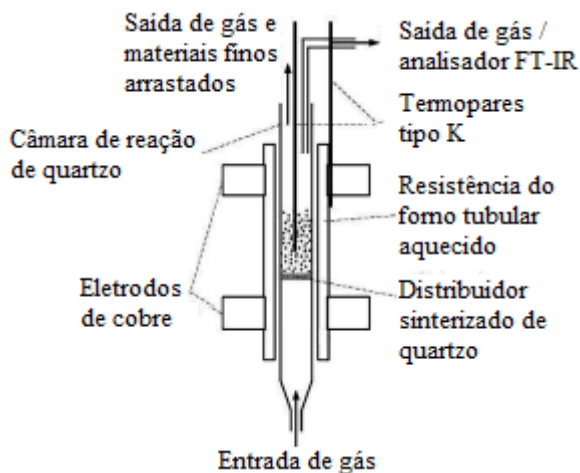
- N<sub>2</sub> (99,996 vol.%): purga e reação no forno de pirólise;
- Ar (99,999 vol.%): purga e gás de arraste no cromatógrafo e na termobalança;
- CO<sub>2</sub> (99,99 vol.%): reação na termobalança;

- H<sub>2</sub> (99,999 vol.%) e o ar sintético (99,999 vol.%): formação da chama do FID no cromatógrafo;
- Ar comprimido industrial: abertura das válvulas pneumáticas localizadas no módulo GDS da termobalança;
- Padrões para a curva de calibração do cromatógrafo (com balanço de Ar): Padrão 1 (7,009 mol.% CO<sub>2</sub>, 7,0027 mol.% CO e 7,066 mol.% CH<sub>4</sub>) e Padrão 2 (7,047 mol.% H<sub>2</sub>).

### 3.2.5 Reator de leito fluidizado

Os experimentos cíclicos de carbonatação/descarbonatação para o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> foram realizados em um reator de leito fluidizado de escala de laboratório, em pressão atmosférica e diferentes condições operacionais. Um esquema simplificado desta unidade experimental é mostrado na Figura 3.4 (BLAMEY, 2012; AL-JEBOORI *et al.*, 2012).

Figura 3.4 - Esquema simplificado do reator de leito fluidizado.



Fonte: Adaptado de Al-Jeboori *et al.* (2012).

O reator consiste em um tubo de quartzo, de 25,50 mm d.e. e 543 mm compr., posicionado verticalmente e aquecido por um forno tubular externo (26,3 mm d.i. e 430 mm compr., confeccionado de Incoloy® 800HT). O fornecimento de energia é realizado por um transformador, por meio de dois conjuntos de 10 cabos de cobre e 2 eletrodos de cobre móveis. Os cabos de cobre e o transformador são refrigerados

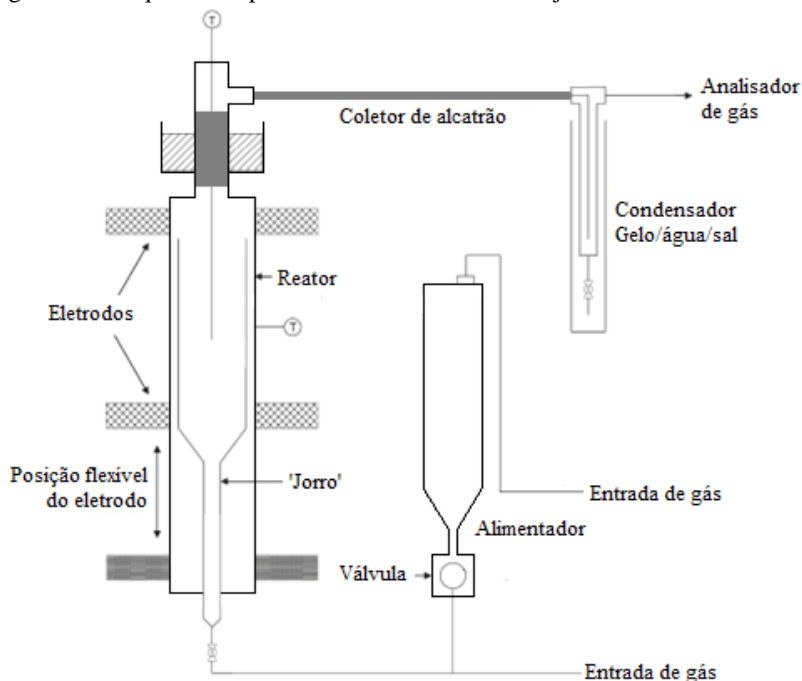
constantemente por um fluxo de água e todas as partes expostas do tubo de quartzo, os eletrodos e o forno tubular são isolados com lã de vidro.

O reator possui um pequeno prato sinterizado, localizado a 200 mm da base do reator, o qual suporta o leito fluidizado de amostra (adsorvente e areia). O sistema opera de modo contínuo em relação ao gás de reação, porém com batelada única com relação ao sólido, alimentado no início do experimento. A temperatura do leito e da parede externa do reator são medidas por termopares tipo K e monitoradas juntamente com a concentração de gás reagente por um programa computacional escrito em *Agilent VEE Pro 7.0* (com controlador PID).

### 3.2.6 Reator de Leito de jorro

As reações de pirólise dos carvões não-catalítica e catalisada pelo  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  foram realizadas em um reator de leito de jorro em escala de laboratório e pressão atmosférica. Um esquema simplificado desta unidade experimental é mostrado na Figura 3.5.

Figura 3.5 - Esquema simplificado do reator de leito de jorro.



Fonte: Adaptado de Spiegl *et al.* (2010).

O reator consiste em um tubo de quartzo, posicionado verticalmente, e aquecido por um forno tubular externo (34,0 mm d.i. e 504 mm compr., confeccionado de Incoloy® 800HT). O fornecimento de energia é realizado de forma semelhante ao reator de leito fluidizado.

O sistema opera de modo contínuo em relação ao gás de reação, porém com batelada única com relação ao sólido, alimentado no início do experimento. Neste esquema, o gás reagente é injetado no fundo do leito, onde também se encontra a câmara de alimentação da amostra (adsorvente, carvão e areia). No início do experimento, abre-se a válvula e uma corrente de gás a 1,3 bar é responsável pela injeção da amostra para o interior do reator. O reator é fechado por um flange inferior e outro superior, sendo vedado por 8 parafusos em cada flange. Este sistema permite a utilização de temperaturas até 950 °C e pressões de até 30 bar. A temperatura do leito é medida por um termopar tipo K e monitorada por um programa computacional escrito em *Agilent VEE Pro 7.0* (com controlador PID).

### 3.2.7 Outros analisadores de gás

Os analisadores de gases conectados a saída dos reatores de leito fluidizado e de leito de jorro são apresentados na Tabela 3.8. Todos os gases reagentes utilizados nos equipamentos instalados no Imperial College London eram de pureza analítica, sendo fornecidos em cilindros de alta pressão.

Tabela 3.8 - Analisadores de gases conectados aos reatores de leito fluidizado e leito de jorro.

Reator	Analisador de gás	Princípio de análise	Gases
Leito fluidizado	Modelo Spectrum 100 da empresa PerkinElmer	FTIR - <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>	CO <sub>2</sub>
Leito de jorro	Modelo ADC MGA 3000 Series da empresa Perkin Elmer	<i>Infrared multiple gas analyzer</i>	CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>

## 3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 3.3.1 Análises de caracterização

As propriedades físico-químicas e estruturais das amostras foram determinadas por meio dos parâmetros apresentados na Tabela 3.9. A amostra de carvão Leão foi caracterizada por meio das análises 1 a 13; o

*char* deste carvão foi caracterizado por meio das análises 1, 2, 5, 6 e 13; e o adsorvente ortossilicato de lítio foi caracterizado por meio das análises 5 e 13. O carvão linhito foi caracterizado por meio das análises 1, 2, 5, 8 e 11, sendo os resultados deste carvão fornecidos pelo laboratório do Professor Dr. Paul S. Fennell do Imperial College London. Não se fez necessária a caracterização do óxido de cálcio utilizado em apenas em um ensaio de gaseificação catalítica na termobalança.

Tabela 3.9 - Análises de caracterização estrutural e físico-química das amostras.

Ensaio	Determinação/Objetivo	Técnica/Norma
1 - Análise imediata <sup>1</sup>	Umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas	ASTM E-1131-03 <sup>7</sup>
2 - Análise elementar <sup>2</sup>	Carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre	ASTM D-5373-02
3 - Cloro <sup>2</sup>	Avaliar a formação de escória e corrosão nos processos de conversão térmica	ASTM D2361-02
4 - Poder calorífico <sup>2</sup>	Calor desprendido na combustão completa	ASTM D-2015
5 - Estrutura porosa <sup>3</sup>	Área superficial específica, volume de poros e tamanho de poro	Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K
6 - Massa específica <sup>4</sup>	Massa específica e aparente	Picnometria a hélio e método hall
7 - Difração de raios X (DRX) <sup>5</sup>	Estrutura das fases	Método do pó, dados coletados na faixa de 2θ de 0-80 graus e fases cristalinas identificadas por referência dos picos padrões do JCPDS 1993
8 - Composição das cinzas <sup>2</sup>	Elementos maiores e traço	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)
9 - Análise Petrográfica e Reflectância da Vitrinita <sup>2</sup>	Macerais e classificação do carvão ( <i>rank</i> )	ISO 7403-3/1984 e ISO 7404-5/1984
10 - Índice de moabilidade ( <i>hardgrove index</i> - HGI) <sup>2</sup>	Facilidade de cominuição do sólido	ASTM D 409/409M-09ae1
11 - Fusibilidade das cinzas <sup>2</sup>	Temperaturas de amolecimento e fusão	DIN51730 ISO540(2008)
12 - Índice de inchamento livre ( <i>Free swelling index</i> , FSI) <sup>2</sup>	Medida do aumento do volume do sólido aquecido em condições controladas	ASTM D-720-83 e ISO 335

13 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) <sup>6</sup>	Tamanho e morfologia da partícula	Amostras revestidas com ouro e analisadas na microscopia a uma energia de 8-15 KeV
---	-----------------------------------	--

<sup>1</sup>Laboratório de Energia e Meio Ambiente - LEMA/UFSC; <sup>2</sup>Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo da UFRGS; <sup>3</sup>Laboratório de Engenharia de Processos - UFSM; <sup>4</sup>Instituto de Química - UNICAMP; <sup>5</sup>Laboratório de Caracterização Microestrutural - LCM/UFSC; <sup>6</sup>Laboratório Central de Microscopia Eletrônica - LCME/UFSC; <sup>7</sup> Adaptada para as condições de operação do TGA e para a amostra de carvão mineral em estudo (MAYORAL *et al.* 2001; HEIKKINEN *et al.* 2004).

### 3.3.2 Captura de CO<sub>2</sub>

Os experimentos de captura de CO<sub>2</sub> foram realizados de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 7.1 do Apêndice A, em pressão atmosférica, na seguinte ordem:

- A. decomposição térmica em N<sub>2</sub> e reação de carbonatação não isotérmica em atmosfera de 100 vol.%CO<sub>2</sub> na termobalança para o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (lote 1);
- B. decomposição térmica em N<sub>2</sub> e reação de carbonatação não isotérmica em atmosfera de 100 vol.%CO<sub>2</sub> em TGA para o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (lotes 1 e 2);
- C. reação de carbonatação não isotérmica em atmosfera de 15 vol.%CO<sub>2</sub> em TGA para o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (lote 2);
- D. reação de carbonatação isotérmica em atmosfera de 15 vol.%CO<sub>2</sub> em TGA para o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 2013 (lote 2);
- E. ciclos de carbonatação/descarbonatação em atmosfera de 15 vol.%CO<sub>2</sub> no reator de leito fluidizado para o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (lote 2).

O ensaio da etapa A foi realizado no LEMA/EQA/UFSC e os demais ensaios no Departamento de Engenharia Química do Imperial College London. As condições experimentais utilizadas nas etapas A, B, C e D são apresentadas na Tabela 3.10 e para a etapa E na Tabela 3.11.

Tabela 3.10 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de captura de CO<sub>2</sub> pelo Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> na termobalança da Rubotherm e no TGA da TA Instruments Inc..

Ensaio	Amostra	m (mg)	d <sub>p</sub> (mm)	T <sub>tt</sub> (°C)	T <sub>cb</sub> (°C)	F (mL <sub>N</sub> ·min <sup>-1</sup> )	P <sub>CO<sub>2</sub></sub>
A							
1	Lote 1	200	< 0,35	750	1000	300	1
B							
2	Lote 1		< 0,35				1
3	Lote 2	10	< 0,35	750	1000	100	1
4	Lote 2		0,212-0,35				1
C							
6	Lote 2		< 0,35				
7	Lote 2	10	0,212-0,35	750	1000	100	0,15
D							
8	Lote 2				550		
9	Lote 2	10	< 0,35	750	600	100	0,15
10	Lote 2				650		



Tabela 3.11 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de captura de CO<sub>2</sub> pelo Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> no reator de leito fluidizado.

Ensaio	m <sub>Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub></sub> (mg)	m <sub>areia</sub> (mg)	T <sub>it</sub> (°C)	T <sub>cb</sub> (°C)	τ <sub>it</sub> (min)	τ <sub>cb</sub> (min)	F (mL <sub>N</sub> ·min <sup>-1</sup> )	P <sub>CO<sub>2</sub></sub>
E								
12				550		15		
13	400	1200	750	550	10	10	1788	0,15
14		(8 mL)		600		15		
15				600		10		

Os ensaios da etapa B foram realizados com os dois lotes recebidos de amostra a título de comparação. A concentração de 100 vol.%CO<sub>2</sub> foi utilizada para efetuar a comparação com dados de literatura para o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e a concentração de 15 vol.% foi selecionada de forma a simular uma concentração típica de gases de combustão (plantas de queima de carvão para obtenção de energia). É importante salientar que o reator de leito fluidizado instalado no Imperial College London já é utilizado para experimentos cíclicos com óxido de cálcio.

O objetivo das etapas A, B e C foi avaliar a perda de massa do sólido e a temperatura ótima para o tratamento térmico em atmosfera inerte, bem como sua capacidade adsortiva em atmosfera reativa de CO<sub>2</sub>, e identificar a faixa de operação (temperatura) para a carbonatação e descarbonatação nestas condições de operação.

Os ensaios isotérmicos da etapa D foram realizados em uma faixa de temperaturas próxima ao ponto ótimo identificado nos experimentos não isotérmicos. Após a confirmação da temperatura ótima de carbonatação do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> em atmosfera de 15 vol.%CO<sub>2</sub>, procedeu-se a etapa E com os experimentos cíclicos no reator de leito fluidizado.

A coleta de dados para a termobalança da Rubotherm e para o TGA da TA Instruments Inc. foi realizada conforme procedimento descrito no Apêndice 7.2.1 e Apêndice 7.2.3, respectivamente. Os protocolos de análise adotados para estes experimentos são apresentados no Apêndice 7.3.1.

Nos experimentos em leito fluidizado foi utilizado o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> peneirado para uma faixa granulométrica de 0,212-0,35 mm. Além disso, utilizou-se areia como material suporte e para garantir uma transferência de calor direta e homogênea para as partículas de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. A areia age como um banho térmico, prevenindo um resfriamento ou aquecimento significativo do leito causado pela entalpia da reação de carbonatação e descarbonatação (BLAMEY *et al.*, 2010).

No Apêndice 7.4.1 é apresentado o procedimento de cálculo para a velocidade mínima de fluidização ( $u_{mf}$ ) das partículas de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e areia no reator de leito fluidizado.

### 3.3.3 Gaseificação

Os experimentos de pirólise e gaseificação foram realizados de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 7.1, em pressão atmosférica e utilizando o método isotérmico, na seguinte ordem:

- F. pirólise com  $\text{N}_2$  e reatividade com  $\text{CO}_2$  em TGA para o carvão Leão;
- G. pirólise com  $\text{N}_2$  no forno da Dist do carvão Leão (preparação da amostra de *char*);
- H. gaseificação com vapor de água do *char* Leão na ausência e na presença de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (lote 1) na termobalança;
- I. pirólise com argônio do carvão Leão e linhito na ausência e na presença de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (lote 2) no reator de leito de jorro.

Os experimentos de gaseificação com vapor de água na termobalança constituem a principal etapa deste trabalho (etapa H). Nesta seção foi avaliada a influência das diferentes variáveis de operação na taxa da reação de gaseificação do *char* Leão e na composição dos produtos gasosos, em especial o hidrogênio. De acordo com o fluxograma mostrado na Figura 7.1 do Apêndice A, esta etapa se subdivide em:

- gaseificação não-catalítica: ensaios de repetibilidade (etapa H-1), verificação das condições do regime I (cinética química, H-2), efeito da temperatura (H-3) e efeito da pressão parcial de vapor de água (H-4);
- gaseificação catalítica: efeito isolado da adição de vapor de água para o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (H-5), comparação entre a gaseificação com  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e  $\text{CaO}$  (H-6), efeito da razão  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$  (H-7), efeito da temperatura (H-8) e efeito da pressão parcial de vapor de água (H-9).

A coleta de dados para a termobalança da Rubotherm (e cromatógrafo à gás da Shimadzu), para o forno de pirólise, para o TGA da Shimadzu e para o reator de leito de jorro foi realizada conforme

procedimento descrito no Apêndice 7.2.1, Apêndice 7.2.2, Apêndice 7.2.3 e Apêndice 7.2.4, respectivamente.

### 3.3.3.1 Reatividade com CO<sub>2</sub>

O objetivo da análise de reatividade com CO<sub>2</sub> (etapa F) foi obter dados indicativos de taxa da reação de gaseificação para o carvão mineral brasileiro. Para tanto, foi adotado o procedimento descrito no trabalho de Çakal, Yücel e Gürüz (2007) e as condições experimentais utilizadas são apresentadas na Tabela 3.12. Os ensaios foram conduzidos em três etapas consecutivas: purga inicial do forno, pirólise com N<sub>2</sub> em uma temperatura fixa (940 °C) e gaseificação com CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas (entre 840 °C e 940 °C). O protocolo de análise para estes experimentos é apresentado no Apêndice 7.3.2.

Previamente aos ensaios de gaseificação avaliou-se a influência da análise em branco (ensaio 1) com o objetivo de remover efetivamente os efeitos de vizinhança no sistema que ocorrem devido à mudança de densidade na atmosfera do forno (SHAW, BEAMISH e RODGERS, 1997).

Tabela 3.12 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios reatividade com CO<sub>2</sub> do carvão Leão no TGA da Shimadzu.

Ensaio	m (mg)	d <sub>p</sub> (mm)	T <sub>pirólise</sub> (°C)	T <sub>gaseificação</sub> (°C)	F (mL <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> )	y <sub>CO2</sub>
F						
1	0	-		940		
2	40	0,3-0,5		840		
3	40	0,3-0,5	940	890	100	1
4	40	0,3-0,5		910		
5	40	0,3-0,5		940		

### 3.3.3.2 Preparação do char

A pirólise do carvão mineral Leão (etapa G) teve por objetivo a obtenção de uma amostra de *char* mais homogênea para ser utilizada nas reações de gaseificação com vapor de água, além de aproximar as condições do processo àquelas utilizadas em reações em escala industrial (COLLOT, 2006). As condições experimentais utilizadas nestes ensaios são apresentadas na Tabela 3.13.

Foram conduzidas vinte bateladas de pirólise, com um rendimento médio em *char* de 76,1 % em massa e uma massa total de

aproximadamente 50 g. Ao final, as amostras foram homogeneizadas, moídas e peneiradas para três faixas granulométricas: menor de 0,1 mm, 0,1-0,3 mm e 0,3-0,5 mm.

Tabela 3.13 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de pirólise com  $N_2$  do carvão Leão no forno da Dist.

Ensaio	m (mg)	$d_p$ (mm)	$F_{N_2}$ ( $mL_{N_2} \cdot min^{-1}$ )	Taxa aq. ( $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ )	T ( $^{\circ}C$ )	$\tau$ (min)
G						
1-20	$3,05 \pm 0,25$	0,1-0,5	400	$190 \pm 30$	900	5

As condições experimentais de pirólise foram determinadas de acordo com estudos da literatura que indicam que um aumento na taxa de aquecimento, uma diminuição do tempo de residência e o uso de temperaturas mais baixas na pirólise aumentam a reatividade do *char* (SHAW, BEAMISH e RODGERS, 1997; LIU, FANG e WANG, 2008; WU *et al.*, 2008).

De acordo com Hanson, Patrick e Walker (2002), o tempo de pirólise pode ser variável dependendo do tipo de aparato experimental disponível e do método de detecção utilizado. Neste trabalho, o tempo de 5 min na temperatura final de pirólise foi suficiente para garantir a liberação da matéria volátil, alcançando massa constante ao final do experimento.

A temperatura da pirólise deveria ser igual ou superior as temperaturas utilizadas nos testes de gaseificação, evitando assim, uma pós-devolatilização do material durante a reação, o que levaria a uma mudança na estrutura do *char*. Neste trabalho, as reações de gaseificação foram realizadas com temperaturas de até 1000  $^{\circ}C$ , e, portanto, fez-se necessário avaliar a perda de massa do *char* em uma temperatura superior a utilizada para sua preparação. O teste de pós-devolatilização do *char* Leão (no forno da Dist, a 1100  $^{\circ}C$  por 15 min) acusou um residual de aproximadamente 2 % em massa de voláteis na amostra, confirmando a completa pirólise da amostra.

### 3.3.3.3 Gaseificação com vapor de água

#### 3.3.3.3.1 Ensaios de repetibilidade

Neste trabalho, a repetibilidade foi avaliada por meio da realização em quadruplicada do ensaio 1 (Tabela 3.14). As replicatas das análises não foram realizadas de forma sequencial, com o objetivo de evitar que erros sistemáticos prejudicassem as medidas.

Tabela 3.14 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação do *char* com vapor de água para avaliação da repetibilidade das análises.

Ensaio	m (mg)	d <sub>p</sub> (mm)	T (°C)	F <sub>Ar</sub> (mL <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> )	F <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mLmin <sup>-1</sup> )	F <sub>Vapor</sub> (mL <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> )	F <sub>Total</sub> (mL <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> )
H-1							
1							
2	100	0,1	850	210	0,072	90	300
3							
4							

Os resultados de taxa da reação ( $dX/dt^1$ ) em 20 % de conversão de carbono foram utilizados para definir o erro absoluto entre as medidas. Calculou-se a média dos quatro resultados encontrados, e os desvios em relação à média, obtendo-se por fim o desvio padrão. O procedimento de cálculo utilizado para encontrar o desvio padrão das medidas é apresentado no Apêndice 7.4.2.

### 3.3.3.3.2 Verificação das condições do regime I

Foi importante neste trabalho que as medidas cinéticas fossem realizadas dentro do regime no qual a reação química controlasse o processo. Desta forma, a primeira etapa dos experimentos de gaseificação consistiu na definição da faixa de condições operacionais sem a influência dos efeitos difusionais. Uma série de experimentos foi planejada para testar o efeito dos três parâmetros - massa de *char*, fluxo de gás reagente e diâmetro de partícula - sobre a taxa da reação (SCHMAL, MONTEIRO e CASTELLAN, 1982).

As condições experimentais utilizadas nas reações de gaseificação para avaliação dos efeitos difusivos são apresentadas na Tabela 3.15.

Tabela 3.15 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação do *char* com vapor de água para avaliação dos efeitos difusivos.

Ensaio	m (mg)	d <sub>p</sub> (mm)	T (°C)	F <sub>Ar</sub> (mL <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> )	F <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mLmin <sup>-1</sup> )	F <sub>Vapor</sub> (mL <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> )	F <sub>Total</sub> (mL <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> )
H-2							
1	100	< 0,1	850	210	0,072	90	300
5	100	0,1-0,3	850	210	0,072	90	300
6	100	0,3-0,5	850	210	0,072	90	300
1	100	< 0,1	850	210	0,072	90	300
7	100	< 0,1	850	140	0,048	60	200
1	100	< 0,1	850	210	0,072	90	300
8	150	< 0,1	850	210	0,072	90	300

### 3.3.3.3.3 Efeito da temperatura e da concentração do agente gaseificante na gaseificação do char Leão

Neste item foi avaliada a influência da temperatura e da concentração do agente gaseificante sobre a taxa das reações de gaseificação do *char* com vapor de água. Estes ensaios foram realizados utilizando as definições anteriores de diâmetro do partícula, da massa de amostra e do fluxo total de gás. As condições experimentais utilizadas nestes ensaios são apresentadas na Tabela 3.16.

No segmento de reação foram utilizados 180 a 270 mL<sub>N</sub>·min<sup>-1</sup> de argônio e 0,024 a 0,096 mL<sub>N</sub>·min<sup>-1</sup> de água, resultando em uma faixa de concentração entre 10 e 40 vol.% de vapor de água.

Tabela 3.16 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação do *char* para avaliação do efeito da temperatura (H-3) e da concentração de vapor de água (H-4).

Ensaio	T (°C)	F <sub>Ar</sub> (mL <sub>N</sub> ·min <sup>-1</sup> )	F <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mL·min <sup>-1</sup> )	F <sub>Vapor</sub> (mL <sub>N</sub> ·min <sup>-1</sup> )	y <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
H-3					
9	1000				
10	975				
11	950				
12	925				
13	900				
14	875	210	0,072	90	0,3
1	850				
15	825				
16	800				
17	775				
18	750				
H-4					
19		270	0,024	30	0,1
20		240	0,048	60	0,2
16	800	210	0,072	90	0,3
21		180	0,096	120	0,4

### 3.3.3.3.4 Gaseificação do char Leão na presença dos adsorventes Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ou CaO

Neste item foi avaliado o efeito da adição do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sobre a taxa das reações de gaseificação do *char* com vapor de água. Os ensaios foram realizados utilizando as condições de diâmetro de partícula, massa de *char* e fluxo de gás definidas anteriormente. Ainda, vale observar que a adição do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> foi feita de forma mecânica, ou seja,

previamente ao experimento misturava-se manualmente as amostras de *char* e adsorvente.

As condições experimentais utilizadas nesses ensaios são apresentadas na Tabela 3.17. No segmento de reação foram utilizados entre 180 e 270 mL<sub>N</sub>·min<sup>-1</sup> de argônio e entre 0,024 e 0,096 mL·min<sup>-1</sup> de água, resultando em uma faixa de concentração entre 10 e 40 vol.% de vapor de água.

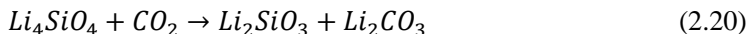
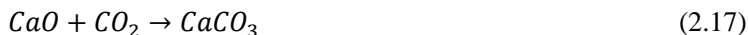
Tabela 3.17 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação catalítica do *char* para avaliação do tratamento térmico do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (H-5), do efeito da adição do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e CaO (H-6), da razão Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>:C (H-7), da temperatura (H-8) e da concentração de vapor de água (H-9).

Ensaio	m <sub>Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub></sub> (mg)	T (°C)	F <sub>Ar</sub> (mL <sub>N</sub> ·min <sup>-1</sup> )	F <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (mL·min <sup>-1</sup> )	F <sub>Vapor</sub> (mL <sub>N</sub> ·min <sup>-1</sup> )	y <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
H-5						
22	400	750	210	0,072	90	0,3
H-6						
23	400	750	210	0,072	90	0,3
24	187					
H-7						
23	400	750	210	0,072	90	0,3
25	200					
26	80					
27	40					
H-8						
28	40	875				
29	40	850				
30	40	825				
31	40	800				
32	40	775				
27	40	750	210	0,072	90	0,3
33	40	725				
34	40	700				
23	400	750				
35	400	725				
36	400	700				
37	400	650				
H-9						
38	40	800	270	0,024	30	0,1
39	40	800	240	0,048	60	0,2
31	40	800	210	0,072	90	0,3
40	40	800	180	0,096	120	0,4

Primeiramente (etapa H-5), o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  foi submetido ao tratamento térmico com vapor de água, com o objetivo de verificar tanto a variação da massa deste sólido durante as reações, bem como as interações que ocorrem com o vapor de água, na ausência do *char* Leão.

A segunda etapa (H-6) consistiu na comparação entre as reações de gaseificação não catalisada e catalisada com  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e  $\text{CaO}$ . O óxido de cálcio é um adsorvente conhecido e seu uso para a captura de  $\text{CO}_2$  em correntes a altas temperaturas vem sendo estudado há mais tempo do que os sais de lítio (SILABAN e HARRISON, 1995).

A definição da massa inicial de adsorvente/catalisador foi realizada com base na relação estequiometricamente necessária para a captura do  $\text{CO}_2$  de acordo com as reações dadas na Equação 2.4, Equação 2.17 e Equação 2.20, apresentadas anteriormente. De acordo com a análise elementar do *char* Leão, este possui aproximadamente 40 % de C em sua composição e, portanto, uma massa de 40 mg de carbono:100 mg de carvão mineral está presente nas reações. De acordo com a reação de combustão, 40 mg de C é capaz de gerar uma massa de 146,7 mg de  $\text{CO}_2$ , a qual pode ser capturada por uma massa de aproximadamente 187 mg de  $\text{CaO}$  e 400 mg de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , de acordo com as reações de carbonatação.



Na terceira etapa (H-7), foram realizados experimentos para avaliar o efeito da massa de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (ou razão  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$ ) utilizada nas reações de gaseificação catalítica do *char* Leão. Por fim, foram avaliados os efeitos da temperatura (etapa (H-8),  $m_{\text{Li}_2\text{SiO}_4} = 40$  mg e 400 mg) e da concentração do agente gaseificante (etapa (H-9), 10-40 vol.% de vapor de água) nas reações de gaseificação catalítica com  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

### 3.3.3.3.5 Identificação e quantificação dos produtos gasosos das reações de gaseificação com vapor de água

A quantificação dos produtos gasosos nas reações de gaseificação com vapor de água foi realizada de forma a determinar a influência das diferentes variáveis de operação na distribuição dos produtos gasosos e na produção de gases ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ). As variáveis estudadas (para as reações não catalíticas e catalíticas) incluíram: temperatura,



pressão parcial de vapor de água, adição de vapor de água para o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , adição de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e  $\text{CaO}$  e razão  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$ .

A coleta de dados foi realizada conforme procedimento detalhado na Figura 7.3 (Apêndice 7.2.1). A primeira etapa da análise consistia na calibração do equipamento utilizando misturas padrões com balanço de argônio. A coleta da primeira amostra de gás ocorria 10 min após do início do segmento de reação na termobalança, sendo esta coleta repetida em intervalos de aproximadamente 25 min. As condições experimentais utilizadas são apresentadas na Tabela 3.18 (BARRIO, 2002).

Tabela 3.18 - Condições experimentais utilizadas nas análises dos produtos gasosos no cromatógrafo à gás (BARRIO, 2002).

$F_{\text{Ar}}$ ( $\text{mL min}^{-1}$ )	30	
$T_{\text{injetor}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	210	
$T_{\text{detector}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	220	
Corrente no TCD (mA)	45	
T do tubo reacional do metanador ( $^{\circ}\text{C}$ )	400	
<b>Rampa de aquecimento</b>		
	Patamar 1	Patamar 2
Taxa aq. ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )	20	20
$T_{\text{forno}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	35	210
$\tau$ (min)	5	15

### 3.3.3.4 Pirólise do carvão mineral brasileiro e linhito da Alemanha no reator de leito de jorro

Os experimentos de pirólise do carvão mineral brasileiro e carvão linhito da Alemanha, na ausência e na presença do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , no reator de leito de jorro foram realizados conforme o procedimento descrito em detalhes na Figura 7.8 (Apêndice 7.2.4). A extração do alcatrão coletado nessas reações foi realizada conforme o procedimento padrão também descrito na Figura 7.9 (Apêndice 7.2.4).

O conjunto de experimentos realizados no reator de leito de jorro e as condições experimentais adotadas são apresentados na Tabela 3.19. Para estes ensaios utilizou-se o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  peneirado para o diâmetro de partícula de 0,212-0,35 mm e os carvões peneirados para 212-300 mm. Argônio foi utilizado como gás inerte.

Tabela 3.19 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios de pirólise não catalítica e catalítica do carvão mineral brasileiro e linhito da Alemanha no reator de leito de jorro.

Ensaio	Carvão	$m_{\text{carvão}}$ (mg)	$m_{\text{Li}_4\text{SiO}_4}$ (mg)	$m_{\text{areia}}$ (mg)	T (°C)	$\tau$ (min)	F (mL·min <sup>-1</sup> )
I							
1	Leão		0				
2	Linhito		0				
3	Leão	400	6000	16000	800	3	1260
4	Linhito		6000				

### 3.4 ANÁLISE DE DADOS E CÁLCULO DE PARÂMETROS

#### 3.4.1 Cálculo de dados termodinâmicos para o $\text{Li}_4\text{SiO}_4$

As reações de equilíbrio termodinâmico entre o ortossilicato de lítio e dióxido de carbono em diferentes temperaturas foram determinadas teoricamente utilizando o programa FactSage© 6.3 (FACT - Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics). Este programa possui um banco de dados termodinâmicos que permite calcular as condições para o equilíbrio multicomponente por meio da minimização da energia livre de Gibbs.

Foi calculada a pressão parcial de equilíbrio de  $\text{CO}_2$  (para a reação de carbonatação com  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , Equação 2.20) em diferentes temperaturas. Na sequência, avaliou-se as mudanças na energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para as reações de carbonatação do  $\text{CaO}$  e  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (Equação 2.17 e Equação 2.20, respectivamente) como uma função da temperatura para a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  igual a 1 atm e 0,15 atm. Do ponto de vista da termodinâmica, a reação procede quando  $\Delta G < 0$ . No caso da adsorção do  $\text{CaO}$  e  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\Delta G$  depende da temperatura e da concentração de  $\text{CO}_2$ , e se torna maior com o aumento destes dois parâmetros. A temperatura na qual os processos de carbonatação e descarbonatação são ‘balanceados’ é chamada de temperatura de equilíbrio, e é a temperatura quando  $\Delta G = 0$ .

#### 3.4.2 Cálculo da conversão, taxa da reação e parâmetros cinéticos para as reações de gaseificação

Para a maioria dos *chars* de carvão mineral, linhito e turfa, a reatividade diminui com o aumento da conversão, enquanto que para a maioria das biomassas, ela aumenta. Então, se uma reatividade

representativa ou um conjunto único de parâmetros cinéticos representativos é reportado, este deve ser referido a um valor específico de conversão (OLLERO *et al.*, 2002). Neste trabalho, optou-se por reportar a reatividade pontual em 20 % de conversão de carbono.

A conversão de carbono ( $X$ ), a reatividade ou taxa aparente da reação ( $R$ ) e os parâmetros cinéticos (energia de ativação ( $E_a$ ) e fator de frequência ( $A$ )) foram calculados de acordo com a Equações 2.12, 2.11 e 2.14, apresentadas anteriormente no Capítulo 2 da Revisão Bibliográfica.

A energia de ativação (aparente,  $E_a$ ) foi determinada experimentalmente realizando a reação em várias temperaturas diferentes. Depois de tomar o logaritmo natural da equação de Arrhenius (Equação 2.14), um gráfico de  $\ln(k)$  em função de  $1/T$  deverá produzir uma linha reta cuja inclinação é proporcional à energia de ativação:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R_g} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (3.1)$$

A ordem aparente da reação ( $n$ ) foi determinada pelo ajuste dos dados experimentais (obtidos a partir dos experimentos realizados com diferentes pressões parciais de água) à Equação 3.2. Tomando a expressão global da taxa, para uma aproximação de ordem  $n$ , a taxa da reação (aparente) é dada por (FOGLER, 2002):

$$\frac{dx}{dt} = k P_{H_2O}^n \quad (3.2)$$

Neste estudo, foram aplicados os modelos teóricos de ordem  $n$  - Volumétrico (VH), Núcleo Não-Reagido (NNR) e Poro Randômico (PR). A partir do ajuste destes modelos, foram medidas as constantes da taxa da reação ( $k_{VH}$ ,  $k_{NNR}$  e  $k_{PR}$ ) e os parâmetros cinéticos ( $E_a$  e  $A$ ). Todos os cálculos foram realizados conforme descrito detalhadamente no Capítulo 2 da Revisão Bibliográfica.

### 3.4.3 Correção dos dados termogravimétricos da termobalança e TGA com a análise em branco

A operação em temperaturas e pressões altas somadas a elevadas taxas de fluxo, resultam na necessidade de corrigir os dados de massa fornecidos pelo sistema com relação aos efeitos de arraste e variação da densidade. A termobalança da Rubotherm possui um sistema de

correção para estes efeitos e, portanto, eles devem ser negligíveis nos experimentos realizados: a localização da balança na parte externa ao sistema de reação permite a tara e calibração contínua do sistema, com a correção dos dados de massa em relação às condições ambientes em intervalos de tempo de até 2 min.

O resultado da análise em branco para o TGA da Shimadzu é apresentado na Figura 7.6 do Apêndice 7.2.3. Foi observado que, para os experimentos de pirólise em  $N_2$  e gaseificação em  $CO_2$  do carvão mineral, os perfis termogravimétricos dos experimentos original e corrigido praticamente se sobrepõem, indicando que a correção com a análise em branco não é necessária.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo é dividido em sete seções, onde, primeiramente, são apresentados os resultados das análises de caracterização do carvão mineral Leão, do *char* preparado a partir deste carvão, do carvão linhito da Alemanha e do adsorvente ortossilicato de lítio comercial ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ).

No item 4.2 são apresentados os resultados de captura de  $\text{CO}_2$  pelo  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , incluindo parâmetros termodinâmicos, dados de decomposição térmica do adsorvente e carbonatação não isotérmica e isotérmica em TGA e, por fim, os resultados dos ciclos de carbonatação/descarbonatação em reator de leito fluidizado.

Os resultados encontrados para a pirólise em  $\text{N}_2$  e subsequente gaseificação em  $\text{CO}_2$  puro para o carvão Leão em TGA são apresentados no item 4.3. Estes ensaios foram realizados em pressão atmosférica, utilizando o método isotérmico.

No item 4.4 são apresentados os resultados da gaseificação com vapor de água do *char* Leão. Primeiramente, são expostos os dados preliminares dos ensaios de repetibilidade e estudos de transferência de massa para eliminação dos efeitos difusivos nas reações. Após a definição das condições experimentais, avaliou-se o efeito da temperatura e concentração de vapor de água sobre taxa das reações.

No item 4.5 são apresentados os resultados dos testes de gaseificação catalítica com vapor de água do *char* Leão, incluindo o efeito da adição de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e  $\text{CaO}$  (comparação entre os adsorventes), da razão  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$ , da temperatura e da concentração do agente gaseificante sobre a taxa da reação.

Os ensaios de medidas cinéticas (de gaseificação com vapor de água) foram realizados na termobalança da Rubotherm, em pressão atmosférica, utilizando o método isotérmico. Os cálculos de conversão de carbono, taxa da reação ( $dX/dt^{-1}$ ) e ajuste dos modelos teóricos foram realizados conforme o procedimento descrito no Capítulo 3. Foram calculados os parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) e a ordem da reação em relação ao vapor de água.

No item 4.6 são expostos os dados das análises dos produtos gasosos das reações de gaseificação, avaliando-se o efeito das diferentes variáveis operacionais dos processos não-catalítico e catalítico, na distribuição dos produtos e na produção de gás. Foram obtidos os dados de concentração dos gases  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  e os resultados foram expostos como uma função da conversão de carbono ao longo de cada

experimento. As condições de operação foram ajustadas de forma a garantir que o reator opere em modo diferencial, ou seja, as concentrações dos produtos gasosos foram mantidas suficientemente baixas (usualmente  $< 1\%$ ) de modo a evitar a inibição da reação.

Por fim, na seção 4.8, são expostos os resultados dos ensaios de pirólise em reator de leito de jorro, para o carvão mineral Leão e carvão linhito da Alemanha, na ausência e na presença de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

## 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

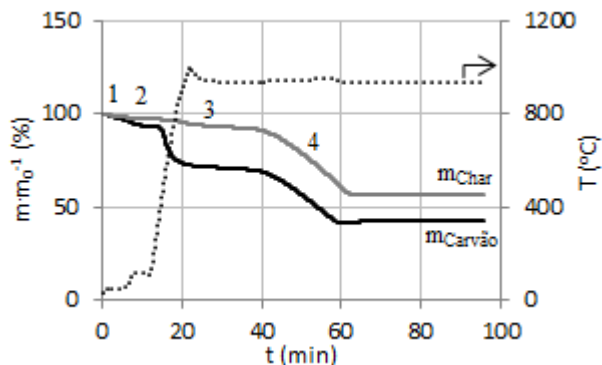
### 4.1.1 Carvões e *char*

Os resultados das análises imediata e elementar, cloro, poder calorífico, estrutura porosa, massa específica, índices de moabilidade e inchamento livre, fusibilidade das cinzas e petrografia para as amostras de carvão mineral Leão, *char* Leão e linhito são expostos na Tabela 4.1.

A análise imediata constitui um procedimento fundamental de caracterização, permitindo a aproximação do comportamento do carvão durante a sua conversão térmica. Os perfis termogravimétricos obtidos do ensaio de análise imediata do carvão Leão e seu *char* são mostrados na Figura 4.1. A perda de massa nos primeiros dois estágios, até a temperatura de  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , corresponde a eliminação da água de superfície do sólido e matéria orgânica altamente volátil. No terceiro estágio, o qual finaliza após 15 min na temperatura final de  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , ocorre a liberação dos compostos orgânicos voláteis. No último estágio, a presença da atmosfera oxidante promove a eliminação do carbono presente no sólido, restando apenas as cinzas ao final da análise.

Verifica-se na Tabela 4.1 e Figura 4.1 que o carvão Leão possui elevado teor de cinzas em sua composição, típico dos carvões originários da formação Rio Bonito (KALKREUTH *et al.*, 2006). No entanto, por ser um carvão do tipo ROM, este pode ser ainda beneficiado, se necessário. Quando comparado a outros carvões minerais brasileiros, verifica-se que o carvão Leão possui menor teor de cinzas e maiores teores de carbono fixo e matéria volátil em sua composição (REDIVO, 2002; COLLAZZO, 2013). O carvão linhito, por sua vez, apresentou um baixo teor de cinzas e um elevado teor de carbono em sua composição. Umidade e cinzas são materiais incombustíveis (inertes) e, portanto, quanto maior o teor de material inerte menor é o valor comercial do carvão. O teor e a composição das cinzas têm grande impacto no bom funcionamento do gaseificador.

Figura 4.1- Perfil termogravimétrico da análise imediata do carvão mineral Leão e seu *char*.



Após o processo de pirólise, a análise imediata acusou um residual de 5,2 % de material volátil no *char* Leão, valor levemente superior ao encontrado no teste de pós-devolatilização deste material.

Da análise elementar, observa-se que o carvão mineral possui um teor de carbono de 37,4 %, o que é superior aos valores encontrados para os carvões catarinenses não beneficiados das camadas Barro Branco e Bonito (JOSÉ, 1989; REDIVO, 2002; COLLAZZO, 2013). Além disso, ambos os carvões utilizados possuem elevado teor de oxigênio, característico de carvões minerais de baixo *rank*. De acordo com Molina e Mondragón (1998), grandes quantidades de oxigênio surgem como uma fonte adicional do composto para as reações de gaseificação.

As quantidades de nitrogênio, enxofre, hidrogênio e oxigênio no *char* são menores do que no carvão que lhe deu origem, devido a remoção destes no processo de pirólise, e a fração de carbono é maior (princípio de conservação de massa).

O poder calorífico indica a quantidade de calor liberado por uma determinada massa de carvão durante sua queima e é de fundamental importância em processos de conversão do carvão: o gás resultante de sua queima aquece caldeiras que geram o vapor, o qual movimenta turbinas e gera energia elétrica. Os resultados de poder calorífico superior e inferior encontrados para o carvão mineral foram de  $15,23 \text{ MJ kg}^{-1}$  e  $14,27 \text{ MJ kg}^{-1}$ , respectivamente. O poder calorífico também foi calculado por meio da análise elementar e os valores experimentais e teóricos foram muito semelhantes

Tabela 4.1 - Análises de caracterização das amostras de carvão mineral Leão, seu *char* e carvão linhito.

Análise imediata	Carvão	Char	Linhito <sup>3</sup>
CZ (% , b.s.)	45,5	56,0	4,70
MV (% , b.s.)	24,7	5,4	50,7
CF (% , b.s.)	29,8	38,6	44,6
Análise elementar			
C (% , b.s.)	37,4	41,1	66,1
H (% , b.s.)	3,8	0,5	4,0
N (% , b.s.)	0,7	0,4	0,7
S (% , b.s.)	2,7	1,5	0,3
O (% , b.s.)	9,9	0,5	23,5
Cloro			
Cl $\pm$ SD <sup>1</sup> (mg kg <sup>-1</sup> )	292 $\pm$ 30	-	-
Poder calorífico			
PCS (MJ kg <sup>-1</sup> )	15,23	-	-
PCI (MJ kg <sup>-1</sup> )	14,27	-	-
Estrutura porosa			
S (BET) (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	58,6	22,7	2,21
V (P · P <sub>0</sub> <sup>-1</sup> = 0,99) (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,066	0,008	0,012
Diâmetro médio de poros (nm)	6,03	4,58	21,24
Massa específica aparente (g cm <sup>-3</sup> )	0,50	0,59	-
Massa específica real $\pm$ SD <sup>1</sup> (g cm <sup>-3</sup> )	2,01 $\pm$ 0,02	2,97 $\pm$ 0,04	-
Índice de moabilidade			
	81	-	-
Índice de inchamento livre			
	0	-	0
Fusibilidade das cinzas			
T <sub>deformação</sub> (°C)	1380	-	1380
T <sub>esfera</sub> (°C)	>1520	-	1390
T <sub>semi-esfera</sub> (°C)	>1520	-	1400
T <sub>fluidez</sub> (°C)	>1520	-	1490
Composição petrográfica e reflectância da vitrinita			
Vitrinita total (vol.%) <sup>2</sup>	32,6	-	-
Liptinita total (vol.%) <sup>2</sup>	8,40	-	-
Inertinita total (vol.%) <sup>2</sup>	22,0	-	-
Matéria mineral total (vol.%)	37,0	-	-
Reflectância da vitrinita (valor médio) (vol.%)	0,454	-	-
Número de medidas	100	-	-
Rank	Sub. B	-	-

<sup>1</sup>Desvio padrão; <sup>2</sup>Base livre de matéria mineral; <sup>3</sup>Resultados fornecidos pelo laboratório do Imperial College London.



Os resultados da análise de estrutura porosa indicam que o carvão Leão possui uma baixa área superficial, possivelmente relacionada aos mesoporos. O *char* Leão apresentou uma área superficial menor em relação ao carvão de origem, o que pode estar relacionado as condições da pirólise, principalmente a elevada temperatura usada no processo.

O índice de moabilidade é uma medida da facilidade com a qual um carvão pode ser cominuído a uma granulometria adequada ao seu uso como combustível pulverizado. De acordo com a Tabela 4.1, o carvão Leão possui um HGI igual a 81, valor este relativamente elevado quando se comparado a outros tipos de carvões, como os betuminosos de Santa Catarina (em torno de 50-60) (COLLAZZO, 2013). O índice de moabilidade aumenta para carvões de menor *rank*.

O índice de inchamento livre mede o aumento do volume de carvão quando aquecido na ausência de ar e sob condições controladas e indica se o carvão é aglutinante ou não. O resultado encontrado para o FSI, igual a 0, indica que o carvão mineral não possui propriedades aglutinantes.

O teste de fusibilidade indica o comportamento dos componentes inorgânicos do carvão durante o aquecimento e permite determinar as temperaturas referentes aos principais estágios de amolecimento e fusão, que também estão vinculados às propriedades de fluidez das amostras. O carvão Leão apresentou uma temperatura de deformação de 1380 °C, sendo que as demais temperaturas, de esfera, semi-esfera e fluidez foram superiores a 1520°C. Para o carvão linhito, estas temperaturas variaram entre 1380 °C e 1490 °C. Quando o ponto de fusão das cinzas é baixo ou está na faixa de operação do equipamento ocorre a deposição das cinzas na forma de escória.

A petrografia é utilizada para identificar os grupos macerais (vitrinita, exinita e inertinita) presentes no carvão mineral, além de determinar o seu *rank*. O parâmetro mais utilizado para a determinação do *rank* é o poder refletor da vitrinita e, quanto maior a reflectância, maior é a porcentagem de carbono no maceral. O carvão mineral Leão foi classificado como sendo do tipo sub-betuminoso B, considerado um carvão de baixo *rank*. A reatividade do *char* é maior para carvões de baixo *rank*. Ainda, o conteúdo de vitrinita também pode estar associado a um aumento na reatividade do carvão mineral (WHITE, DAVIES e JONES, 1989). De acordo com Kalkreuth *et al.* (2006), carvões originados da jazida Leão-Butiá são geralmente ricos em vitrinita e possuem baixos a moderados conteúdos de liptinita.

Por fim, vale observar que a análise de mineralogia (por DRX) acusou a presença de ilita ( $K_{1,5}Al_4(Si_{6,5}Al_{1,5})O_{20}(OH)_4$ ), quartzo ( $SiO_2$ ),

caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ). De acordo com Kalkreuth *et al.* (2006), quartzo e caolinita são encontrados em grandes quantidades nos carvões brasileiros.

Os resultados de composição das cinzas para o carvão mineral Leão e carvão linhito são apresentados na Tabela 4.2. O conteúdo de matéria mineral também pode exercer influência na reatividade, existindo elementos que agem como catalisadores e influenciam o processo de gaseificação, especialmente para carvões de baixo *rank* (OLIVELLA e HERAS, 2002; ÇAKAL, YÜCEL e GÜRÜZ, 2007).

Para os carvões estudados verificou-se maior presença de elementos maiores Si, Al e Fe no carvão brasileiro e dos minerais CaO, MgO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no carvão linhito. Estudos têm mostrado o efeito catalítico do Fe em altas temperaturas e a grande influência na reatividade do combustível para pequenas quantidades de K, Na e Ca (ÇAKAL, YÜCEL e GÜRÜZ, 2007). Ochoa *et al.* (2001), em experimentos de gaseificação de carvões sub-betuminosos com  $\text{CO}_2$ , encontraram um importante efeito catalítico devido à matéria mineral em temperaturas de até 1060 °C.

Tabela 4.2 - Composição das cinzas para o carvão mineral Leão e carvão linhito.

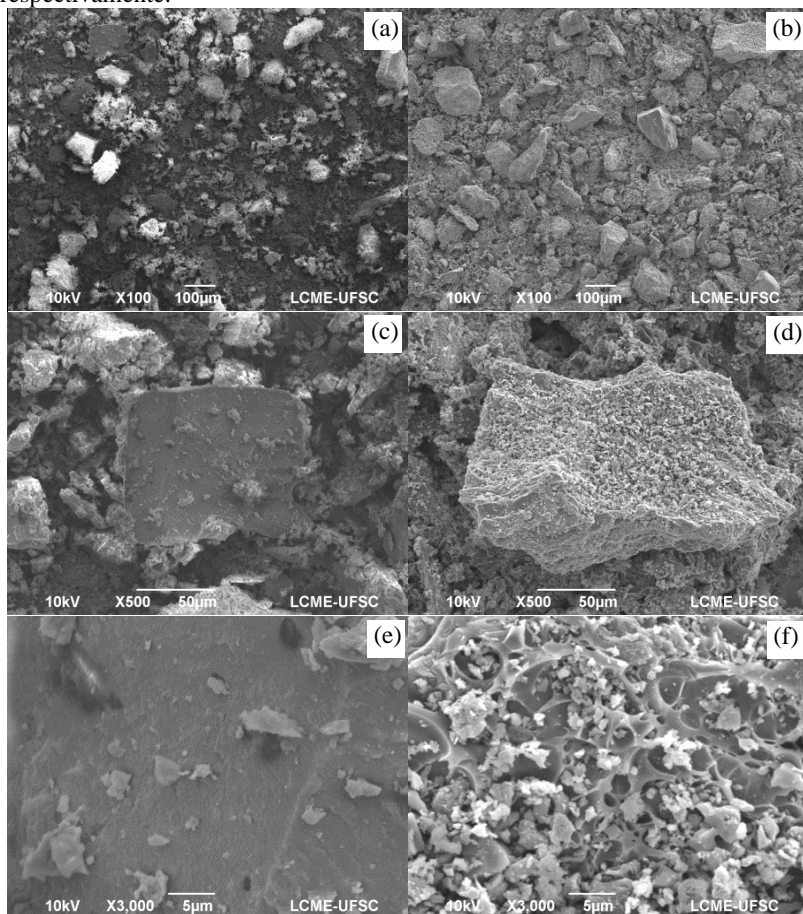
Carvão mineral Leão			Carvão linhito <sup>3</sup>				
Elemento	Conc. (mg kg <sup>-1</sup> )	SD <sup>1</sup>	Elemento	Conc. (mg kg <sup>-1</sup> )	SD <sup>1</sup>	Mineral	Conc. (% massa)
Si	118000	60000	Cr	38,4	3	CaO	49,5
Al	34773	2120	Zn	30,9	1,6	MgO	23,0
Fe	14558	1414	Ni	30,5	2,6	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	11,6
Ca	3823	223	Cu	24,3	2,7	$\text{Na}_2\text{O}$	6,7
Na	1502	18	Co	15,6	1,8	$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,2
K	3849	173	Pb	< 3,7	-	$\text{SiO}_2$	3,1
Ti	2839	137	Mo	< 1,4	-	$\text{K}_2\text{O}$	1,8
Mg	459	26	Cd	< 0,22	-		
Mn	271	12	Hg <sup>2</sup>	297	12		
As	56	3,6					

<sup>1</sup>Desvio padrão; <sup>2</sup>( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ); <sup>3</sup>Resultados fornecidos por outra técnica de análise, realizada no Imperial College London.

Verifica-se na Tabela 4.2 que, apesar do elevado teor de sílica no carvão mineral Leão, ambos os carvões possuem em sua composição os metais que apresentam o efeito catalítico citado. Com relação aos elementos traço, observou-se maior quantidade de As, Cd, Co e Cr, conforme reportado por Kalkreuth *et al.* (2006).

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o carvão mineral Leão e seu *char* são mostradas na Figura 4.2. Foram tomadas diferentes imagens, tanto para um grande número de partículas dispersas sobre a superfície do corpo de prova bem como para a superfície de uma única partícula (representativas das amostras analisadas). Inicialmente, pode-se observar que as partículas possuem tamanhos variados, em sua grande maioria muito menores de 100  $\mu\text{m}$ .

Figura 4.2 - Análise de MEV para o carvão mineral Leão e seu *char* com aproximações de 50 x (a) e (b), 500 x (c) e (d) e 3000 x (e) e (f), respectivamente.

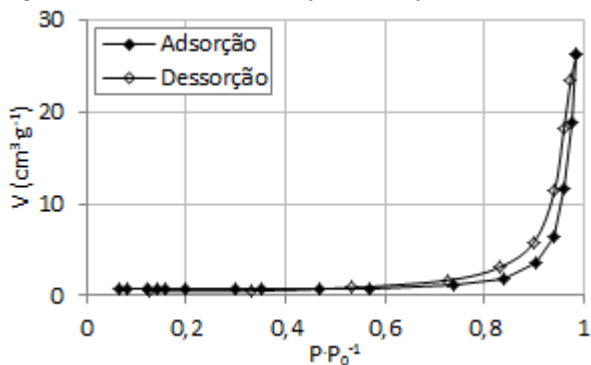


De acordo com Kalkreuth *et al.* (2006), regiões claras indicam a presença de material mineral, enquanto que regiões escuras ou cinzas são macerais do carvão. Ainda, de acordo com White, Davies e Jones (1989), a vitrinita está presente na forma de placas planas e bem lisas, as quais incham levemente durante a pirólise, liberando gases, com uma pequena macroporosidade. Com isso, a partícula mostrada na Figura 4.2 (c) pode indicar a presença do maceral vitrinita no carvão mineral. Ainda, pode-se verificar que a partícula de *char* analisada possui uma porosidade maior do que a partícula do carvão mineral, o que poderia estar associado ao aumento da área superficial do sólido. Contudo, conforme observado pela análise de estrutura porosa, não ocorreu o aumento da área superficial ativa na transformação do carvão em *char*.

#### 4.1.2 Ortossilicato de lítio

A análise da estrutura porosa do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  gerou uma isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  do tipo II (Figura 4.3), típica de adsorvente não poroso ou macroporoso, com forte interação adsorbato-adsorvente (classificação IUPAC, Sing *et al.*, 1985 *apud* PFEIFFER, BOSCH e BULBULIAN, 1998). Pela forma estreita e inclinada da histerese apresentada pela curva de dessorção, esta pode ser classificada como sendo do tipo H3, o que indica a presença de mesoporos/macroporos na forma de fendas (LEOFANTI *et al.*, 1998).

Figura 4.3 - Isotherma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .



Na Tabela 4.3 verifica-se que o adsorvente possui baixa área superficial específica, confirmando sua classificação, conforme já apontado por Amorim (2013). De acordo com Seggiani, Puccini e

Vitolo (2011), este resultado indica que o modelo no Núcleo Não Reagido pode ser utilizado para descrever o processo de adsorção de  $\text{CO}_2$  pelo  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

Tabela 4.3 - Análise de estrutura porosa para o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

Amostra	Lote 1	Lote 2 peneirado <sup>1</sup>
S (BET) ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	2,84	0,56
V ( $P \cdot P_0^{-1} = 0,99$ ) ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	0,041	0,006
Diâmetro médio de poros (nm)	57,0	4,62

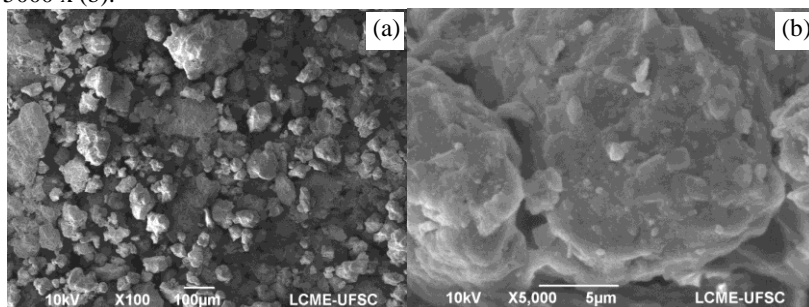
<sup>1</sup>Diâmetro de partícula igual a 0,212-0,35 mm.

Ainda, pode-se verificar que o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  peneirado (lote 2), utilizado nos ensaios nos reatores de leito fluidizado e leito de jorro, possui uma área superficial específica menor do que o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  não peneirado (lote 1).

Por fim, vale observar que uma pequena área superficial pode ser um fator limitante na reação de carbonatação de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , uma vez que o  $\text{CO}_2$  não pode ter acesso a toda área ativa do sólido, havendo a necessidade de difusão do gás através da camada de produto para que a reação prossiga.

As análises de MEV para o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (lote 1) são mostradas na Figura 4.4. Verifica-se na Figura 4.4 (a), para um grande número de partículas dispersas sobre a superfície do corpo de prova, que as partículas possuem formatos irregulares, em sua grande maioria semelhante a poliedros, conforme apontado na literatura (PFEIFFER, BOSCH e BULBULIAN, 1998; CRUZ *et al.*, 2006; QI *et al.*, 2012).

Figura 4.4 - Análises de MEV para o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  com aproximações de 100 x (a) e 5000 x (b).

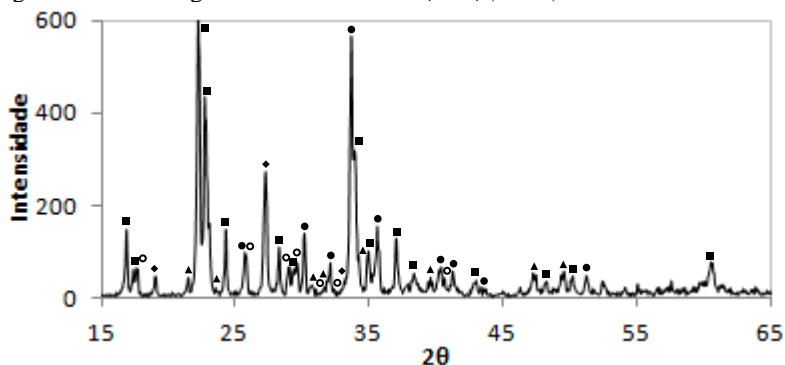


A aproximação mostrada na Figura 4.4 (b) indica que a superfície do sólido possui um aspecto liso, com poucos fragmentos, confirmando

sua baixa área superficial encontrada pela análise estrutural. Seggiani, Puccini e Vitolo (2011) apresentam que o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  possui uma morfologia densa não-porosa.

O difratograma de raios X do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (Figura 4.5) apresentou picos característicos das fases cristalinas de ortossilicato de lítio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  - JCPDS 37-1472), além de metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  - JCPDS 83-1517), carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  - JCPDS 83-1454), hidróxido de lítio hidratado ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  - JCPDS 76-1073) e dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$  - JCPDS 82-1568), conforme reportado por Amorim (2013). De acordo com Cruz *et al.* (2006), dependendo do método de síntese empregado, o  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  pode ter sido gerado no processo. Ainda, a presença dos compostos  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  pode ser explicada pela reação do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  com vapor de água (ORTIZ-LANDEROS *et al.*, 2011) e/ou  $\text{CO}_2$  (KATO *et al.*, 2005) em temperatura ambiente.

Figura 4.5 - Difratograma de raios X do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (lote 1).



Legenda:  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (■),  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (♦),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (▲),  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (◊),  $\text{SiO}_2$  (◊).

## 4.2 CAPTURA DE $\text{CO}_2$

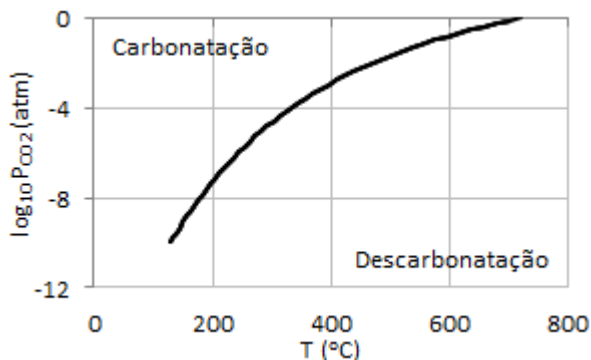
### 4.2.1 Equilíbrio termodinâmico

As reações de equilíbrio termodinâmico entre o ortossilicato de lítio e dióxido de carbono são apresentadas na Tabela 4.4. Verifica-se que o adsorvente reage com o dióxido de carbono gerando diferentes produtos, dependendo da faixa de temperatura da reação. Ainda, observa-se que a relação estequiométrica  $\text{CO}_2:\text{Li}_4\text{SiO}_4$  diminui com o aumento da temperatura, o que é um aspecto desfavorável do ponto de vista da cinética de captura de  $\text{CO}_2$ .

Tabela 4.4 - Reações entre  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e  $\text{CO}_2$  a diferentes temperaturas.

Faixa de T (°C)	Reação
25-228	$\text{Li}_4\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$
229-262	$2\text{Li}_4\text{SiO}_4 + 3\text{CO}_2 \rightleftharpoons 3\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
262-723	$\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{SiO}_3$
724-1000	Descarbonatação

A variação da pressão parcial de equilíbrio de  $\text{CO}_2$  em função da temperatura é mostrada na Figura 4.6. Pode-se verificar que a fração adsorvida de  $\text{CO}_2$  aumenta com a temperatura, e, por exemplo, para uma pressão de  $\text{CO}_2$  igual a 1 atm (100 vol.%  $\text{CO}_2$ ) a temperatura de equilíbrio do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  é igual a 723 °C. É importante observar que o processo de adsorção (para ambos  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e  $\text{CaO}$ ) é fortemente dependente da pressão parcial de  $\text{CO}_2$  na corrente do produto em uma dada temperatura de reação.

Figura 4.6 - Pressão parcial de equilíbrio de  $\text{CO}_2$  em função da temperatura.

As mudanças na energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para as reações de carbonatação do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e  $\text{CaO}$  são mostradas na Figura 4.7 como uma função da temperatura e para a pressão de  $\text{CO}_2$  igual a 1 atm. Valores negativos indicam a reação de ordem direta. A diferença da temperatura de equilíbrio entre os adsorventes foi calculada como sendo igual a 170 °C (723 °C para o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e 893 °C para o  $\text{CaO}$ ). O  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  requer uma temperatura de regeneração muito menor e, portanto, a reação entre o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e o  $\text{CO}_2$  é mais facilmente reversível.

Os resultados para a pressão de  $\text{CO}_2$  igual a 0,15 atm (15 vol.%  $\text{CO}_2$ ) são mostrados na Figura 4.8. Pode-se verificar que os adsorventes

$\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e  $\text{CaO}$  possuem temperaturas de equilíbrio de  $596\text{ }^\circ\text{C}$  e  $777\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente

Figura 4.7 - Variações na energia livre de Gibbs para o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e o  $\text{CaO}$  em função da temperatura para a pressão de  $\text{CO}_2$  igual a 1 atm.

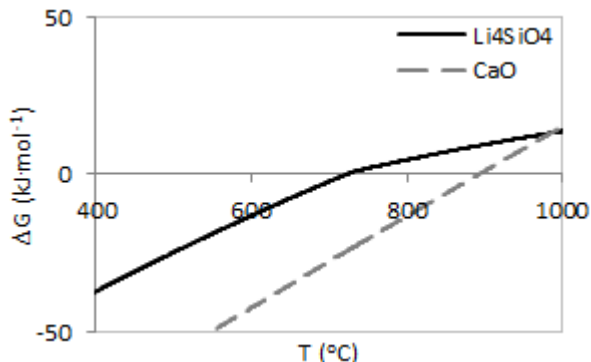
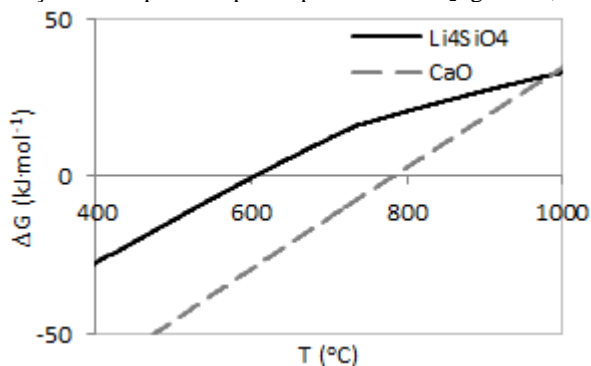


Figura 4.8 - Variações na energia livre de Gibbs para o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e o  $\text{CaO}$  em função da temperatura para a pressão de  $\text{CO}_2$  igual a 0,15 atm.



#### 4.2.2 Tratamento térmico em atmosfera de $\text{N}_2$

Os perfis termogravimétricos da análise de decomposição térmica em  $\text{N}_2$  do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (lotes 1 e 2, e lote 2 peneirado para 0,212-0,35 mm) no TGA são mostrados na Figura 4.9 (Etapa B dos experimentos). Os valores absolutos de perda de massa para estas análises são apresentados na Tabela 4.5. Para a amostra do lote 1 são observadas quatro etapas de perda de massa.



Figura 4.9 - Perfis termogravimétricos do tratamento térmico em atmosfera de  $N_2$  para o  $Li_4SiO_4$  em função da temperatura.

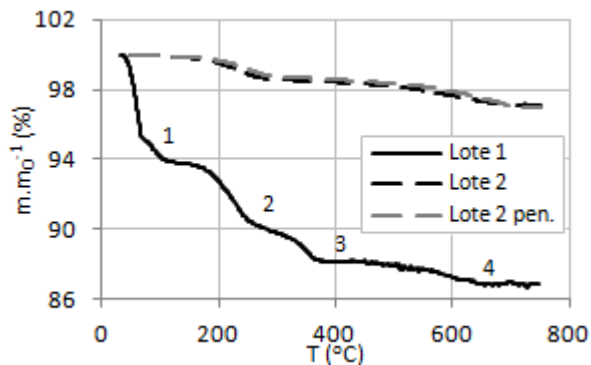


Tabela 4.5 - Perda de massa na decomposição térmica do  $Li_4SiO_4$  em atmosfera de  $N_2$ .

Etapa		1, 2 e 3			4	
Substância		Água			$CO_2$	
T (°C)		< 500			500-750	
Amostra	Lote 1	Lote 2	Lote 2 peneirada	Lote 1	Lote 2	Lote 2 peneirada
Perda (% em massa)	11,83	1,82	1,66	1,30	1,11	1,13

Nas etapas 1, 2 e 3 ocorre a eliminação da água presente na superfície do sólido. As etapas 1 e 2 podem ser atribuídas à desidratação e a etapa 3 ao processo de desidroxilação do  $Li_4SiO_4$ . Por fim, a etapa 4 corresponde ao processo de descarbonatação. Tem sido reportado na literatura que o  $Li_4SiO_4$  é capaz de capturar  $CO_2$  em temperatura ambiente - o que pode ser confirmado por meio da análise de DRX a qual acusou a presença de  $Li_2CO_3$  neste sólido (PFEIFFER, BOSCH e BULBULIAN, 1998; NAKAGAWA *et al.*, 2003; KATO *et al.*, 2005; CRUZ *et al.*, 2006; ORTIZ-LANDEROS *et al.*, 2011; QI *et al.*, 2012).

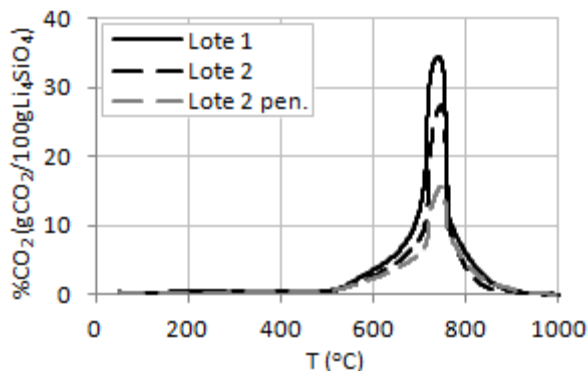
Para a amostra do lote 2 existem apenas duas etapas principais de perda de massa, sendo a primeira constituída por água (etapas 1, 2 e 3 juntas) e a segunda por  $CO_2$  (etapa 4 dos experimentos). A perda de massa total do  $Li_4SiO_4$  dos lotes 1 e 2 foi igual a 13,13 % e 2,93 %, respectivamente, e, portanto, a amostra do lote 2 possui um menor conteúdo de impurezas em sua estrutura cristalina. Este valor seria mais coerente ao fornecido na ficha técnica do produto, igual a 97,5 %.

Por fim, verifica-se que a perda de massa do sólido é finalizada próximo a temperatura de 650 °C. Este resultado assegura que as reações de pirólise e gaseificação catalítica possam ser realizadas em temperaturas superiores a 650 °C sem quaisquer influências das impurezas do adsorvente.

### 4.2.3 Captura de CO<sub>2</sub> não isotérmica

Os perfis termogravimétricos das reações de carbonatação não-isotérmicas em atmosfera de 100 vol.%CO<sub>2</sub> são mostrados na Figura 4.10. Os valores absolutos de variação de massa para os experimentos com 100 vol.%CO<sub>2</sub> e 15 vol.%CO<sub>2</sub> e as temperaturas de carbonatação (inicial, máxima e final) são apresentados na Tabela 4.6 (Etapas B e C do trabalho). Estas análises foram realizadas na sequência da decomposição térmica do sólido, após o reator ter sido resfriado até a temperatura ambiente.

Figura 4.10 - Perfis termogravimétricos da reação de carbonatação não isotérmica do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> em atmosfera de 100 vol.%CO<sub>2</sub>.



Primeiramente, verifica-se que o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> do lote 1 é capaz de capturar uma quantidade levemente superior de CO<sub>2</sub> em comparação ao Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> do lote 2. Apesar disso, a reação de carbonatação ocorre em uma mesma faixa de temperaturas para ambas as amostras.

Ainda, verifica-se que a captura de CO<sub>2</sub> atinge o pico máximo em 746 °C e 640 °C, respectivamente, para as reações em atmosfera de 100 vol.%CO<sub>2</sub> e 15 vol.%CO<sub>2</sub>. Assim, a temperatura de equilíbrio para a captura é superior aos valores teoricamente calculados para estas condições, de 723 °C e 596 °C, respectivamente. É importante salientar

que temperatura onde ocorre a máxima captura e também a capacidade de adsorção podem depender das condições experimentais da análise.

Tabela 4.6 - Resultados das reações de carbonatação não isotérmicas para o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  em atmosfera de 100 vol.% $\text{CO}_2$  e 15 vol.% $\text{CO}_2$ .

Amostra	Lote 1	Lote 2	Lote 2 peneirada
Temperatura/Atmosfera		100 vol.% $\text{CO}_2$	
$T_0$ (°C)		500	
$T_f$ (°C)		900	
$T_{\text{máx}}$ (°C)		746	
Ganho (% em massa)	34,41	27,37	15,68
Temperatura/Atmosfera		15 vol.% $\text{CO}_2$	
$T_0$ (°C)		450	
$T_f$ (°C)		750	
$T_{\text{máx}}$ (°C)		640	
Ganho (% em massa)	3,01	2,81	1,29

Por fim, observa-se que os valores experimentais de captura são inferiores aos resultados calculados por parâmetros termodinâmicos. Contudo, a quantidade adsorvida na temperatura de equilíbrio (743 °C) para o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  2010 foi de 34,41 %, valor próximo ao estequiométrico calculado para este sólido pela reação de carbonatação ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ ) de 36,7 % em massa (KATO *et al.*, 2005). A maior captura pelo adsorvente adquirido em 2010 pode estar relacionada a maior área superficial conforme apresentado anteriormente na Tabela 4.3.

A análise dinâmica realizada por Amorim (2013), para este mesmo adsorvente (no TGA da Shimadzu), mostrou que a faixa de temperatura na qual ocorre a reação de carbonatação é de 500-734°C, com máxima captura de 35 % $\text{CO}_2$  em massa, resultado muito próximo ao encontrado nesse trabalho.

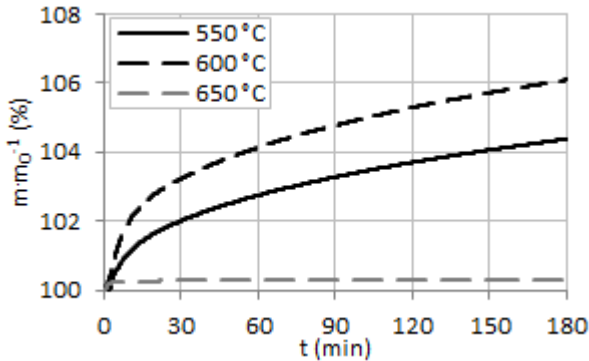
A partir destes resultados, conclui-se que os experimentos isotérmicos de captura com 15 vol.% $\text{CO}_2$  devem ser realizados em temperaturas menores de 650 °C. Além disso, a temperatura de 750 °C é suficiente para realizar a reação de descarbonatação do sólido nos experimentos cíclicos em leito fluidizado.

O experimento de decomposição térmica em  $\text{N}_2$  e carbonatação em atmosfera de 100 vol.% $\text{CO}_2$  para o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  2010 na termobalança (Etapa A) gerou um resultado muito semelhante ao apresentado nesta seção, e, por este motivo, não se fez necessário compará-lo aos dados expostos.

#### 4.2.4 Captura de CO<sub>2</sub> isotérmica

Os resultados da cinética isotérmica para o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> em atmosfera reagente de 15 vol.%CO<sub>2</sub> são mostrados na Figura 4.11 (Etapa D dos experimentos). Para um tempo total de reação igual a 180 min, foi encontrado que, nas temperaturas de 550 °C e 600 °C, o ortossilicato de lítio capturou um total de 4,4 %CO<sub>2</sub> e 5,5 %CO<sub>2</sub> em massa, respectivamente. Para a temperatura de 650 °C ocorreu a descarbonatação do sólido.

Figura 4.11 - Cinética da reação de carbonatação em atmosfera de 15 vol.%CO<sub>2</sub> na faixa de temperaturas entre 550-650 °C.



A cinética da reação de carbonatação é mais rápida no início devido a reação do CO<sub>2</sub> na superfície exposta do ortossilicato de lítio que neste momento está praticamente puro. À medida que a reação avança, a velocidade da carbonatação diminui, possivelmente devido a limitações difusivas. Ainda, se observa que, com o aumento da temperatura, a reação de carbonatação ocorre mais rapidamente (a cinética é favorecida) e a limitação pelos processos difusivos é praticamente eliminada (AMORIM, 2013).

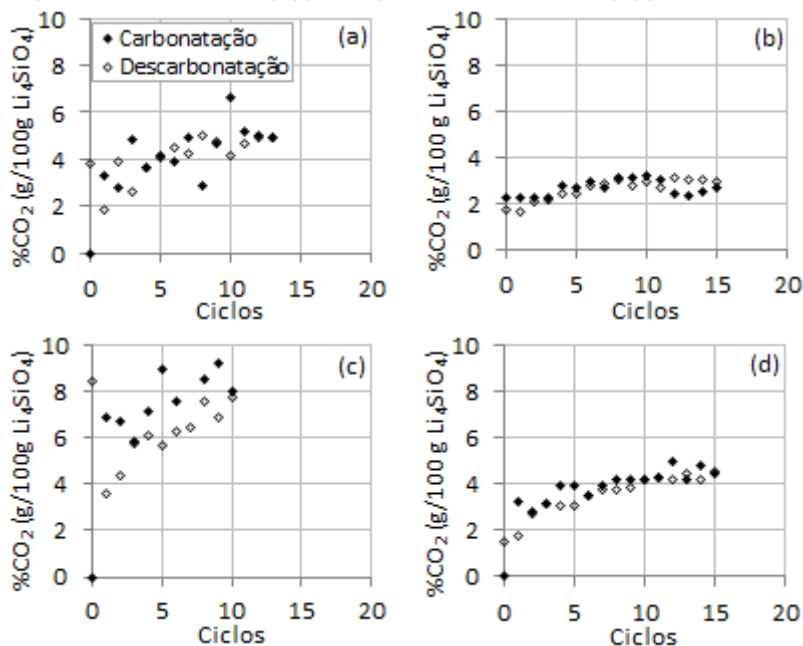
O mecanismo para captura de CO<sub>2</sub> nos compostos de lítio parece ocorrer em duas etapas. Primeiramente, ocorre a reação do CO<sub>2</sub> na superfície da partícula até a completa formação da camada de produtos, composta principalmente por carbonato de lítio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Na segunda etapa, a reação passa a ser controlada por processos difusivos, seja pela difusão do lítio nos produtos da reação ou difusão do CO<sub>2</sub> pela camada de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ORTIZ-LANDEROS *et al.* 2012).

A partir dos resultados da Etapa D conclui-se que as reações de carbonatação em leito fluidizado podem ser realizadas em temperaturas próximas a 600 °C.

#### 4.2.5 Ciclos de carbonatação/descarbonatação

Os resultados de captura de CO<sub>2</sub> (g CO<sub>2</sub>/100g Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) ao longo dos ciclos de carbonatação/descarbonatação no reator de leito fluidizado são mostrados na Figura 4.12 (Etapa E dos experimentos). Em acordo aos experimentos realizados no TGA, verifica-se que a maior captura de CO<sub>2</sub> ocorre para a temperatura de 600 °C e para o tempo de residência na etapa de carbonatação de 15 min (experimento 14).

Figura 4.12 - Captura em atmosfera de 15 vol.%CO<sub>2</sub> ao longo dos ciclos de carbonatação/descarbonatação no reator de leito fluidizado para os experimentos 12 (T = 550 °C, τ = 15 min) (a), 13 (b) (T = 550 °C, τ = 10 min), 14 (T = 600 °C, τ = 15 min) (c) e 15 (T = 600 °C, τ = 10 min) (d).



Pode-se verificar na na Figura 4.12 que o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (lote 2) não apresentou qualquer decaimento em sua atividade ao longo dos ciclos de carbonatação/descarbonatação, indicando que este adsorvente possui

propriedades de ciclabilidade excelentes e seu custo pode ser compensado pela maior durabilidade em comparação ao óxido de cálcio. Segundo a literatura, o óxido de cálcio perde sua capacidade de regeneração, conforme indicado por alguns autores (KATO, YOSHIKAWA e NAKAGAWA, 2002; KATO *et al.*, 2005; VENEGAS *et al.*, 2007; LARA *et al.*, 2009; AMORIM, 2013).

Amorim (2013) estudou a reversibilidade das reações de carbonatação/descarbonatação para o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  2010 no TGA da Shimadzu. Para 10 ciclos de carbonatação em  $\text{CO}_2$  puro e descarbonatação em  $\text{N}_2$  puro, a autora encontrou que o adsorvente não possui decaimento considerável em sua atividade, diminuindo sua capacidade máxima em apenas 4 %  $\text{CO}_2$  (entre 35-31 %  $\text{CO}_2$  em massa). A partir dos resultados desta tese, verificou-se que este comportamento foi reproduzido em reator de leito fluidizado, sendo também esta uma importante contribuição desta tese.

Blamey (2010) estudou a reversibilidade das reações de carbonatação/descarbonatação em atmosfera de 15 vol.%  $\text{CO}_2$  para o calcário Havelok no reator de leito fluidizado. Para um tempo de residência de 15 min e temperaturas de 700 °C (carbonatação) e 900 °C (descarbonatação), foi encontrado um decaimento na atividade do adsorvente de 79 %  $\text{CO}_2$  em massa (inicial) para aproximadamente 60 %  $\text{CO}_2$  já no primeiro ciclo, diminuindo para apenas 15 %  $\text{CO}_2$  em massa após 10 ciclos. Logo, a presente tese demonstrou que o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  é uma alternativa mais adequada para a captura do  $\text{CO}_2$  simultânea à gaseificação.

## 4.3 PIRÓLISE COM $\text{N}_2$ E GASEIFICAÇÃO COM $\text{CO}_2$ DO CARVAO MINERAL LEAO

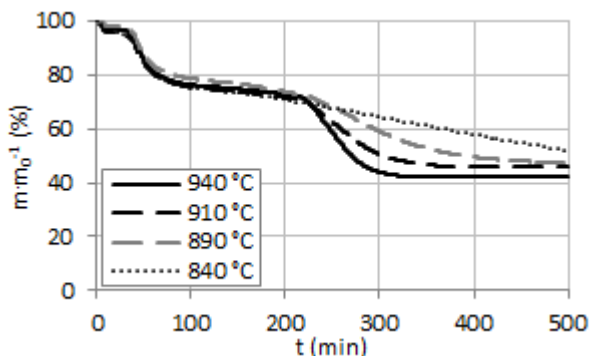
### 4.3.1 Perfis termogravimétricos

O  $\text{CO}_2$  não é usualmente utilizado na indústria como agente gaseificante, mas é preferido no uso em laboratórios, sendo a reação C- $\text{CO}_2$  de grande importância. A taxa de reação mais lenta em temperaturas de até 1000 °C permite um maior controle do processo de gaseificação (Çakal, Yücel e Gürüz, 2007).

Os perfis termogravimétricos dos experimentos de pirólise com  $\text{N}_2$  a 940 °C e reatividade com  $\text{CO}_2$  nas temperaturas de 840 °C a 940 °C são mostrados na Figura 4.13 (para o carvão mineral Leão). Neste gráfico são mostrados os dados coletados até um tempo total de 500

min, ainda que nas menores temperaturas a massa de carbono não tenha sido completamente consumida (conversão 100%).

Figura 4.13 - Perfil termogravimétrico dos processos de pirólise com  $N_2$  e gaseificação com  $CO_2$  em diferentes temperaturas.



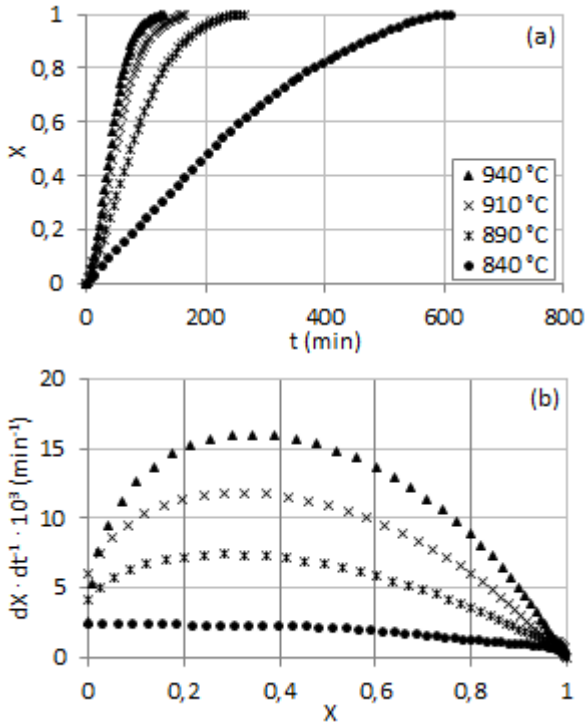
Verifica-se na Figura 4.13 que as curvas correspondentes à etapa de pirólise apresentam comportamentos similares (período de aproximadamente 212 min para todas as curvas), uma vez que foi adotada uma mesma temperatura (940 °C) em todos os experimentos. Este resultado pode ser tomado como boa reprodutibilidade dos ensaios realizados. Durante a pirólise do carvão mineral, a porcentagem de massa perdida, relacionada aos voláteis e umidade, variou entre 27,1 % e 30,0 %, indicando que a amostra apresenta boa homogeneidade. Por fim, pode-se verificar que a perda de massa na pirólise é similar ao valor encontrado para a análise de voláteis do carvão mineral e *char* Leão (24,7 % e 5,2 % em massa).

### 4.3.2 Efeito da temperatura sobre a taxa da reação

A variação da conversão de carbono em função do tempo e taxa da reação em função da conversão para os experimentos de gaseificação com  $CO_2$  são mostrados na Figura 4.14. Verifica-se na Figura 4.14 (a) que as curvas de conversão em função do tempo apresentam uma forma similar, independente da temperatura de reação utilizada e, que o aumento da temperatura promove o aumento da conversão de carbono para um mesmo tempo de reação. Além disso, verifica-se na Figura 4.14 (b) que as curvas de reatividade também possuem comportamentos similares apresentando um valor de máximo em função da conversão.

Este comportamento é verificado principalmente em maiores temperaturas (LIU, FANG e WANG, 2008) e é dependente das propriedades específicas do *char* (JOSÉ e HAMMER, 1992), sendo explicado adiante.

Figura 4.14 - Conversão em função do tempo (a) e taxa da reação em função da conversão (b) para os experimentos de reatividade com  $\text{CO}_2$  em diversas temperaturas.



A reatividade é uma propriedade do *char* a qual deve ser reportada em condições de operação bem definidas. Como a reatividade varia com a conversão, ela deve ser reportada para um valor específico, como por exemplo em  $X_{\text{máx}}$  (JOSÉ e HAMMER, 1992; SHAW, BEAMISH e RODGERS, 1997; OCHOA *et al.*, 2001; ÇAKAL, YÜCEL e GÜRÜZ, 2007) e  $X_{50}$  (em  $X = 50\%$ ) (LIU, FANG e WANG, 2008). Uma abordagem utilizada inclui o valor da taxa da reação na fase inicial da gaseificação, onde comumente ela é máxima (MOLINA e MONDRAGÓN, 1998).



Neste trabalho, foram utilizados os valores de reatividade na conversão de 20 % de carbono (geralmente próximo ao ponto máximo) para o cálculo dos parâmetros cinéticos: fator de frequência ( $A$ ) e energia de ativação aparente ( $E_a$ ) por meio da Equação de Arrhenius. O gráfico da função de Arrhenius linearizada para os dados de reatividade pontual em 20 % de conversão de carbono é mostrado na Figura 4.15. Os resultados de reatividade pontual, energia de ativação aparente e fator de frequência para estes experimentos são apresentados na Tabela 4.7.

Figura 4.15 - Gráfico de Arrhenius para as reações de gaseificação com  $\text{CO}_2$ .

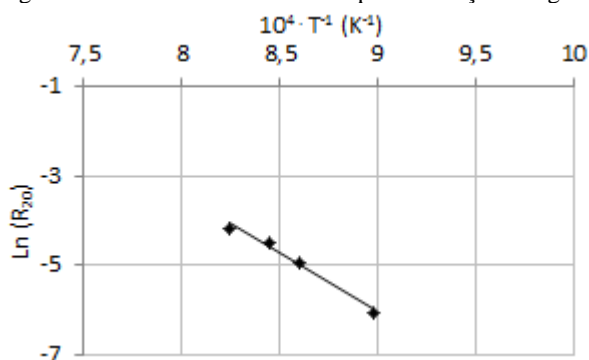


Tabela 4.7 - Taxa da reação aparente e parâmetros de Arrhenius para as reações de gaseificação com  $\text{CO}_2$ .

$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	$R_{20} \cdot 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$E_a \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$A \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$
940	15,50			
910	11,35			
890	7,25	216,85	$3,79 \cdot 10^7$	0,9835
840	2,37			

Verifica-se na Figura 4.15 que a taxa da reação é muito afetada pela temperatura. O aumento exponencial da taxa da reação entre as temperaturas de 840 °C e 940 °C é um forte indicativo de que a reação química é a etapa controladora do processo; contudo, estudos adicionais são necessários para confirmação. Na Tabela 4.7, pode-se notar o aumento de quase 7 vezes da taxa da reação, com o aumento da temperatura de 840 °C para 940 °C.

José (1989), em seus estudos de gaseificação com  $\text{CO}_2$  e vapor de água indicou que, apesar do alto teor de cinzas, os carvões brasileiros

possuem reatividade suficiente para que possam ser utilizados em processos de gaseificação. Este resultado pode ser confirmado nesse trabalho, uma vez que os valores de reatividade são muito próximos aos resultados encontrados na literatura para o mesmo tipo de carvão (JOSÉ, 1989; JOSÉ e HAMMER, 1992; SHAW, BEAMISH e RODGERS, 1997; OCHOA *et al.* 2001; OLIVELLA e HERAS, 2002; COLLAZZO, 2013).

Ainda, verifica-se um valor de energia de ativação coerente com dados da literatura os quais afirmam que a etapa controladora do processo é a reação química; resultados típicos estão comumente compreendidos entre 150-280 kJ·mol<sup>-1</sup> para a gaseificação com CO<sub>2</sub> (DUTTA, WEN e BELT, 1977; SCHMAL, MONTEIRO e CASTELLAN, 1982; OCHOA *et al.*, 2001; ROBERTS, 2000; PARK e AHN, 2007; LIU, FANG e WANG, 2008).

#### 4.4 AGASEIFICAÇÃO COM VAPOR DE ÁGUA DO CHAR LEÃO

##### 4.4.1 Determinação das condições de operação para a termobalança

###### 4.4.1.1 Reprodutibilidade

Os resultados de taxa da reação pontual em 20 % de conversão de carbono para as replicatas dos experimentos de gaseificação com vapor de água são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Taxa da reação aparente para as replicatas das reações de gaseificação com vapor de água (T = 850 °C, m<sub>char</sub> = 100 mg, y<sub>H2O</sub> = 0,3, F = 300 mL<sub>N</sub>·min<sup>-1</sup>).

Replicata	$R_{20} \cdot 10^3 \pm 0,9 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
1	19,67
2	21,79
3	20,81
4	20,31
Valor médio	20,64
Desvio médio	± 0,4
Desvio padrão	± 0,9

Verifica-se que o valor médio de reatividade a 850 °C para as quatro corridas com o *char* Leão é de 0,02064 min<sup>-1</sup>, o desvio médio é

de  $\pm 4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  e o erro padrão é de  $\pm 9 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  (dados em valores absolutos).

#### 4.4.1.2 Verificação das condições do Regime I

A gaseificação do carbono com diferentes agentes gaseificantes pode ser limitada por controle de difusão interna e externa. Nos experimentos de gaseificação deve-se garantir que os fenômenos de transferência de massa não interfiram nas medidas cinéticas para que a reação química seja a única etapa controladora do processo. Para a eliminação dos efeitos de transferência de massa externa, diminui-se a razão massa de sólido:fluxo do gás reagente. Além disso, para eliminação dos efeitos de transferência de massa interna diminui-se o diâmetro da partícula. Os fenômenos difusivos se tornam muito importantes em altas temperaturas e pressões (HÜTTINGER, 1986).

A influência do diâmetro de partícula (menor de 0,1 mm, 0,1-0,3 mm e 0,3-0,5 mm), do fluxo de gás reagente ( $200 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$  e  $300 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ ) e da massa de amostra (100 mg e 200 mg) sobre a taxa da reação foi avaliada em experimentos de gaseificação com vapor de água para o *char* Leão. Os resultados de taxa da reação em 20 % de conversão de carbono são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Taxa da reação aparente para o estudo do efeito do diâmetro de partícula, do fluxo e da massa nas reações de gaseificação com vapor de água ( $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $y_{H_2O} = 0,3$ ).

$d_p$ (mm)	m (mg)	F ( $\text{mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R_{20} \cdot 10^3 \pm 0,9$ ( $\text{min}^{-1}$ )
0,1	100	300	20,64
0,1-0,3	100	300	20,18
0,3-0,5	100	300	18,81
0,1	100	200	18,98
0,1	150	300	16,76

Verifica-se que o aumento no diâmetro de partícula promove uma diminuição da taxa da reação, de  $0,02064 \text{ min}^{-1}$  para  $0,01881 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente, para os diâmetros 0,1 mm e 0,3-0,5 mm. A diferença na taxa de reação em função do diâmetro de partículas é pequena, mas é superior ao erro experimental, de  $\pm 9 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ .

Estudos realizados sob atmosfera oxidante, com partículas menores de 1 mm mostram que partículas de menor tamanho tendem a apresentar maiores valores de reatividade e valores relativamente superiores de energia de ativação (HANSON, PATRICK e WALKER,

2002). Contudo, Molina e Mondragón (1998) indicaram que o diâmetro de partícula para o qual as restrições difusionais são desprezíveis depende do tipo de carvão. Deve-se ajustar as condições experimentais de forma que as restrições difusionais sejam eliminadas.

De acordo com a Tabela 4.9, o aumento do fluxo total não influencia de forma significativa o valor da taxa da reação, contudo a diferença entre os valores é superior ao erro experimental de  $\pm 9 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . Para fluxos acima de  $300 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$  não foi possível realizar a análise dos gases produzidos nas reações devido ao aumento na diluição com o gás de arraste (argônio) da termobalança.

Por fim, verifica-se que a variação da massa de amostra possui maior influência sobre o valor da taxa da reação, o qual diminui de  $0,02064 \text{ min}^{-1}$  para  $0,01676 \text{ min}^{-1}$  nos experimentos realizados com 100 mg e 150 mg, respectivamente.

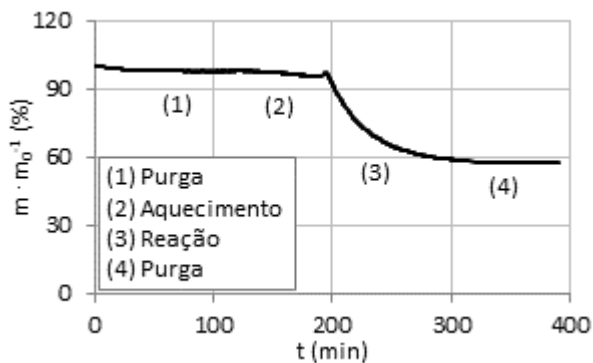
Vale ressaltar que para o cadinho de cerâmica utilizado, a massa de 100 mg era apenas suficiente para formar uma fina camada de amostra no fundo do mesmo. Massas menores foram testadas, mas causaram dois inconvenientes: os produtos gasosos não foram detectados pelo cromatógrafo, e ocorreu a desestabilização da balança de suspensão magnética, surgindo grandes oscilações nos valores medidos.

Com isso, os demais experimentos de gaseificação com vapor de água foram realizados com partículas de diâmetro menor de 0,1 mm, com um fluxo de gás reagente de  $300 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$  e com uma massa de *char* Leão de 100 mg.

#### 4.4.2 Perfis termogravimétricos

Um exemplo típico de perfil termogravimétrico encontrado nos experimentos de gaseificação com vapor de água do *char* Leão é mostrado na Figura 4.16. Neste gráfico, podem-se visualizar os quatro segmentos - purga inicial e final, aquecimento e reação - utilizados em todos os ensaios de gaseificação na termobalança. Nos segmentos de purga (1) e (4), não ocorreu qualquer variação na massa da amostra. No segmento (2), ocorreu uma perda de massa de 5,6 %, relativo à eliminação dos voláteis ainda existentes no *char*. No segmento de gaseificação do *char* (3), verificou-se uma perda de massa de 38 %, relativo ao carbono presente no material. Ao final dos experimentos, pode-se observar apenas a presença das cinzas no fundo do cadinho.

Figura 4.16 - Perfil termogravimétrico do processo gaseificação ( $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $y_{H_2O} = 0,3$ ).



#### 4.4.3 Efeito da temperatura sobre a taxa da reação

Existem diversos parâmetros que podem afetar o processo de gaseificação e a temperatura é um dos mais importantes: o aumento da temperatura em reações controladas pela cinética química eleva a taxa da reação.

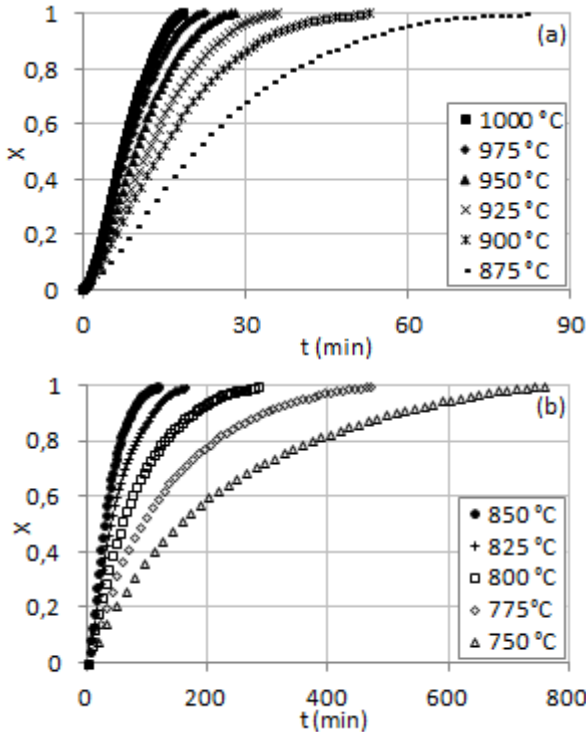
Os dados de variação da conversão de carbono em função do tempo para os experimentos de gaseificação com vapor de água do *char* Leão em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 4.17. Pode-se visualizar que a conversão de carbono aumenta com a elevação da temperatura, diminuindo o tempo total de reação. A massa de carbono foi completamente consumida em um tempo de reação de 758 min e 19 min, nas temperaturas de  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

Collazzo (2013) realizou estudos de gaseificação com vapor de água ( $y_{H_2O} = 10\%$ ) para *chars* formados a partir de carvões minerais brasileiros na termobalança da Rubotherm. Na temperatura de reação de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a massa de carbono foi completamente consumida em um tempo de 140 min um carvão sub-betuminoso da Jazida Leão-Butiá. Neste trabalho, o tempo total foi de 53 min para esta temperatura, o que é coerente uma vez que a concentração de vapor de água utilizada foi três vezes maior, ou seja,  $y_{H_2O} = 30\%$ .

Em geral, as curvas de conversão em função do tempo apresentam uma forma similar, independente do tipo de carvão e das condições experimentais. As curvas possuem um comportamento quase linear até próximo a conversão de 80%, conforme reportado por Molina e Mondragón, 1998. Para as menores temperaturas, observa-se uma

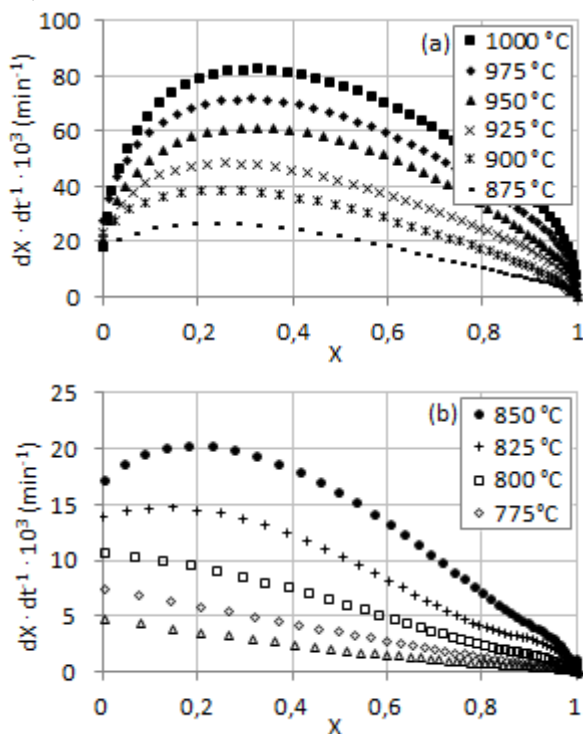
linearidade até a conversão de aproximadamente 60 %, resultado da dificuldade em se gaseificar carvões minerais em temperaturas menores de 800 °C, especialmente àqueles contendo alto teor de cinzas.

Figura 4.17 - Conversão em função do tempo para as reações de gaseificação com vapor de água nas temperaturas de 875-1000 °C (a) e de 750-850 °C (b) ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).



Os dados de taxa da reação em função da conversão de carbono para estes experimentos são mostrados na Figura 4.18. Primeiramente, observa-se que o aumento da temperatura promove o aumento da reatividade da amostra. Este resultado pode ser encontrado ao longo de toda a faixa de conversão de carbono, entre 0 e 100 %.

Figura 4.18 - Taxa da reação em função da conversão para as reações de gaseificação nas temperaturas de 875-1000 °C (a) e de 750-850 °C (b) ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).



Conforme apontado para as reações de gaseificação com  $CO_2$ , verifica-se a ocorrência de um valor máximo para a taxa da reação em função da conversão, indicando que este comportamento é característico do sólido utilizado. Além disso, tem-se que o ponto máximo é mais claramente observado nas temperaturas mais altas, se tornando praticamente constante ao longo de uma extensa faixa de conversão nas temperaturas mais baixas, conforme reportado por Liu, Fang e Wang, 2008 e Collazzo (2013).

A mudança da taxa com a conversão pode estar relacionada com as mudanças na estrutura do poro durante a reação, contudo não há uma abordagem unânime. De acordo com José e Hammer (1992), a ocorrência de uma taxa máxima de gaseificação pode ser explicada por uma baixa porosidade inicial. Na fase inicial, os poros abertos, que estavam previamente fechados no sólido se tornam acessíveis durante o

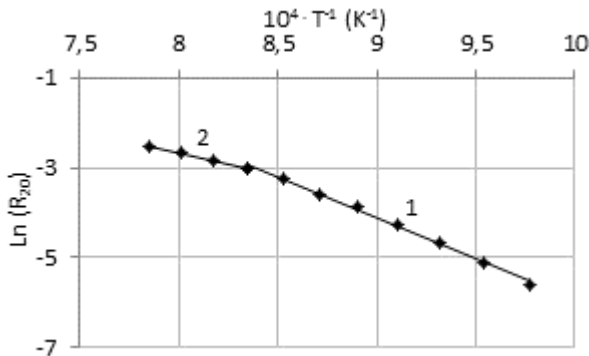
consumo do *char* e, portanto, ocorre um aumento da área superficial acessível, e um aumento da taxa da reação com a conversão é observado. Em seguida, o colapso dos poros e o consumo do sólido diminui a área superficial, bem como a taxa de gaseificação. Turkdogan, Olsson e Vinters (1970, *apud* DUTTA, WEN e BELT, 1977) descrevem que dependendo do tipo de carbono,  $\frac{1}{4}$  a  $\frac{1}{2}$  do volume é isolado por microporos e, então, não estão disponíveis no início da reação.

Por fim, verifica-se na Figura 4.18 que o ponto máximo é geralmente encontrado entre 20-30 % de conversão nas maiores temperaturas, e é deslocado para menores conversões nas menores temperaturas. Molina e Mondragón (1988) descrevem que o resultado mais comum é que a área superficial e a taxa da reação apresentam um máximo em conversões entre 20-60 %. José e Hammer (1992), por sua vez, encontraram valores máximos perto da conversão de 10 % na gaseificação de carvões betuminosos brasileiros da camada Barro Branco. Liu, Fang e Wang (2008) descrevem que a curva com pico é relacionada ao uso de elevadas temperaturas da reação.

O comportamento da curva em forma de parábola foi observado por Collazzo (2013) para as reações em 875 °C e 900 °C, sendo que a reatividade também foi máxima próximo a conversão de 20 %.

O gráfico da taxa da reação pelo inverso da temperatura mostra qual é o regime atuante e, quanto maior a temperatura, maiores são as chances de o processo ser limitado por transferência de massa no poro ou no meio. O gráfico de Arrhenius para os dados de taxa da reação (aparente) em 20 % de conversão de carbono é mostrado na Figura 4.19.

Figura 4.19 - Gráfico de Arrhenius para as reações de gaseificação ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).





Neste gráfico, observa-se que a taxa da reação é largamente afetada pela temperatura até 925 °C. Acima deste valor, esta influência diminui de forma considerável, o que indica uma mudança de mecanismo no processo de gaseificação do *char*. O aumento exponencial da reatividade entre as temperaturas de 750 °C e 925 °C é um forte indicativo de que a reação química é a etapa controladora do processo durante esta etapa.

Os resultados de taxa aparente da reação, energia de ativação e fator de frequência são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Taxa da reação aparente e parâmetros de Arrhenius para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).

Regime	T (°C)	$R_{20} \cdot 10^3 \pm 0,9$ (min <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
2	1000	78,85			
	975	69,05	79,40	$1,44 \cdot 10^2$	0,9988
	950	58,39			
	925	49,80			
925	49,80				
1	900	38,27			
	875	27,70			
	850	20,64	151,23	$2,09 \cdot 10^5$	0,9966
	825	14,00			
	800	9,54			
	775	6,08			
	750	3,67			

Os parâmetros cinéticos medidos por meio da Equação de Arrhenius foram determinados para as duas etapas mostradas na Figura 4.19: entre as temperaturas de 750 °C e 925 °C, verifica-se um valor de  $E_a$  coerente com dados da literatura, os quais afirmam que a etapa controladora do processo é a reação química; já, entre as temperaturas de 925 °C e 1000 °C, a  $E_a$  é reduzida para aproximadamente metade de seu valor, indicando uma possível mudança de mecanismo para um processo controlado por difusão interna.

Os valores de energia de ativação (aparente) e fator de frequência encontrados para o *char* Leão se encontram dentro da faixa esperada de acordo com os resultados da literatura apresentados na Tabela 4.11. Ainda, Jüntgen (1983) relata uma  $E_a$  aparente da ordem de 120 kJ mol<sup>-1</sup> para linhitos e entre 125 kJ mol<sup>-1</sup> e 160 kJ mol<sup>-1</sup> para carvões de maior *rank*, com um fator de frequência da ordem de 10<sup>5</sup> min<sup>-1</sup>. Collazzo (2013) obteve um valor de energia de ativação de 119 kJ mol<sup>-1</sup> e um

fator pré-exponencial de  $4,55 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$ , para o *char* formado a partir do carvão sub-betuminoso da Jazida Leão-Butiá.

Tabela 4.11 - Valores de  $E_a$  verdadeira encontrados na literatura.

Referência	Carvão	Técnica	T (°C)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Schmal, Monteiro e Castellán, 1982	Sub-betuminoso	Termobalança	800-1000	165
José e Hammer (1992)	Betuminoso	Reator de leito fixo	950-1050	138
Eversson <i>et al.</i> (2006)	Betuminoso	TGA	800-950	204-212
Fermoso <i>et al.</i> (2008)	Betuminoso	Termobalança	725-1050	188-215
Collazzo (2013)	Sub-betuminoso e betuminoso	Termobalança	800-900	119-170

José e Hammer (1992) reportaram valores de taxa da reação de até  $30 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  na temperatura de 950 °C. As diferenças com os valores encontrados neste trabalho podem estar relacionadas, entre outros fatores, ao *rank* do carvão, uma vez que coques de baixo *rank* são mais reativos (VAN HEEK e MÜHLEN, 1985; YE, AGNEW e ZHANG, 1998; COLLAZZO, 2013) e, ao conteúdo de matéria mineral com substâncias cataliticamente ativas constituintes do carvão. Resultados da literatura para diferentes tipos de carvões incluem valores entre  $1,97 \cdot 10^{-3}$  e  $83 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , em temperaturas entre 800 °C e 1000 °C (SHAW, BEAMISH e RODGERS, 1997; LIU, FANG e WANG, 2008; COLLAZZO, 2013), próximos aos valores encontrados na Tabela 4.10.

Por fim, pode-se verificar que os valores de taxa da reação são maiores para as reações de vapor de água em comparação ao CO<sub>2</sub> (por exemplo, para aproximadamente 900 °C, tem-se uma razão de  $R_{20(H_2O)}/R_{20(CO_2)} = 38,27 \cdot 10^{-3}/11,35 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \approx 3,4$ ) conforme reportado na literatura (EVERSON *et al.* 2006; MOILANEN e MÜHLEN, 1996).

Neste trabalho, verificou-se que a energia de ativação pode variar entre 135 kJ mol<sup>-1</sup> e 175 kJ mol<sup>-1</sup> entre as conversões de 10-50 %. Pode-se argumentar que a gaseificação se inicia com reações nas ligações fracas e continua nas ligações mais fortes e, por isso,  $E_a$  aumenta com a conversão (LIU, FANG e WANG, 2008).

#### 4.4.3.1 Ajuste dos modelos teóricos aos resultados experimentais

A aplicação dos modelos teóricos (Volumétrico (VH), Núcleo Não Reagido (NNR) e Poro Randômico (PR)) aos resultados

experimentais da gaseificação com vapor de água do *char* Leão nas temperaturas de 850-925 °C e 750-825 °C é mostrada na Figura 4.20 e Figura 4.20, respectivamente. Os modelos foram ajustados na faixa de temperatura de 750-925 °C (regime cinético) e na faixa de conversão de 5-80 % (FERMOSO *et al.*, 2008): no início da reação, o sistema leva alguns minutos até atingir o estado estacionário, devido à troca da atmosfera do gás argônio puro para vapor de água; por outro lado, o *char* Leão é constituído por uma grande quantidade de cinzas, o que pode gerar problemas com difusão em altas conversões.

Os resultados das constantes da taxa da reação ( $k_{VH}$ ,  $k_{NNR}$  e  $k_{PR}$ ) e dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ), determinados por meio do ajuste dos três modelos, são apresentados na Tabela 4.12. O modelo VH ajustou-se muito bem aos dados obtidos nas menores temperaturas, de 750-825 °C ( $R^2 > 0,99$ ). Conforme pode ser verificado na Figura 4.20 (VH), a curva de taxa da reação em função da conversão apresenta um comportamento quase linear nestas temperaturas.

O modelo PR ajustou-se muito bem aos dados obtidos nas maiores temperaturas, acima de 850 °C ( $R^2 > 0,99$ ). Este modelo considera que os poros se alargam com o progresso da reação e eventualmente coalescem. A curva em forma de parábola da reatividade ( $dX/dt^{-1}$ ) nas maiores temperaturas ilustra este fenômeno. O pobre ajuste deste modelo em baixas temperaturas pode ser explicado pela análise de estrutura porosa, uma vez que o carvão mineral e seu *char* possuem baixa área superficial específica e baixo volume de poros.

Por fim, para o modelo NNR, verifica-se um bom ajuste para a faixa de operação em estudo, sendo o único modelo que apresenta coeficientes de correlação superiores a 0,97 em todas as temperaturas. A gaseificação é usualmente classificada como uma reação gás-sólido irreversível, o que torna plausível aplicar o modelo NNR aos dados experimentais. No começo, a reação irá ocorrer na superfície externa da partícula e, então, irá gradualmente se mover para dentro da partícula, deixando uma camada de cinzas para trás (SCHMAL, MONTEIRO e CASTELLAN, 1982).

Collazzo (2013) obteve um resultado semelhante ao encontrado nesse trabalho. Segundo a autora, o modelo NNR se ajusta muito bem aos resultados experimentais, embora os carvões estudados possuam elevado teor de cinzas. Vale observar que o *char* Leão possui baixos valores de área superficial e volume de poros, fator que pode contribuir para o bom ajuste do modelo NNR.

Figura 4.20 - Ajuste dos modelos VH, NNR e PR para as reações de gaseificação nas temperaturas de 850-925 °C ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).

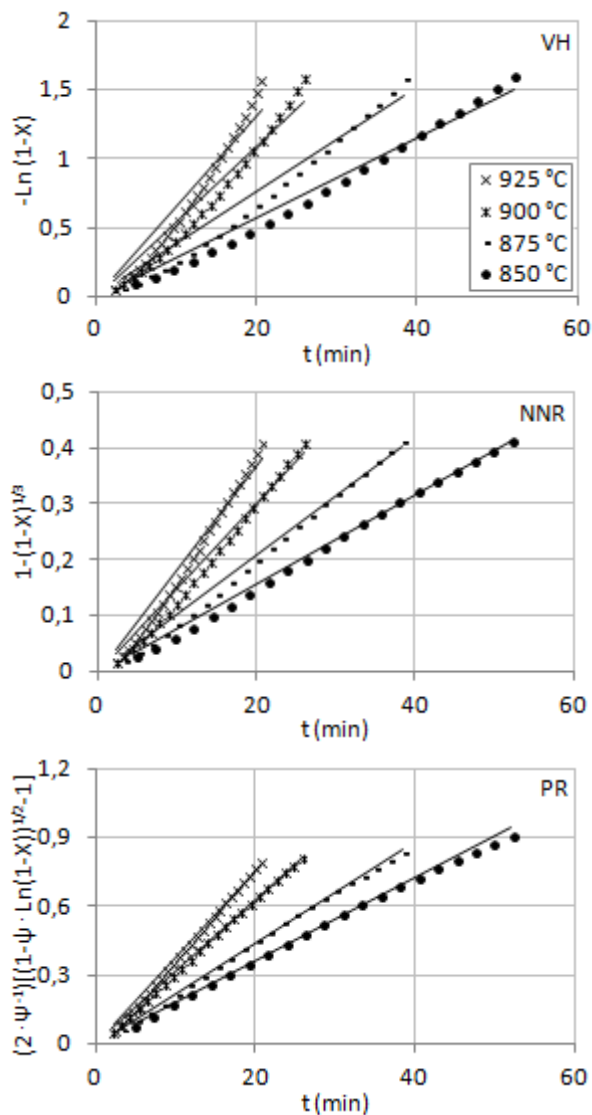


Figura 4.21 - Ajuste dos modelos VH, NNR e PR para as reações de gaseificação nas temperaturas de 750-825 °C ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).

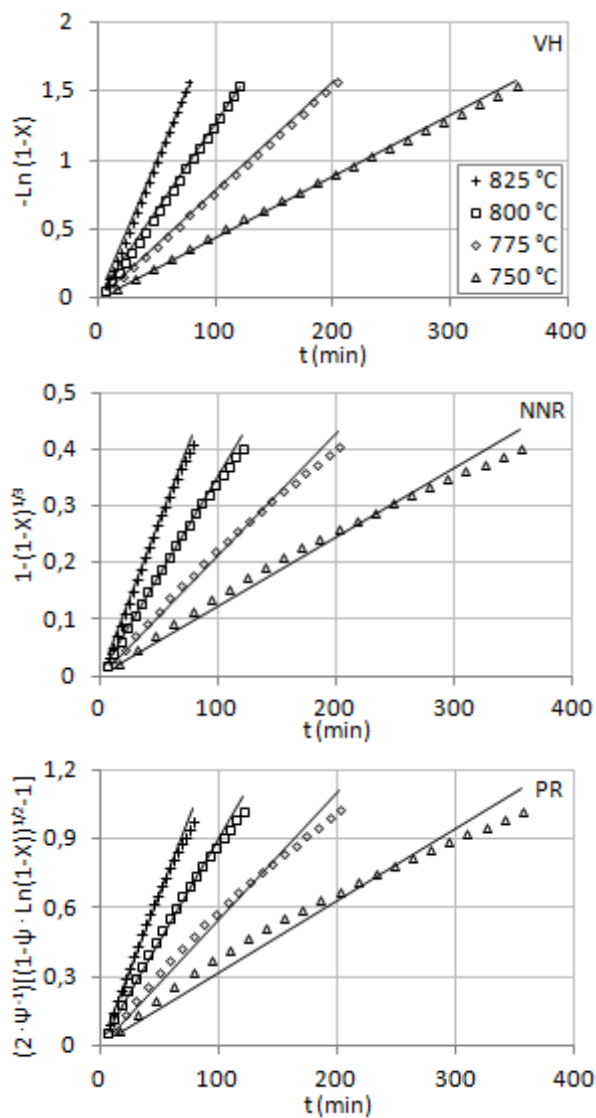


Tabela 4.12 - Constantes da taxa da reação determinadas pelos modelos VH, NNR e PR para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).

Modelo	VH		NNR		PR	
	$k_{VH} \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_{NNR} \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$k_{PR} \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
925	66,22	0,9369	55,31	0,9704	38,02	0,9950
900	54,26	0,9549	45,14	0,9829	31,39	0,9987
875	37,79	0,9679	31,34	0,9905	22,17	0,9986
850	28,71	0,9805	23,73	0,9970	18,05	0,9974
825	19,92	0,9943	16,45	0,9972	13,41	0,9894
800	12,70	0,9990	10,52	0,9940	9,03	0,9856
775	7,81	0,9999	6,44	0,9859	5,53	0,9724
750	4,44	0,9972	3,67	0,9721	3,15	0,9528

É importante enfatizar que existem poucos trabalhos relacionados a gaseificação de carvões minerais Brasileiros (SCHMAL, MONTEIRO e CASTELLAN, 1982; JOSÉ, 1989; JOSÉ e HAMMER, 1992; COLLAZZO, 2013), e, até o presente momento, apenas os modelos VH e NNR foram aplicados. Para todos os casos, o modelo NNR foi o que melhor descreveu os dados experimentais para a faixa de temperaturas estudada entre 800-1050 °C. É extremamente difícil de se encontrar um modelo que adequadamente descreva todos os dados experimentais para uma faixa de temperaturas muito ampla, como a utilizada neste trabalho.

O gráfico de Arrhenius para estes resultados é mostrado na Figura 4.22 e os parâmetros cinéticos são apresentados na Tabela 4.13. Pode-se verificar que os valores de  $E_a$  e  $A$  são similares para os três modelos, conforme verificado no trabalho de Fermoso *et al.* (2008) e Collazzo (2013). Ainda, conforme descrito, a magnitude dos resultados sugere que os efeitos difusionais não são importantes nas reações de gaseificação com vapor de água do *char* Leão conduzidas na termobalança da Rubotherm (de acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.11). Por fim, verifica-se que os modelos VH e NNR apresentam melhor ajuste dos dados em comparação ao modelo PR.

De acordo com as considerações expostas, optou-se por adotar o modelo NNR para descrever as reações de gaseificação com vapor de água do *char* Leão. Os novos valores da constante da taxa da reação para o modelo NNR podem ser medidos por meio da Equação 4.1. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.14.

Figura 4.22 - Gráfico de Arrhenius das constantes da taxa da reação determinadas pelos modelos VH, NNR e PR para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).

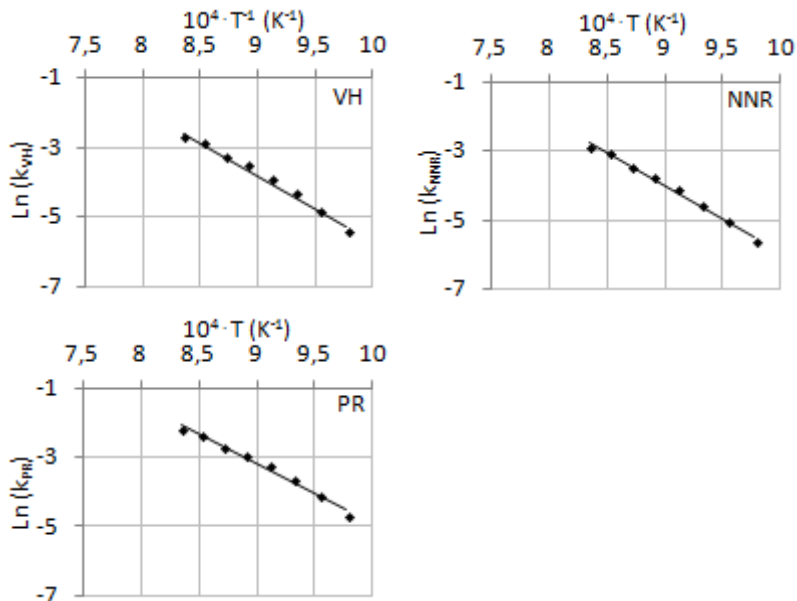


Tabela 4.13 - Parâmetros de Arrhenius determinados a partir do ajuste dos modelos VH, NNR e PR no estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).

Modelo	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
VH	157,36	$5,46 \cdot 10^5$	0,9910
NNR	157,97	$4,84 \cdot 10^5$	0,9914
PR	142,28	$2,05 \cdot 10^5$	0,9841

$$k_{NNR} = 4,84 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-157.970}{R \cdot T}\right) \quad (4.1)$$

Tabela 4.14 - Taxa da reação calculada pelo modelo NNR para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).

T (°C)	$k_{NNR} \cdot 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	T (°C)	$k_{NNR} \cdot 10^3$ (min <sup>-1</sup> )
925	62,74	825	14,80
900	44,75	800	9,89
875	31,45	775	6,48
850	21,76	750	4,16

Os resultados apresentados na Tabela 4.14 são muito similares aos apresentados na Tabela 4.12 para o modelo NNR. Contudo, na maior temperatura, ocorre maior desvio entre os valores experimental e medido.

A equação cinética apresentada para o ajuste do modelo NNR aos dados do *char* Leão é muito semelhante aquela apresentada no trabalho de Collazzo (2013) para o *char* preparado a partir do carvão Butiá. Este resultado indica a grande influência da origem do carvão mineral sobre a cinética da reação de gaseificação.

Com o objetivo de verificar a validade de cada modelo, pode-se comparar os resultados experimentais de conversão aos valores calculados para as diferentes temperaturas (a partir dos parâmetros cinéticos). Os resultados na faixa de temperaturas de 850-925 °C e 750-825 °C para o modelo NNR são mostrados na Figura 4.23.

A dificuldade em prever os dados experimentais para conversões de carbono acima de 70 % indica a possibilidade de que limitações por difusão estejam tendo importante papel nesta faixa de conversão (JÜNTGEN, 1983; JÜNTGEN e VAN HEEK, 1985; VAN HEEK e MÜHLEN, 1985; JOSÉ, 1989). Conforme a conversão aumenta, a camada de cinzas acima do leito de carvão se torna mais espessa e a resistência à difusão do vapor de água através da camada aumenta. Este fenômeno faz com que a etapa controladora mude durante a reação (SCHMAL, MONTEIRO e CASTELLAN, 1992). Vale lembrar que o *char* Leão é composto majoritariamente por cinzas, em torno de 60 % de sua composição.

Alguns resultados típicos são apresentados na Tabela 4.15. No geral, o modelo NNR apresenta bom ajuste aos dados obtidos da gaseificação para carvões minerais, sendo o modelo PR o que melhor ajusta os dados em altas temperaturas. Schmal, Monteiro e Castellan (1982) realizaram experimentos de gaseificação com vapor de água do carvão betuminoso de Charqueadas (estado do Rio Grande do Sul) e encontraram que o modelo VH apresenta bom ajuste nas menores temperaturas (até 850 °C) e o modelo NNR apresenta bom ajuste em temperaturas superiores, resultado muito similar ao encontrado neste trabalho.

Por fim, vale observar que o modelo NNR é o que melhor representou os resultados de gaseificação de carvões minerais brasileiros, de acordo com estudos de Schmal, Monteiro e Castellan (1982), José (1989), José e Hammer (1992) e Collazzo (2013).



Figura 4.23 - Comparação entre os resultados de conversão experimentais e medidos pelo modelo NNR para a gaseificação nas temperaturas de 750-925 °C ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).

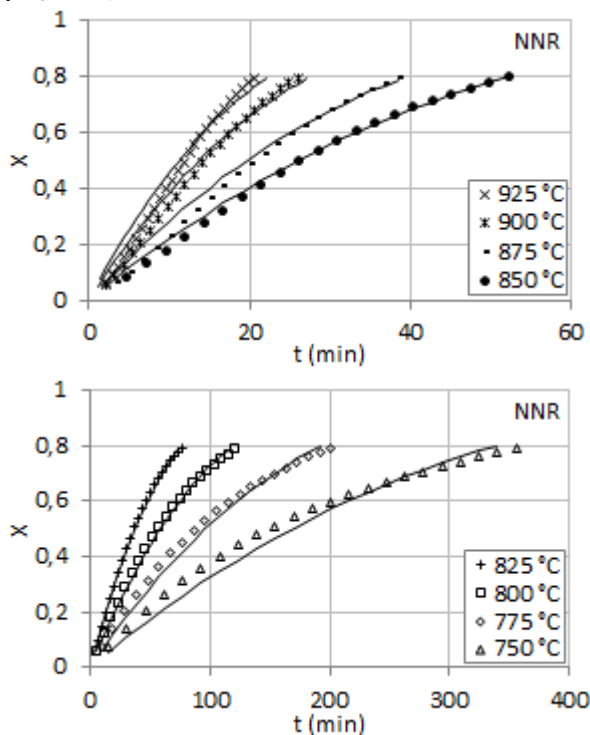


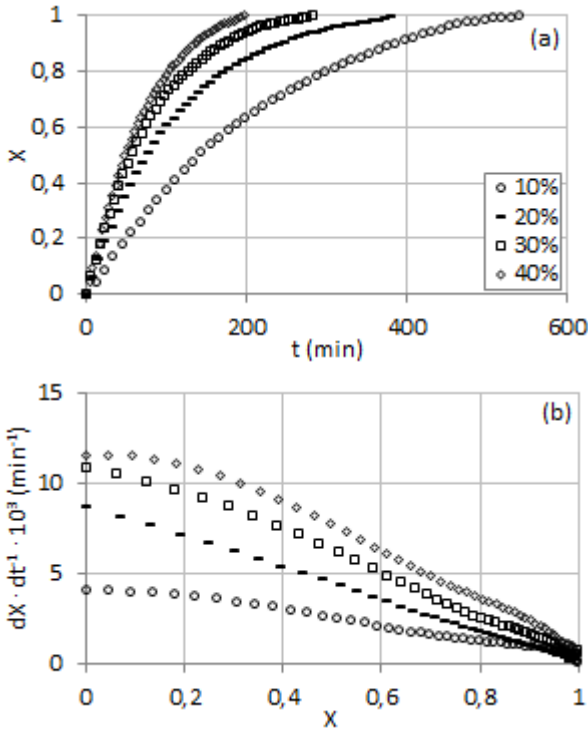
Tabela 4.15 - Modelos encontrados na literatura com bom ajuste aos dados experimentais.

Referência	Carvão	Técnica	T(°C)	Modelo
Schmal, Monteiro e Castellán (1982)	Sub-betuminoso	Termobalança	800-1000	VH e NNR
José e Hammer (1992)	Betuminoso	Reator de leito fixo	950-1050	NNR
Ochoa <i>et al.</i> (2001)	Sub-betuminoso Betuminoso	TGA	900-1160	PR
Fermoso <i>et al.</i> (2008)	Betuminoso	Termobalança	725-1050	VH, NNR e PR
Collazzo (2013)	Sub-betuminoso Betuminoso	Termobalança	800-900	NNR

#### 4.4.4 Efeito da pressão parcial de vapor de água sobre a taxa da reação

O efeito da concentração do agente gaseificante na taxa da reação foi avaliado na temperatura de 800 °C. Conforme será exposto na seção 4.5.4, ambas as reações de gaseificação não-catalítica e catalisada com o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  estão livres de quaisquer influências de difusão nesta temperatura. Os dados de variação da conversão de carbono em função do tempo e taxa da reação em função da conversão para estes experimentos são mostrados na Figura 4.24.

Figura 4.24 - Conversão em função do tempo (a) e taxa da reação em função da conversão (b) para as reações de gaseificação com diferentes concentrações de vapor de água ( $T = 800\text{ °C}$ ).



Pode-se verificar na Figura 4.24 (a) que, para um mesmo tempo de reação, a conversão de carbono aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de vapor de água. Assim, quanto maior for

$y_{H_2O}$ , menor será o tempo total para completar a reação. Além disso, maior será a reatividade conforme pode ser verificado na Figura 4.24 (b). A massa de carbono foi completamente consumida em um tempo de reação de 540, 370 e 281 e 196 min, nas pressões parciais de 0,1, 0,2, 0,3 e 0,4, respectivamente. O resultado apresentado é coerente com dados da literatura, os quais indicam que a taxa da reação de gaseificação é proporcional a pressão parcial de vapor (WILLIAMS *et al.*, 2000; EVERSON *et al.*, 2006; COLLAZZO, 2013). O ganho significativo de reatividade na faixa de concentrações de vapor de água utilizada tornou desnecessário o uso de valores superiores a 40 %. Vale observar que para maiores concentrações, é provável que exista saturação do sistema ou mudança de mecanismo.

#### 4.4.4.1 Ajuste do modelo do Núcleo Não Reagido

Conforme discutido na seção anterior, entre os modelos teóricos utilizados, em geral, o modelo NNR apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. Desta forma, optou-se por calcular a ordem da reação relativa ao vapor de água a partir dos dados encontrados pelo ajuste deste modelo. A aplicação do modelo NNR a estes resultados é mostrada na Figura 4.25. O ajuste do modelo foi feito na faixa de conversões entre 5 e 80 %.

Os resultados das constantes da taxa da reação e coeficientes de correlação encontrados no ajuste das curvas são apresentados na Tabela 4.16. Verifica-se que ocorre um bom ajuste do modelo do núcleo não-reagido aos dados experimentais, para todas as concentrações de vapor de água utilizadas, com coeficientes de correlação superiores a 0,98. Maiores concentrações de vapor de água não foram possíveis de serem utilizadas, uma vez que ocorria a desestabilização da balança de suspensão magnética, surgindo grandes oscilações nos valores medidos.

Por meio do ajuste dado na Figura 4.25, foi calculada a ordem de reação em relação ao vapor de água igual a 0,78 (ajuste com coeficiente de correlação de 0,9955). Logo, a expressão global da taxa pode ser descrita por:

$$\frac{dX}{dt} = 4,84 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-157.970}{R \cdot T}\right) \cdot P_{H_2O}^{0,78} \cdot (1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad (4.2)$$

É importante ressaltar que, a partir da Equação 4.2 é possível fazer a previsão da velocidade de gaseificação, sendo fundamental no

projeto e dimensionamento de gaseificadores, sendo esta uma importante contribuição desta tese.

Figura 4.25 - Ajuste do modelo NNR (a) e gráfico para o cálculo da ordem da reação (b) para as reações de gaseificação com diferentes concentrações de vapor de água ( $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

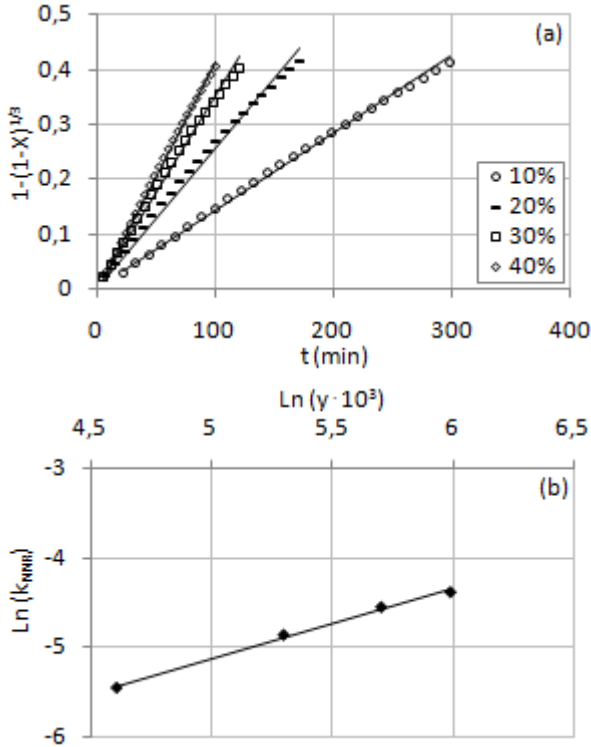


Tabela 4.16 - Constantes da taxa de reação determinadas pelo modelo NNR para as reações de gaseificação com diferentes concentrações de vapor de água ( $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

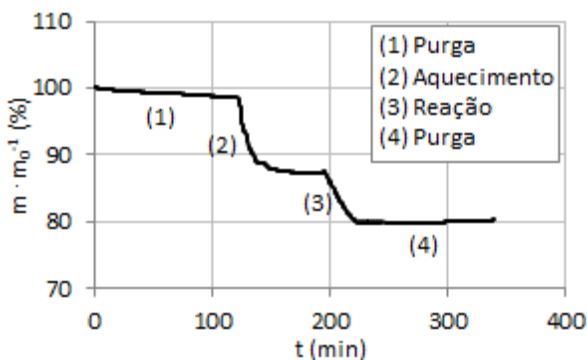
$y_{H_2O}$	$k_{NNR} \cdot 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$
0,1	4,27	0,9978
0,2	7,71	0,9888
0,3	10,52	0,9940
0,4	12,43	0,9985

## 4.5 GASEIFICAÇÃO CATALÍTICA COM VAPOR DE ÁGUA DO CHAR LEÃO

### 4.5.1 Perfis termogravimétricos

Um exemplo típico de perfil termogravimétrico encontrado nos experimentos de gaseificação catalítica com vapor de água do *char* Leão é mostrado na Figura 4.26. Neste gráfico, podem-se visualizar os quatro segmentos - purga inicial e final, aquecimento e reação - utilizados em todos os ensaios de gaseificação catalítica na termobalança.

Figura 4.26 - Perfil termogravimétrico do processo gaseificação catalítica ( $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $y_{H_2O} = 0,3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 10\text{:}1$ ).



Nos segmentos de purga (1) e (4) não ocorreu qualquer variação na massa da amostra. No segmento (2) ocorreu uma perda de massa de 12,45 %, relativo a liberação dos voláteis ainda existentes no *char* e impurezas do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  comercial. No segmento de gaseificação (3), verificou-se uma perda de massa total de 7,53 % relativo ao carbono presente no *char* (correspondendo a 40,49 % de perda de massa na amostra de *char*). Ao final dos ensaios, pode-se observar apenas a presença das cinzas, do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  não reagido e outros produtos sólidos da conversão do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  no fundo do cadinho.

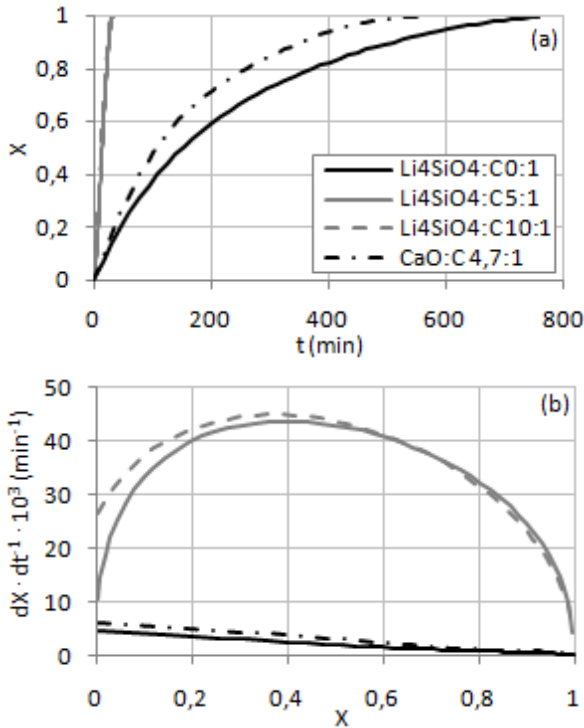
Previamente as análises de gaseificação catalítica, realizou-se um ensaio com o ortossilicato de lítio nas mesmas condições dos experimentos. A perda de massa no segmento de aquecimento (2) foi igual aos 12,45 %, valor este utilizado para descontar a perda de massa do composto em todos os ensaios. No segmento de reação (3) não ocorreu qualquer variação na massa da amostra, indicando que o

$\text{Li}_4\text{SiO}_4$  não reagiu em atmosfera de vapor. No entanto, estudos revelam que a presença do vapor de água eleva a sua capacidade de adsorção (QI *et al.*, 2012).

#### 4.5.2 Efeito da adição de ortossilicato de lítio e óxido de cálcio sobre a taxa da reação

Dados de conversão em função do tempo e taxa da reação em função da conversão para os experimentos de gaseificação com vapor de água na presença de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e do  $\text{CaO}$  são mostrados na Figura 4.27.

Figura 4.27 - Conversão em função do tempo (a) e taxa da reação em função da conversão (b) para as reações de gaseificação catalítica com  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e  $\text{CaO}$  ( $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ).



Primeiramente, pode-se verificar que a adição do  $\text{CaO}$  não influenciou de forma significativa a reação de gaseificação do *char* Leão, porém a presença do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  promoveu um efeito catalítico,

aumentando em mais de 10 vezes a taxa da reação. Pode-se observar que para uma mesma razão adsorvente:C ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C} = 5\text{:}1$  e  $\text{CaO:C} = 4,7\text{:}1$ ), o efeito catalítico do ortossilicato e lítio é muito mais pronunciado. Por fim, conforme será discutido adiante, a adição de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  em proporções superiores a 5:1 possui apenas um leve efeito catalítico adicional na reação de gaseificação.

Este resultado superou as expectativas em termos de atividade catalítica, sendo aqui reportado pela primeira vez. A massa de carbono foi completamente consumida em um tempo de reação de 758 min, 550 min e 30 min, na ausência do adsorvente, na presença de CaO e  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , respectivamente.

Os resultados das taxas de reação em 20 % de conversão de carbono são apresentados na Tabela 4.17. Tem sido estabelecido que óxidos e hidróxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos ou de transição, presentes de forma inerente à matéria mineral do carvão bruto ou adicionados por mistura física ou impregnação, são os catalisadores mais eficientes. Catalisadores ativos parecem participar da reação de gaseificação por diferentes interações com o substrato carbonoso (KWON *et al.*, 1989).

Tabela 4.17 - Taxa da reação aparente para as reações de gaseificação catalítica com  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e CaO ( $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ).

Amostra	$R_{20} \cdot 10^3 \pm 0,9 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
$\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 0\text{:}1$	3,67
$\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 5\text{:}1$	40,10
$\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 10\text{:}1$	42,30
$\text{CaO:C } 4,7\text{:}1$	5,05

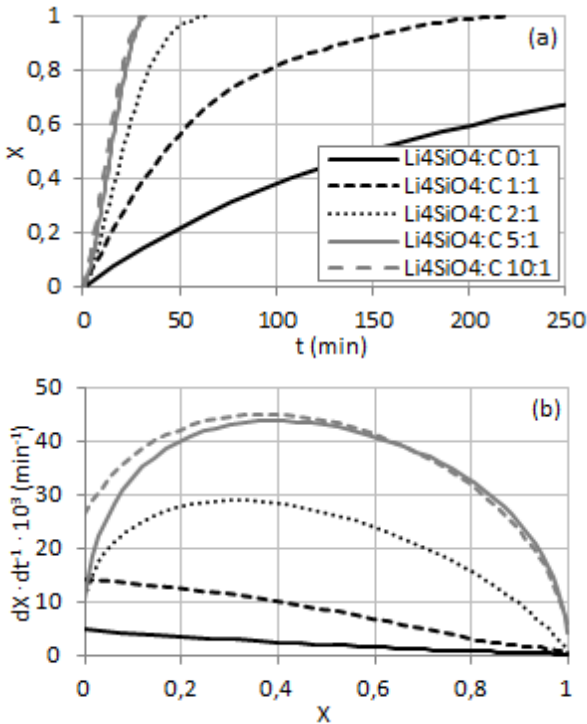
Este resultado demonstra o potencial de utilização do ortossilicato de lítio não somente como adsorvente para reações de captura de  $\text{CO}_2$  em temperaturas mais altas, mas também como catalisador da reação de gaseificação do *char*, o qual não seria suficientemente reativo na faixa de operação para este adsorvente, de 450-700  $^\circ\text{C}$  (KATO *et al.* 2005). Assim, em comparação ao CaO, o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  possui maior durabilidade (sem perda de atividade de captura ao longo dos ciclos de carbonatação/descarbonatação) e atividade catalítica na reação de gaseificação do *char*.

Vale observar que a utilização do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  no processo acoplado de gaseificação com captura e  $\text{CO}_2$  *in situ* ainda não foi reportado na literatura, constatando a grande importância deste estudo.

### 4.5.3 Efeito da razão ortossilicato de lítio:carbono sobre a taxa da reação catalítica

Para determinar o efeito da razão adsorvente:*char* na taxa da reação foram realizados experimentos com as proporções  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$  entre 0:1 e 10:1 em uma temperatura fixa de  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . Os dados de variação da conversão de carbono em função do tempo e taxa da reação em função da conversão para estes experimentos são mostrados na Figura 4.28. No gráfico (a) são expostos os dados coletados até um tempo total de 250 min, ainda que para a razão  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$  de 0:1, a massa de carbono não tenha sido completamente consumida (conversão de 100 %).

Figura 4.28 - Conversão em função do tempo (a) e taxa da reação em função da conversão (b) para as reações de gaseificação catalítica para o estudo do efeito da razão  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$  ( $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ).





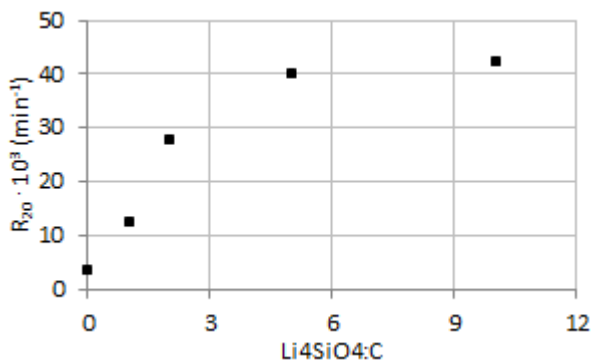
Pode-se verificar que, para um mesmo tempo de reação, a conversão de carbono aumenta com o aumento da massa de adsorvente, ocorrendo a diminuição do tempo total de reação e consequentemente, aumentando a reatividade do *char*. A massa de carbono foi completamente consumida em um tempo de reação de aproximadamente 758, 220, 65, 32 e 30 min, para as razões de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$  de 0:1, 1:1, 2:1, 5:1 e 10:1, respectivamente.

Os resultados das taxas de reação (aparente) em 20 % de conversão de carbono são apresentados na Tabela 4.18 e mostrados como uma função da razão  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$  na Figura 4.29, onde se verifica um aumento linear da taxa até a proporção de 2:1, diminuindo gradativamente o efeito para maiores razões  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$  e, permanecendo praticamente inalterada a partir da razão 5:1 (saturação), conforme descrito anteriormente.

Tabela 4.18 - Taxa da reação aparente para as reações de gaseificação catalítica para o estudo do efeito da razão  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$  ( $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ).

Razão $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$	$R_{20} \cdot 10^3 \pm 0,9 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
0:0	3,67
1:1	12,56
2:1	27,91
5:1	40,10
10:1	42,30

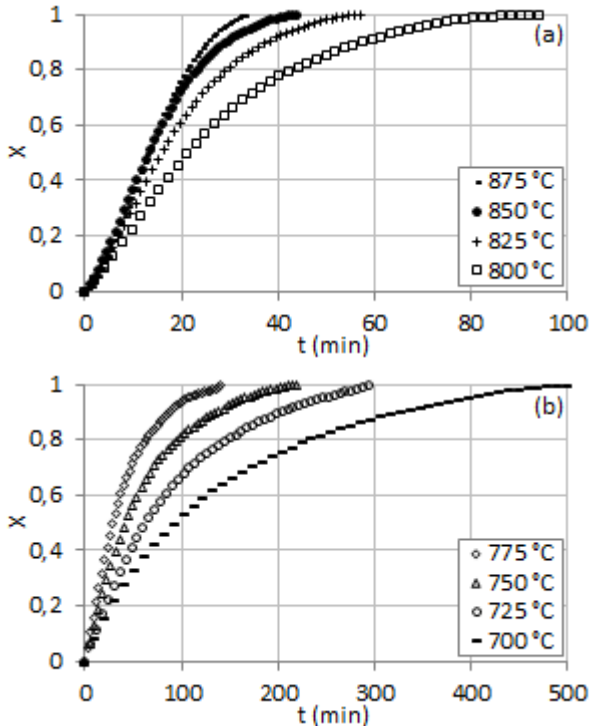
Figura 4.29 - Taxa da reação em função da razão  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$  para as reações de gaseificação catalítica ( $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ).



#### 4.5.4 Efeito da temperatura sobre a taxa da reação catalítica

O efeito da temperatura sobre a taxa da gaseificação catalítica foi avaliado utilizando a razão  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$  igual a 1:1 (Figura 4.30). Observa-se que, para um mesmo tempo de reação, a conversão de carbono aumenta com a elevação da temperatura, conforme verificado anteriormente para as reações de gaseificação do *char* Leão. A massa de carbono foi completamente consumida em um tempo de reação de 33 min e 500 min, nas temperaturas de 875 °C e 700 °C, respectivamente.

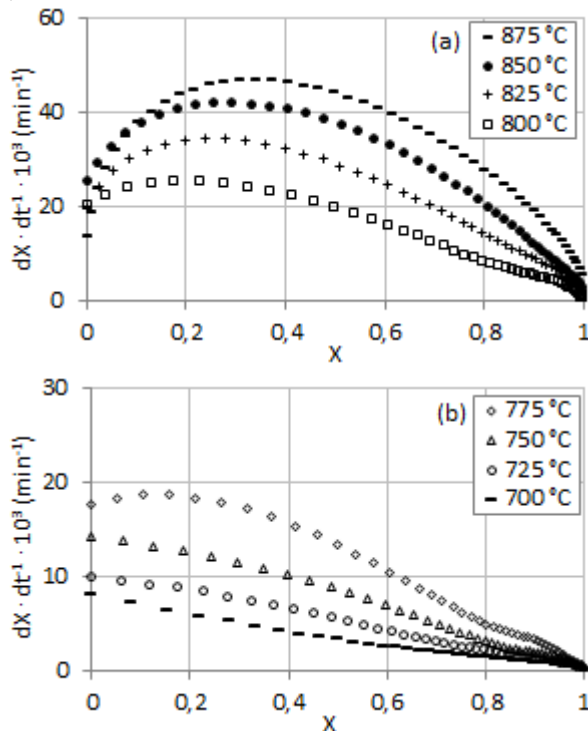
Figura 4.30 - Conversão em função do tempo para as reações de gaseificação catalítica nas temperaturas de 800-875 °C (a) e de 700-775 °C (b) ( $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4:\text{C}$  1:1).



Os dados de taxa da reação ( $dX/dt$ ) em função da conversão de carbono para estes experimentos são mostrados na Figura 4.31. Conforme observado nos experimentos de gaseificação não-catalítica, as curvas de reatividade possuem comportamentos similares, apresentando

um valor de máximo em função da conversão: o ponto onde este máximo ocorre é independente da adição do catalisador, ocorrendo na faixa de conversão de 20-30 % nas maiores temperaturas e sendo deslocado para menores conversões (e se tornando praticamente constante) com a diminuição da temperatura. Isto é um indicativo de que o comportamento apresentado é característico do *char* Leão.

Figura 4.31 - Taxa da reação em função da conversão para as reações de gaseificação catalítica nas temperaturas de 800-875 °C (a) e de 700-775 °C (b) ( $y_{H_2O} = 0,3$ ,  $Li_4SiO_4:C$  1:1).

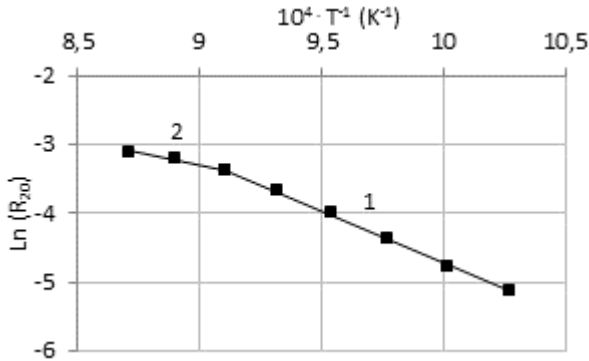


Por fim, observa-se na Figura 4.31 que o aumento da temperatura promove o aumento da reatividade da amostra ao longo de toda a faixa de conversão de carbono (0-100 %).

O gráfico de Arrhenius para os dados de taxa da reação pontual em 20 % de conversão de carbono é mostrado na Figura 4.32. Neste gráfico, observa-se que a taxa da reação é largamente afetada pela temperatura até 825 °C e, acima deste valor, esta influência diminui

consideravelmente, o que indica uma mudança de mecanismo no processo de gaseificação catalítica do *char*. O aumento exponencial da reatividade entre as temperaturas de 700 °C e 825 °C, é um forte indicativo de que a reação química é a etapa controladora do processo durante esta etapa.

Figura 4.32 - Gráfico de Arrhenius para as reações de gaseificação catalítica ( $v_{H_2O} = 0,3$ ,  $Li_4SiO_4:C$  1:1).



Os resultados de taxa da reação aparente, energia de ativação e fator de frequência para estes experimentos na faixa de temperaturas entre 700 °C e 875 °C são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Taxa da reação e parâmetros de Arrhenius para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação catalítica ( $v_{H_2O} = 0,3$ ,  $Li_4SiO_4:C$  1:1).

Etapa	T (°C)	$R_{20} \cdot 10^3 \pm 0,9$ (min <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	875	44,77	56,99	$1,78 \cdot 10^1$	0,9584
	850	41,18			
	825	34,14			
2	825	34,14	125,62	$3,28 \cdot 10^4$	0,9994
	800	25,41			
	775	18,44			
	750	12,56			
	725	8,59			
	700	5,97			

Os parâmetros cinéticos medidos por meio da equação de Arrhenius foram determinados para as duas etapas mostradas na Figura 4.32: entre as temperaturas de 700 °C e 825 °C, verifica-se um valor de

$E_a$  igual a  $125,62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e entre as temperaturas de  $825 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $875 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $E_a$  é reduzida para menos da metade de seu valor, indicando uma possível mudança de mecanismo para um processo controlado por difusão.

De acordo com Jüntgen (1983) não existe uma abordagem unânime em relação ao efeito da temperatura na  $E_a$  da reação de gaseificação catalisada. Experimentos realizados com catalisadores alcalinos com K mostraram que a energia de ativação é alterada após a adição do catalisador. Kapteijn Abbel e Moulijn (1984), por sua vez, não encontraram diferenças nas energias de ativação em experimentos na ausência e presença de carbonato de lítio. As diferenças nos valores são atribuídas a heterogeneidade da superfície e a mudança no número total de sítios ativos.

Jüntgen (1983) apresenta um diagrama de Arrhenius identificando que a  $E_a$  diminui com a adição do catalisador e, ainda que, conforme aumenta a quantidade de catalisador, mais baixa será a faixa de temperaturas onde a gaseificação é controlada pela etapa de reação química.

#### 4.5.4.1 Ajuste dos modelos teóricos aos resultados experimentais

A aplicação dos modelos teóricos VH, NNR e PR aos resultados experimentais obtidos da gaseificação catalítica do *char* em diferentes temperaturas é mostrada na Figura 4.33. O ajuste foi realizado na faixa de temperatura de  $700\text{-}825 \text{ }^\circ\text{C}$  (regime cinético) e conversões de 5-80 %.

Os resultados das constantes da taxa da reação ( $k_{VH}$ ,  $k_{NNR}$  e  $k_{PR}$ ) e dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) determinados por meio do ajuste dos três modelos são apresentados na Tabela 4.20.

O modelo volumétrico ajustou-se bem aos dados experimentais para praticamente todas as temperaturas ( $R^2 > 0,98$ ), exceto para a maior temperatura avaliada de  $825 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os modelos do núcleo não-reagido e poro randômico apresentam um bom ajuste aos dados experimentais para praticamente todas as temperaturas ( $R^2 > 0,97$ ), exceto para a menor temperatura avaliada de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Vale lembrar que o objetivo deste trabalho é avaliar não somente a capacidade catalítica do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , mas também sua capacidade adsorptiva no processo acoplado. Neste caso, o modelo VH parece representar muito bem os dados experimentais da gaseificação do *char* nas temperaturas relevantes ao processo com captura *in situ*.

O gráfico de Arrhenius para estes resultados é mostrado na Figura 4.34 e os parâmetros cinéticos são apresentados na Tabela 4.21.

Figura 4.33 - Ajuste do modelo VH, NNR e PR para as reações de gaseificação catalítica nas temperaturas de 700-825 °C ( $y_{H_2O} = 0,3$ ,  $Li_4SiO_4:C$  1:1).

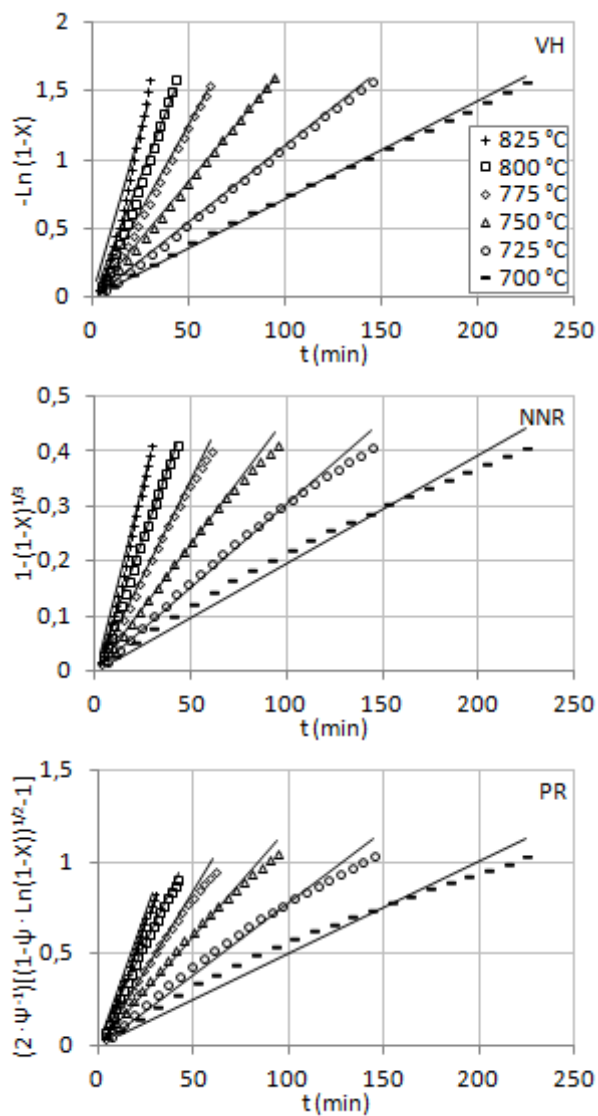


Tabela 4.20 - Constantes da taxa da reação determinadas pelos modelos VH, NNR e PR para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação catalítica ( $y_{H_2O} = 0,3$ ,  $Li_4SiO_4:C$  1:1).

Modelo	VH		NNR		PR	
T (°C)	$k_{VH} \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>	$k_{NNR} \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>	$k_{PR} \cdot 10^3$ ( $\text{min}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
825	48,81	0,9580	40,58	0,9842	28,65	0,9984
800	35,54	0,9813	29,38	0,9965	22,42	0,9967
775	25,03	0,9949	20,72	0,9973	16,80	0,9904
750	16,88	0,9988	13,87	0,9933	11,90	0,9852
725	11,04	0,9998	9,10	0,9870	7,80	0,9754
700	7,13	0,9961	5,88	0,9675	5,04	0,9466

Figura 4.34 - Gráfico de Arrhenius para os modelos VH, NNR e PR para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação catalítica ( $y_{H_2O} = 0,3$ ,  $Li_4SiO_4:C$  1:1).

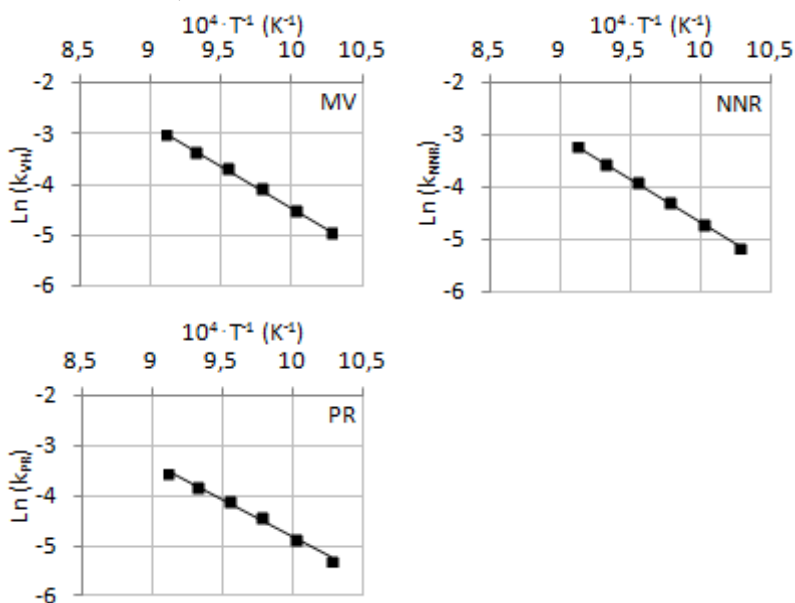


Tabela 4.21 - Parâmetros de Arrhenius determinados a partir do do ajuste dos modelos VH, NNR e PR no estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação catalítica ( $y_{H_2O} = 0,3$ ,  $Li_4SiO_4:C$  1:1).

Modelo	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	A (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
VH	137,46	$1,73 \cdot 10^3$	0,9993
NNR	138,10	$1,54 \cdot 10^5$	0,9994
PR	124,31	$2,50 \cdot 10^4$	0,9941

Os valores das constantes da taxa da reação para o modelo adotado neste trabalho, o modelo NNR, podem ser medidos por meio da Equação 4.3. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.22 e são muito similares aos valores encontrados no ajuste do modelo.

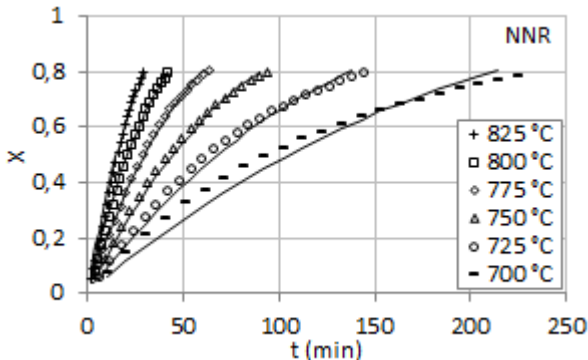
$$k_{NNR} = 1,54 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-138.095}{R \cdot T}\right) \quad (4.3)$$

Tabela 4.22 - Constantes da taxa da reação do modelo NNR para o estudo do efeito da temperatura nas reações de gaseificação ( $y_{H_2O} = 0,3$ ,  $Li_4SiO_4:C$  1:1).

T (°C)	$k_{NNR} \cdot 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	T (°C)	$k_{NNR} \cdot 10^3$ (min <sup>-1</sup> )
825	41,57	750	13,72
800	29,22	725	9,13
775	20,20	700	5,96

Por fim, pode-se comparar os os resultados experimentais de conversão aos valores medidos para as diferentes temperaturas com o modelo NNR (Figura 4.35) na faixa de temperatura entre 700-825 °C.

Figura 4.35 - Comparação entre os resultados de conversão experimentais e medidos pelo modelo NNR para a gaseificação catalítica nas temperaturas de 700-825 °C ( $y_{H_2O} = 0,3$ ,  $Li_4SiO_4:C$  1:1).

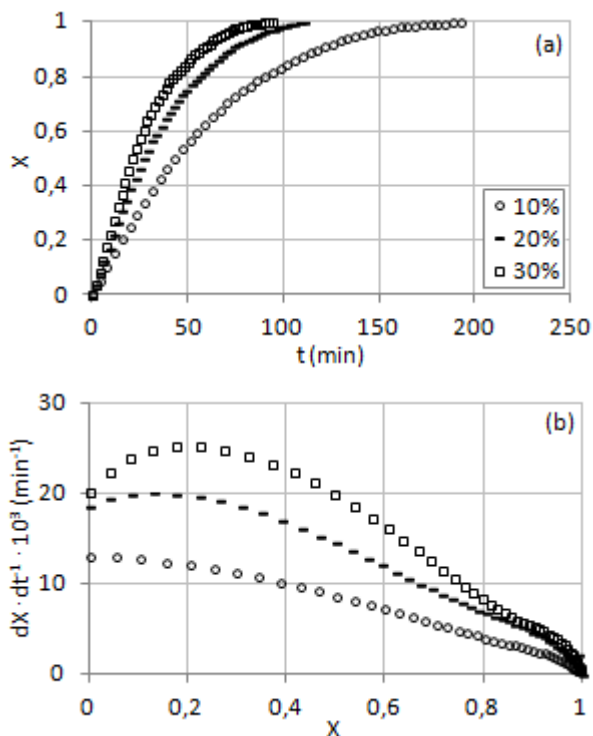




### 4.5.5 Efeito da pressão parcial de vapor de água sobre a taxa da reação catalítica

Os dados de variação da conversão de carbono em função do tempo e taxa da reação em função da conversão, para os experimentos de gaseificação catalítica do *char* Leão com diversas concentrações de vapor de água e na temperatura de 800 °C, são mostrados na Figura 4.36.

Figura 4.36 - Conversão em função do tempo (a) e taxa da reação em função da conversão (b) para as reações de gaseificação catalítica com diferentes concentrações de vapor de água ( $T = 800\text{ °C}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 1:1$ ).



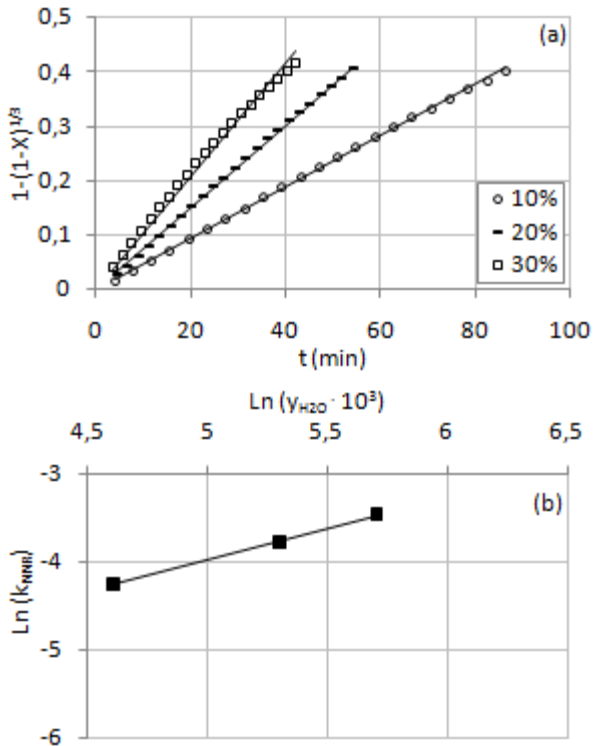
Pode-se visualizar que, para um mesmo tempo de reação, a conversão de carbono aumenta com a concentração de vapor de água, ou seja, quanto maior for a concentração de vapor utilizada, menor será o tempo total de reação e maior será a reatividade. A massa de carbono foi completamente consumida (conversão de 100 %) em um tempo de

reação de aproximadamente 192, 110 e 94 min, nas pressões parciais de 0,1, 0,2 e 0,3, respectivamente.

#### 4.5.5.1 Ajuste do modelo do Núcleo Não Reagido

Conforme discutido, o modelo NNR ajustou-se muito bem aos dados obtidos nas maiores temperaturas da reação catalítica. Assim, a ordem da reação foi medida a partir dos dados do ajuste deste modelo, uma vez que estes experimentos foram feitos na temperatura de 800 °C. A aplicação do modelo NNR aos resultados experimentais obtidos da gaseificação catalítica do *char* em diferentes concentrações de vapor de água é mostrada na Figura 4.37 (a).

Figura 4.37 - Ajuste do modelo NNR (a) e gráfico para o cálculo da ordem da reação (b) para as reações de gaseificação catalítica com diferentes concentrações de vapor de água ( $T = 800\text{ °C}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 1\text{:}1$ ).



O ajuste do modelo foi feito na faixa de conversão entre 5 e 80 %. Os resultados das constantes da taxa da reação e coeficientes de correlação encontrados no ajuste das curvas são apresentados na **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** Verifica-se um bom ajuste do modelo NNR aos dados experimentais para todas as concentrações de vapor de água utilizadas, com coeficientes de correlação superiores a 0,99.

A linearização da Equação 3.2 (Capítulo 3) é mostrada na Figura 4.37 (b) para a determinação da ordem da reação em relação a pressão parcial de vapor de água na presença do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . A inclinação da reta é igual a 0,72, com um ajuste com coeficiente de correlação igual a 0,9987. Logo, a expressão global da taxa pode ser descrita por:

$$\frac{dX}{dt} = 1,54 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-138.095}{R_g \cdot T}\right) \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0,72} \cdot (1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad (4.4)$$

Tabela 4.23 - Constantes da taxa de reação determinadas pelo modelo NNR para as reações de gaseificação catalítica com diferentes concentrações de vapor de água ( $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 1\text{:}1$ ).

$y_{\text{H}_2\text{O}}$	$k_{\text{NNR}} \cdot 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$
0,1	14,15	0,9995
0,2	22,74	0,9992
0,3	31,24	0,9919

#### 4.5.6 Comparação entre as reações de gaseificação não catalítica e catalítica

Os resultados de reatividade em função da temperatura para os experimentos de gaseificação não-catalítica e catalítica ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C } 0\text{:}1$ ,  $1\text{:}1$  e  $10\text{:}1$ ) são mostrados na Figura 4.38. Verifica-se claramente que o ortossilicato de lítio possui grande atividade catalítica nas reações de gaseificação. Utilizando uma razão  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C}$  de  $10\text{:}1$  foi possível realizar experimentos em temperaturas de até  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ainda, observa-se que as reações catalisadas possuem diferentes faixas de operação, bem mais baixas do que para a reação do *char* não catalítica.

O gráfico de Arrhenius para os dados de taxa da reação (aparente) em 20 % de conversão de carbono é mostrado na Figura 4.38. Os resultados de taxa da reação aparente em 20 % de conversão de carbono e tempo de reação dos experimentos são apresentados na Tabela 4.24.

Figura 4.38 - Taxa da reação em função da temperatura para as reações de gaseificação não catalítica e catalítica ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).

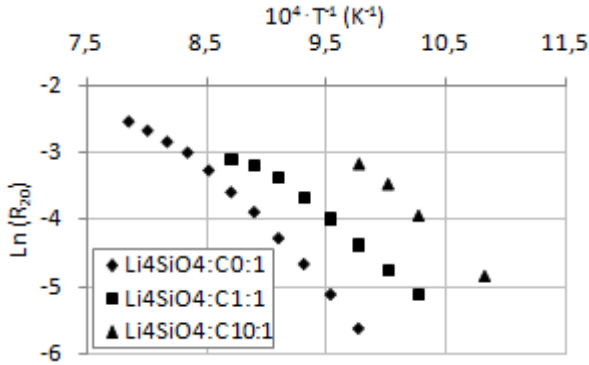


Tabela 4.24 - Taxa da reação aparente e tempo para conversão completa do carbono para as reações de gaseificação não catalítica e catalítica ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).

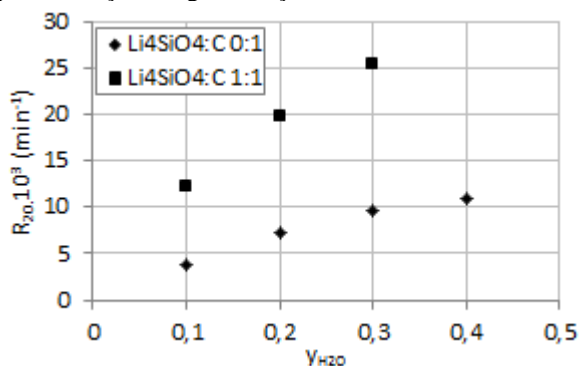
$Li_4SiO_4:C$	0:1	1:1	10:1	0:1	1:1	10:1
T (°C)	$R_{20} \cdot 10^3 \pm 0,9$ (min <sup>-1</sup> )			t (min)		
1000	78,85	-	-	19	-	-
975	69,05	-	-	23	-	-
950	58,39	-	-	28	-	-
925	49,80	-	-	36	-	-
925	49,80	-	-	53	-	-
900	38,27	-	-	82	-	-
875	27,70	44,77	-	116	33	-
850	20,64	41,18	-	164	44	-
825	14,00	34,14	-	281	57	-
800	9,54	25,41	-	470	94	-
775	6,08	18,44	-	758	141	-
750	3,67	12,56	42,30	-	220	30
725	-	8,59	31,38	-	295	48
700	-	5,97	19,67	-	500	89
650	-	-	8,00	-	-	299

Comparando os resultados para as razões de  $Li_4SiO_4:C$  iguais a 0:1 e 10:1, na faixa de temperaturas, onde a cinética química é a etapa controladora do processo, pode-se verificar que: para as temperaturas de 750 °C, 775 °C, 800 °C e 825 °C, ocorre um aumento na taxa da reação de 3,4, 3,0, 2,7 e 2,4 vezes, respectivamente.

Os resultados de reatividade em função da pressão parcial de vapor de água para os experimentos de gaseificação não catalítica e

catalítica ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{:C}$  0:1 e 10:1) são mostrados na Figura 4.39. A partir destes dados, verifica-se que para as pressões parciais de 0,1, 0,2 e 0,3, ocorre um aumento na taxa da reação de 3,2, 2,8 e 2,7 vezes, respectivamente.

Figura 4.39 - Taxa da reação em função da pressão parcial de vapor de água para as reações de gaseificação não catalítica e catalítica ( $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ ).



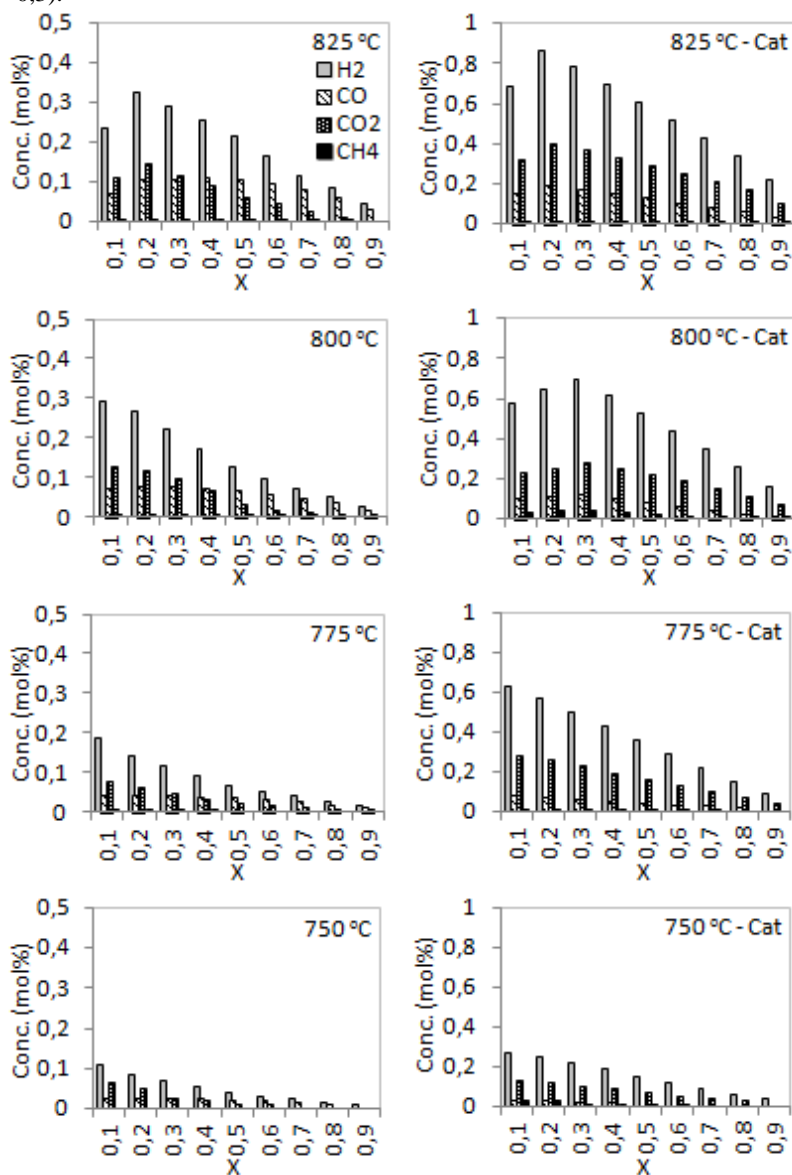
## 4.6 ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS

### 4.6.1 Composição do gás formado

A porcentagem dos produtos gasosos formados (mol.%) em função da conversão de carbono durante as reações de gaseificação não-catalítica e catalisada com  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , na mesma faixa de temperaturas (entre  $750\text{ }^\circ\text{C}$  e  $825\text{ }^\circ\text{C}$ ) são mostrados na Figura 4.40.

Primeiramente, verifica-se que as concentrações dos gases  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  seguem a mesma tendência àquela apontada nos gráficos de taxa da reação ( $dX/dt$ ) em função da conversão, apresentando um máximo em função da conversão de carbono. Este fenômeno também foi observado nas temperaturas entre  $850\text{--}925\text{ }^\circ\text{C}$  para as reações de gaseificação não-catalítica.

Figura 4.40 - Concentração dos produtos gasosos formados durante as reações de gaseificação com vapor de água não catalisada e catalisada com  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ( $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ ).



De acordo na Figura 4.40, um aumento na temperatura claramente favorece a formação de  $H_2$  e  $CO$ , uma vez que as reações endotérmicas com o vapor de água e reação de Boudouard são favorecidas (reações 2.3 e 2.4). Segundo Fermoso *et al.* (2009), conforme a temperatura da reação aumenta, o carbono tende a reagir com o  $CO_2$ , por meio da reação de Boudouard, deslocando o equilíbrio para a formação de  $CO$ :



A concentração de  $CH_4$  é pequena e é pouco afetada pela variação da temperatura da reação, indicando que a reação de metanação não ocorre em grande extensão.

Verifica-se que a presença do  $Li_4SiO_4$  eleva a taxa da reação, e portanto aumenta a concentração dos gases  $H_2$ ,  $CO$  e  $CO_2$ , formados durante a gaseificação do *char* Leão, para uma mesma temperatura de reação.

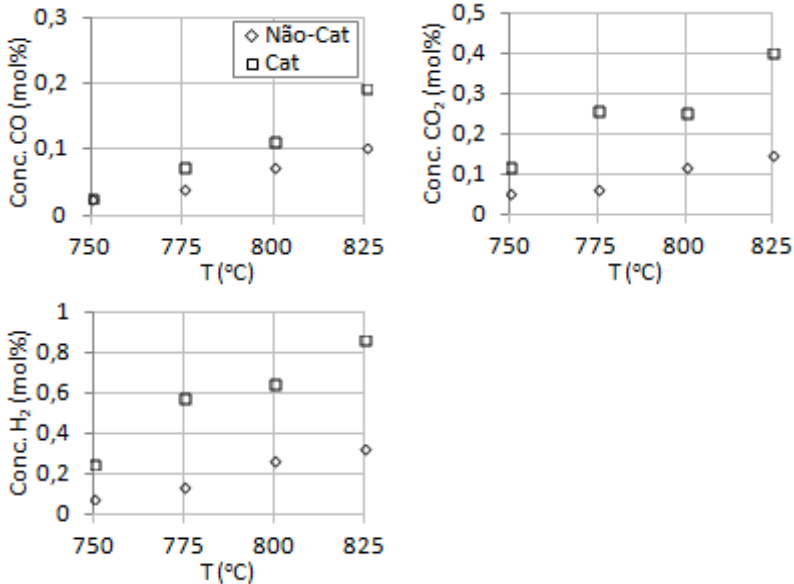
Para a faixa de temperaturas avaliadas nesses ensaios, não foi possível identificar a captura de  $CO_2$  pelo ortossilicato de lítio pois conforme verificado na análise termodinâmica e nos experimentos de carbonatação não isotérmica e isotérmica, para a concentração de 15 vol.%  $CO_2$  nos produtos, em temperaturas próximas a 600-650 °C, já ocorre a descarbonatação deste sólido.

Ainda, a partir da análise termodinâmica (Figura 4.6) pode-se verificar que, para concentrações de 5 vol.%  $CO_2$  e 1 vol.%  $CO_2$ , as temperaturas de equilíbrio calculadas são da ordem de 540 °C e 470 °C, respectivamente. Estas temperaturas são muito inferiores as utilizadas para as reações de gaseificação com vapor de água do *char* Leão na termobalança.

De acordo com o exposto, não é esperado que o efeito catalítico desse adsorvente esteja associado ao processo de captura de  $CO_2$  ou, ainda, pela difusão do lítio através da camada de produtos. Contudo, de acordo com Kato *et al.* (2005), o  $Li_4SiO_4$  é conhecido por ser um condutor iônico e possui uma estrutura versátil por onde os íons de lítio se movem muito rapidamente por meio do salto de sítio para sítio.

Uma comparação entre os produtos gasosos formados nas reações de gaseificação não catalítica e catalisada com o  $Li_4SiO_4$  pode ser visualizada na Figura 4.41.

Figura 4.41 - Comparação entre as concentrações dos produtos gasosos formados (pontual, na conversão de 20 %) durante as reações de gaseificação com vapor de água não catalítica e catalítica ( $y_{H_2O} = 0,3$ ).



Em 20 % de conversão de carbono, verifica-se um aumento quase linear das concentrações de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> com o aumento da temperatura. Contudo, para a reação catalítica, a concentração de CO aumenta aproximadamente 8 vezes entre as temperaturas de 750 °C e 825 °C.

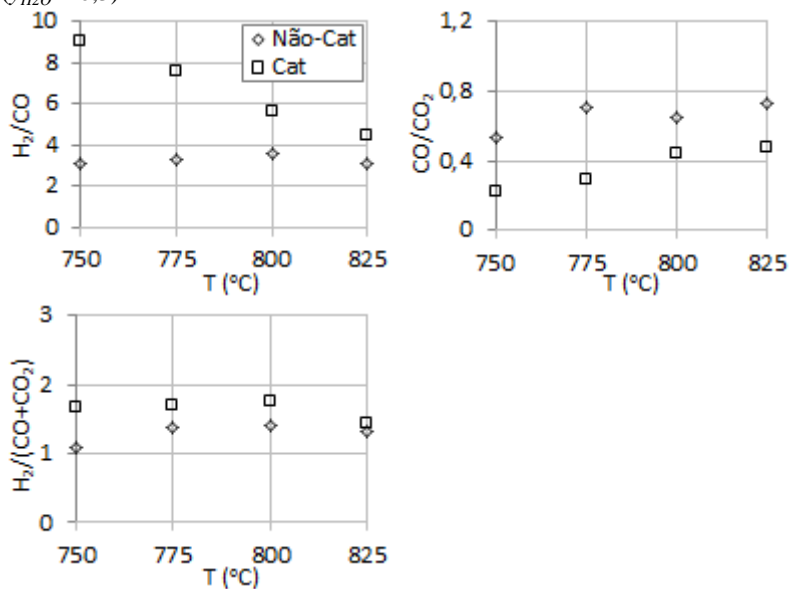
O resultado exposto acima reflete na razão H<sub>2</sub>/CO (resultado mostrado na Figura 4.42), a qual permanece praticamente constante para a reação de gaseificação não catalítica (próximo a 3,5), mas diminui de 9 para 4,5 na reação de gaseificação catalítica. Este mesmo resultado foi observado em conversões de carbono até 50 %.

Além disso, na Figura 4.42 observa-se que a razão CO/CO<sub>2</sub> aumenta aproximadamente 1,4 vezes (de 0,5 para 0,7) para a reação não catalítica e 2,1 vezes (de 0,22 para 0,47) para a reação catalisada pelo Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> entre as temperaturas de 750 °C e 825 °C. O aumento da razão CO/CO<sub>2</sub> para maiores temperaturas pode estar ocorrendo pelo favorecimento da reação de Boudouard (Equação 2.4) conforme explicado anteriormente. Ainda, a diminuição da razão CO/CO<sub>2</sub> para menores temperaturas pode estar ocorrendo pelo favorecimento da



reação exotérmica de *shift* gás-água e deslocamento do equilíbrio para a formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  (SCHMAL, MONTEIRO e CASTELLAN, 1982).

Figura 4.42 - Razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ ,  $\text{CO}/\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$  na conversão de 20 % durante as reações de gaseificação com vapor de água não catalítica e catalítica ( $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3$ )



Por fim, pode-se verificar na Figura 4.42 que a razão  $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$  não é significativamente alterada com a variação da temperatura. No entanto, verifica-se que a reação catalisada com o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  apresenta maior razão  $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$  independente da temperatura, com um aumento significativo em relação a reação não catalítica nas menores temperaturas. Desta forma, pode-se comprovar a tese que com a adição do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  no reator de gaseificação com vapor de água, tem-se a produção aumentada de hidrogênio.

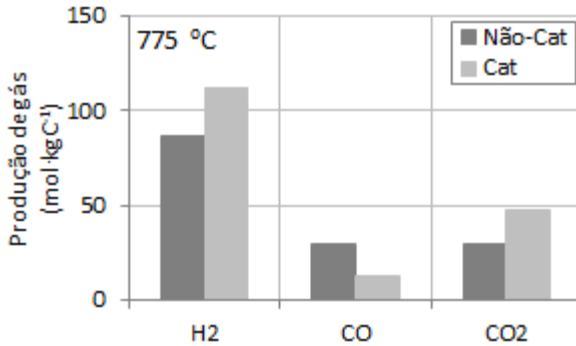
#### 4.6.2 Produção de gás

Ao final experimentos foi feita uma estimativa preliminar da produção dos gases formados durante as reações de gaseificação com vapor de água do *char* Leão. Os resultados de produção de gás para os ensaios de gaseificação não catalítica e catalítica, na temperatura igual a

775 °C, são mostrados na Figura 4.43. Os valores encontrados se encontram na mesma faixa aos determinados por Feroso *et al.*, (2010). Este autor reportou uma produção de H<sub>2</sub> de 35-40 mol·kg<sup>-1</sup> amostra, de CO de 35-45 mol·kg<sup>-1</sup>, de CO<sub>2</sub> de 18-20 mol·kg<sup>-1</sup> e de CH<sub>4</sub> de 1,0-1,7 mol·kg<sup>-1</sup>, na gaseificação com vapor de água e oxigênio de carvões minerais de diferentes *ranks* (a 1000 °C, gases reagentes 15 vol.% O<sub>2</sub> e 25 vol.% H<sub>2</sub>O).

Por fim, verifica-se que a reação de gaseificação catalítica elevou a produção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, diminuindo a produção de CO formado, conforme tendência aprontada para a análise de distribuição dos produtos.

Figura 4.43 - Produção de gás durante a reação de gaseificação com vapor de água não catalítica e catalisada com Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (T = 775 °C, y<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0,3).



#### 4.7 PIRÓLISE EM REATOR DE LEITO DE JORRO

A gaseificação inicia-se com uma série de reações de decomposição térmica, a pirólise, a qual conduz a uma transformação, tanto da estrutura orgânica quanto da inorgânica do carvão, e sobre a estrutura do coque resultante (*char*) (OSAFUNE e MARSH, 1988). A taxa de pirólise e a extensão são influenciadas pela temperatura, pressão, taxa de aquecimento, tempo de residência, diâmetro da partícula e *rank* do carvão e, como consequência, influenciam o processo de gaseificação.

Os resultados da produção de gás e alcatrão a partir experimentos de pirólise do carvão mineral Leão e carvão linhito no reator de leito de jorro são mostrados na Figura 4.44 e apresentados na Tabela 4.25. Primeiramente, avaliando o processo não-catalítico, verifica-se que o

carvão linhito apresenta maior produção de gás e maior formação de alcatrão, com uma taxa da reação bem superior em comparação ao carvão mineral brasileiro.

Conforme descrito, o *rank* do carvão exerce a principal influência na reatividade e, *chars* formados a partir de carvões de maior *rank* são menos reativos (OLIVELLA e HERAS, 2002). Ainda, de acordo com os resultados de caracterização apresentados na Tabela 4.1, verifica-se que o carvão linhito apresenta um teor de carbono superior ao carvão sub-betuminoso, além de um teor de cinzas muito menor.

Figura 4.44 - Resultados dos experimentos de pirólise do carvão mineral Leão e carvão linhito no reator de leito de jorro.

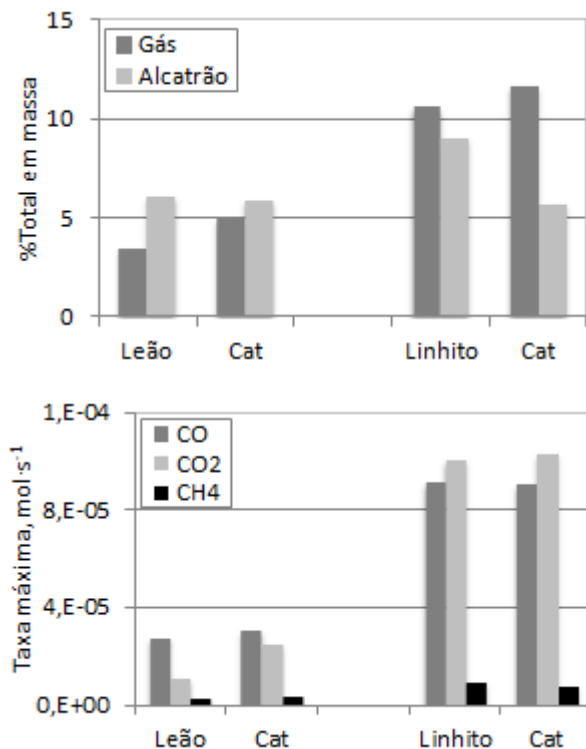


Tabela 4.25 - Resultados dos experimentos de pirólise do carvão mineral Leão e carvão linhito no reator de leito de jorro.

Reação	Não-catalítica		Catalítica	
	Leão	Linhito	Leão	Linhito
Produção de gás (% em massa, b.s.)				
CO	2,40	5,57	3,11	6,10
CO <sub>2</sub>	0,92	4,75	1,68	5,23
CH <sub>4</sub>	0,18	0,28	0,20	0,34
<b>Total</b>	3,50	10,60	4,99	11,67
Taxa máxima da reação ( $10^5 \text{ mol s}^{-1}$ )				
CO	2,75	9,11	3,07	9,02
CO <sub>2</sub>	1,08	10,1	2,49	10,3
CH <sub>4</sub>	0,292	0,942	0,327	0,775
Produção de alcatrão (g, b.s.)	0,0244	0,0362	0,0236	0,0229
Produção de alcatrão (% em massa, b.s.)	6,10	9,05	5,90	5,72

A adição do ortossilicato de lítio promoveu um aumento na produção de gás e na taxa máxima da reação, para ambos os carvões estudados, mostrando pela primeira vez, um efeito catalítico associado nas reações de pirólise do carvão Leão e do linhito. Adicionalmente, verifica-se uma diminuição na formação de alcatrão (maior craqueamento catalítico), principalmente para o linhito alemão. O aumento na quebra do alcatrão em reações de gaseificação na presença de óxido de cálcio já foi reportado na literatura (LIN *et al.* 2002a, 2002b; HANAOKA *et al.* 2005; ACHARYA, DUTTA e BASU, 2010).

O efeito catalítico do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  nas reações com o carvão mineral brasileiro foi menos pronunciado quando comparado ao carvão alemão. Este resultado pode estar relacionado ao conteúdo de matéria mineral e as substâncias cataliticamente ativas existentes originalmente no carvão sub-betuminoso em comparação ao carvão linhito.

De acordo com Jüntgen e Van Heek (1985) para carvões com maior conteúdo de cinzas, a adição do metal deve ser bem maior do que os carvões com baixo conteúdo de cinzas para ocorrer um aumento significativo na reatividade.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES DA TESE

Da caracterização dos carvões e do ortossilicato de lítio:

- o carvão mineral bruto Leão é de *rank* sub-betuminoso e possui uma grande quantidade de metais em sua composição mineral (Si, Al, Fe, Ca, Na e K) e elevado teor de vitrinita (32,6 vol.%), fatores que contribuem para sua boa reatividade na gaseificação. Apesar do alto teor de cinzas (45,5 % em massa), possui reatividade suficiente para ser gaseificado, com resultados semelhantes aos da literatura. Por ser um carvão do tipo ROM (*Run of Mine*), o carvão mineral Leão pode ainda ser beneficiado caso necessário;
- o carvão linhito apresentou elevado teor de carbono em sua composição (66,1 % em massa) e baixo teor de cinzas (4,70 % em massa). Ambos os carvões estudados possuem elevado teor de oxigênio - uma fonte adicional ao processo de gaseificação;
- outros resultados importantes para o carvão mineral Leão incluem: elevado teor de enxofre (2,7 % em massa), baixa área superficial específica ( $58,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), poder calorífico superior de  $15,23 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , elevado índice de moabilidade (81), além de não apresentar propriedades aglutinantes;
- o ortossilicato de lítio ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) é um adsorvente não-poroso e o sólido comercial utilizado nesse trabalho possui maior teor de impurezas (3-13 % em massa) do que o valor fornecido pelo fabricante (97,5 % em massa), atribuído a presença de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ .

Da captura de  $\text{CO}_2$  pelo ortossilicato de lítio:

- com o uso do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  é possível capturar até 36,7 %  $\text{CO}_2$  em massa (valor teórico), sendo o processo de captura dos adsorventes  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e  $\text{CaO}$  fortemente dependente da temperatura e da pressão parcial de  $\text{CO}_2$ ;
- a análise de parâmetros termodinâmicos indicou que a temperatura de equilíbrio de captura de  $\text{CO}_2$  pelo  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  é

igual a 723 °C e 596 °C, respectivamente, para pressões de 1 atm e 0,15 atm (100 vol.%CO<sub>2</sub> e 15 vol.%CO<sub>2</sub>);

- ensaios não isotérmicos de captura de CO<sub>2</sub> pelo Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> em TGA indicaram que a temperatura de equilíbrio é igual a 743 °C e 640 °C, respectivamente, para pressões de 1 atm e 0,15 atm. O sólido é capaz de capturar 34,4 %CO<sub>2</sub> em massa (valor próximo ao teórico) e a descarbonatação é completa em 750 °C. Ensaios isotérmicos indicaram que a máxima captura ocorre na temperatura de 600 °C (corrente com 15 vol.%CO<sub>2</sub>);
- ensaios cíclicos de carbonatação/descarbonatação em reator de leito fluidizado provaram que o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> não apresenta decaimento em sua atividade de captura de CO<sub>2</sub>, o que indica sua maior durabilidade em comparação ao CaO. Este resultado não é reportado na literatura e constitui uma importante contribuição dessa tese.

Da gaseificação do carvão mineral:

- a partir dos ensaios de gaseificação, foi observado que a reatividade do *char* Leão é dependente da sua estrutura de poros. Além disso, o comportamento da curva de reatividade depende fortemente da temperatura da reação, geralmente apresentando um valor de máximo em função da conversão;
- o modelo teórico do Núcleo Não Reagido apresentou bom ajuste aos dados experimentais da gaseificação com vapor de água do *char* Leão. O modelo Volumétrico foi o que melhor ajustou os dados experimentais da gaseificação catalisada pelo Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, uma vez que este modelo já apresentava bom ajuste nas menores temperaturas da gaseificação não catalítica (entre 750-800 °C);
- a energia de ativação encontrada para o *char* Leão igual a 151 kJ·mol<sup>-1</sup> é coerente com dados da literatura, os quais afirmam que a etapa controladora do processo é a reação química. A adição do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> nas reações de gaseificação com vapor de água promoveu um aumento considerável na reatividade do *char* Leão e diminuiu a energia de ativação para 126 kJ·mol<sup>-1</sup>;
- os parâmetros cinéticos e equações cinéticas dos processos de gaseificação do *char* Leão não catalítica e catalisada pelo Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> foram encontrados. Estes resultados constituem outra importante contribuição desta tese;

- a presença do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  nas reações de gaseificação com vapor de água eleva a taxa da reação, aumenta a concentração dos gases  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e aumenta a produção de  $\text{H}_2$  para uma mesma temperatura de reação;
- a razão  $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$  aumenta com a adição do adsorvente, principalmente nas menores temperaturas (entre 750-800 °C), e, desta forma, pode-se comprovar a tese de que a adição do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  no reator de gaseificação com vapor de água, tem-se a produção aumentada de hidrogênio;
- por fim, verificou-se nos experimentos de pirólise no reator de leito de jorro, que a adição do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  promove um aumento significativo na produção de gás e na taxa máxima da reação, diminuindo a formação de alcatrão; resultado já mostrado na literatura para o óxido de cálcio, porém nunca efetuado utilizando o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- de acordo com os resultados expostos, não foi possível verificar uma diminuição de  $\text{CO}_2$  nos produtos da gaseificação; uma vez que a capacidade adsorviva do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  é limitada pela termodinâmica em maiores temperaturas e a cinética é lenta em menores concentrações de  $\text{CO}_2$ . Este resultado poderia estar relacionado ao aumento da reatividade do carvão causado pela presença do catalisador. Portanto, não é possível verificar a importância da captura do  $\text{CO}_2$  no deslocamento do equilíbrio químico do efeito catalítico do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Com isso, surge a necessidade de se obter dados a partir das reações em um gaseificador com maior capacidade, que permita a alimentação do carvão mineral bruto, altas taxas de aquecimento e maiores pressões de operação - variáveis muito importantes ao processo acoplado com captura *in situ* - a fim de se obter um produto com maiores concentrações de  $\text{CO}_2$ . Conforme descrito, ao capturar  $\text{CO}_2$  do meio reacional, é possível deslocar o equilíbrio da reação de *shift* gás-água ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), aumentando, assim, a produção de  $\text{H}_2$ . Nesse caso, poderia-se fazer uma análise mais detalhada em termos das vantagens oferecidas pelo  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , como captura de  $\text{CO}_2$  e aumento da conversão no gaseificador (processo exotérmico), craqueamento

catalítico do alcatrão e efeito catalítico associado apenas à presença do metal lítio na reação.

- embora o ortossilicato de lítio tenha se comportado com um ótimo catalisador, a faixa operacional de captura do  $\text{CO}_2$  ainda não é compatível com as temperaturas necessárias para a gaseificação. Sugere-se a busca de novos adsorventes que tenham maior capacidade de adsorção em temperaturas mais altas que possam ser utilizados no processo combinado com o ortossilicato;
- desenvolver modelos fenomenológicos para descrever a cinética de gaseificação - catalítica e não-catalítica - na presença do ortossilicato de lítio visando a definição do projeto de reatores de gaseificação.



## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABANADES, J. C.; ALVAREZ, D. Conversion limits in the reaction of CO<sub>2</sub> with lime. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 308-315, 2003.

ACHARYA, B.; DUTTA, A.; BASU, P. An investigation into steam gasification of biomass for hydrogen enriched gas production in presence of CaO. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 1582-1589, 2010.

ADÁNEZ, J.; DE DIEGO, L. F. Mineral matter effects on the reactivity of chars during gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 24, p. 298-304, 1990.

ADÁNEZ, J.; MIRANDA, J.L.; GAVILÁN, J.M. Kinetics of a lignite-char gasification by CO<sub>2</sub>. **Fuel**, v. 64, p. 801-804, 1985.

ADSCHIRI, T. *et al.* Prediction of CO<sub>2</sub> gasification rate of char in fluidized bed gasifier. **Fuel**, v. 65, p. 1688-1693, 1986.

AHN, D.H. *et al.* Gasification kinetics of an Indonesian sub-bituminous coal char with CO<sub>2</sub> at elevated pressure. **Fuel**, v.80, p. 1651-1658, 2001.

AL-JEBOORI, M.J. *et al.* Effects of different dopants and doping procedures on the reactivity of CaO-based sorbents for CO<sub>2</sub> capture. **Energy & Fuels**, v. 26, p.6584-6594, 2012.

AMORIM, S.M. **Captura de CO<sub>2</sub> em Altas Temperaturas por Meio da Reação de Carbonatação do Ortossilicato de Lítio**. 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

ANEEL. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Carvão Mineral. Brasília, 2008. 3. ed. Disponível em:  
< [http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas\\_par3\\_cap9.pdf](http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap9.pdf)>. Acesso em: Setembro, 2013.

ASTM D2015 - American Society for Testing and Material: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter. 2000.

ASTM D2361-02 - American Society for Testing and Material: Standard Test Method for Chlorine in Coal. 2008.

ASTM D5373-02 - American Society for Testing and Material: Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal. 2002.

ASTM D409/D409M - 09ae1 - American Society for Testing and Material: Standard Test Method for Grindability of Coal by the Hardgrove-Machine Method. 2002.

ASTM D 720-83 - American Society for Testing and Material: Standard Test Methods for Free Swelling Index of Coal. 1999.

ASTM E 1131-03 - American Society for Testing and Material: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. 2004.

Balanco energético nacional, 2011. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br>. Acesso em: Dezembro, 2012.

**BARRIO, M. Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass.** 222 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Faculty of Engineering Science and Technology, The Norwegian University of Science and Technology, 2002.

**BHATIA, S.K.; PERLMUTTER, D.D.** A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control. **AIChE Journal**, v. 27, p. 247-254, 1980.

**BLAMEY, J. et al.** The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, p. 260-279, 2010.

**BLAMEY, J. Improved performance of CaO-based sorbent for CO<sub>2</sub> capture.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Chemical Engineering Department, Imperial College London, 2012.

BORBA, R. F. **Balço mineral brasileiro 2001: Carvão mineral**. p. 1-19, 2001.

ÇAKAL, G.Ö.; YÜCEL, H.; GÜRÜZ, A.G. Physical and chemical properties of selected Turkish lignites and their pyrolysis and gasification rates determined by thermogravimetric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, p. 262-268, 2007.

CAO, Y. *et al.* Synthesis Gas Production with an Adjustable H<sub>2</sub>/CO Ratio through the Coal Gasification Process: Effects of Coal Ranks and Methane Addition. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 1720-1730, 2008.

COLLAZZO, G. **Gaseificação de Carvões Nacionais com Vapor de Água Visando a Produção de Gás de Síntese**. 149 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

COLLOT, A.-G. Matching gasification technologies to coal properties. **International Journal of Coal geology**, v. 65, p. 191-212, 2006.

CORELLA, J.; TOLEDO, J. M.; MOLINA, G. Steam gasification of coal at low-medium (600-800 °C) temperature with simultaneous CO<sub>2</sub> capture in fluidized bed at atmospheric pressure: the effect of inorganic species. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 6137-6146, 2006.

CRUZ, D. *et al.* Kinetic analysis of the thermal stability of lithium silicates (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> and Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 3, p. 909-916, 2006.

CURRAN, G.P.; FINK, C.E.; GORIN, E. Carbon dioxide-acceptor [coal] gasification process. Studies of acceptor properties. **Advances in Chemistry Series**, v.69, p. 141, 1967.

DIN 51730 - German National Standard: Testing of solid fuels - Determination of fusibility of fuel ash Deutsches Institut Fur Normung E.V. 2007.

DESCAMPS, C.; BOUALLOU, C.; KANNICHE, M. Efficiency of an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Power Plant Including CO<sub>2</sub> Removal. **Energy**, v. 33, p. 874-881, 2008.

DUTTA, S.; WEN, C.Y.; BELT, R.J. Reactivity of coal and char. 1. In carbon dioxide atmosphere. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 16, n. 1, p. 20-30, 1977.

EVERSON, R.C. *et al.* Reaction kinetics of pulverized coal-chars derived from inertinite-rich coal discards: Gasification with carbon dioxide and steam. **Fuel**, v. 85, p.1076-1082, 2006.

FENG, B.; BHATIA, K. S. Variation of the pore structure of coal chars during gasification. **Carbon**, n. 41, p. 507-523, 2003.

FENNEL, P. S. *et al.* Regeneration of sintered limestone sorbents for the sequestration of CO<sub>2</sub> from combustion and other systems. **Journal of the Energy Institute**, v. 80, n. 2, p. 116-119, 2007.

FERMOSO, J. *et al.* Kinetic models comparison for steam gasification of different nature chars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 3, p. 779-786, 2008.

FERMOSO, J. *et al.* High pressure co-gasification of coal with biomass and petroleum coke. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 926-982, 2009.

FERMOSO, J. *et al.* Co-gasification of different rank coals with biomass and petroleum coke in a high-pressure reactor for H<sub>2</sub>-rich gas production. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3230-3235, 2010.

FLORIN, N. H.; HARRIS, A. T. Hydrogen production from biomass coupled with carbon dioxide capture: The implications of thermodynamic equilibrium. **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 4119-4134, 2007.

FLORIN, N. H.; HARRIS, A. T. Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 287-316, 2008.

FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 3. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 887p.

Gasification Technologies Council, 2011. Disponível em: <[http://www.gasification.org/page\\_1.asp?a=85](http://www.gasification.org/page_1.asp?a=85)>. Acesso em: Junho, 2011.

GOMES, A.P. *et al.* Carvão fóssil. **Estudos Avançados**, v. 12, n. 33, 1998.

GOYAL, A.; ZABRANSKY, R.Z.; REHMAT, A. Gasification kinetics of western Kentucky bituminous coal char. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 28, p. 1767-1768, 1989.

GUOXIN, H.; HAO, H. Hydrogen rich fuel gas production by gasification of wet biomass using a CO<sub>2</sub> sorbent. **Biomass & Bioenergy**, v. 33, p. 899-906, 2009.

GUPTA, H. *et al.* Enhanced hydrogen production integrated with CO<sub>2</sub> separation in a single-stage reactor. **Annual Technical Progress Report**, The Ohio State University, 2003-2004.

HANAOKA, T. *et al.* Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO<sub>2</sub> sorbent. **Biomass & Bioenergy**, v. 28, p. 63-68, 2005.

HANSON, S.; PATRICK, J.W.; WALKER, A. The effect of coal particle size on pyrolysis and steam gasification. **Fuel**, v. 81, p. 531-537, 2002.

HEIKKINEN, J.M. *et al.* Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. **Journal of Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 883-900, 2004.

HODGE, E.M. **The coal char-CO<sub>2</sub> reaction at high temperature and high pressure**. 338 p. PhD Thesis (B. Eng in Chem. Tech.) - School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, University of New South Wales, 2009.

HOUGEN, O.A.; RAGATZ, R.A., WATSON, K.M. Thermodynamics Chemical Process Principles Pt. 2. 2. Ed. Nova York: **John Wiley and Sons**, 1959. 624p.

HÜTTINGER, K.J. Reactivity of carbon towards water vapor and the influence of catalysts. **Carbon**, v. 86, p. 564, 1986.

International Energy Outlook, 2013. U.S. Energy Information Administration, EIA. (2013). Disponível em: [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2013\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2013).pdf). Acesso em: Novembro, 2013.

ISHIDA, M.; WEN, C. Y. Comparison of zone-reaction model and unreacted-core shrink model in solid-gas reactions - I (isothermal analysis). **Chemical Engineering Science**, v. 76, p. 1032-1041, 1971.

ISO 335 - International Standard: Hard coal - Determination of caking power - Roga test. 1974.

ISO 540 - International Standard: Hard coal and coke - Determination of ash fusibility. 2008.

ISO 7403-3 - International Standard: Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite - Part 3: Method of determining maceral group composition. 1984.

ISO 7404-5 - International Standard: Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite - Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. 1984.

JOSÉ, H.J. **Zur Reaktivität von Koksen aus Santa Catarina-Steinkohle, Brasilien, bei der Vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxid**. 100 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - RWTH Aachen, 1989.

JOSÉ, H.J.; HAMMER, H. Estudos cinéticos da gaseificação de coques catarinenses com H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. IX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Salvador, Bahia. **Anais do IX COBEQ** (Trabalhos Técnicos), v. 2, p. 329-336, 1992.

JÜNTGEN, H. Application of catalysts to coal gasification processes. Incentives and Perspectives. **Fuel**, v. 62, p. 234-238, 1983.

JÜNTGEN, H.; VAN HEEK, K. H. Kinetics and mechanism of catalytic gasification of coal. **Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoffchemie**, v. 38, p. 22, 1985.

KALKREUTH, W. *et al.* Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 68, p. 79-116, 2006.

KAPTEIJN, F.; ABBEL, G.; MOULIJN, J. A. CO<sub>2</sub> gasification of carbon catalyzed by alkali metals. **Fuel**, v. 63, p. 1036-1042, 1984.

KATO, M. *et al.* Novel CO<sub>2</sub> absorbents using lithium-containing oxide. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v.2, n. 6, p.467-475, 2005.

KATO, M.; YOSHIKAWA, S.; NAKAGAWA, K. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, n. 6, p.485-487, 2002.

KAYEMBE, N.; PULSIFER, A. H. Kinetics and catalysis of the reaction of coal char and steam. **Fuel**, v. 55, p. 211-216, 1976.

KOPPE, J.C.; COSTA, J.F.C.L. Mineração - Parte I. In: **FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental**. Porto Alegre: FINEP/CAPES/PADCT/GTM/PUCRS/UFSC/FEPAM. 498 p. Capítulo 1, 2002. 495 p.

KWON, T. W. *et al.* Catalytic steam gasification of lignite char. **Fuel**, v. 68, p. 416-421, 1989.

LARA, Y. *et al.* Comparative study of optimized purge flow in a CO<sub>2</sub> capture system using different sorbents. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p.1359-1366, 2009.

LAURENDEAU, N.M. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 4, p. 221-270, 1978.

LEE, W.J.; KIM, S.D. Catalytic activity of alkali and transition metal salt mixtures for steam-char gasification. **Fuel**, v.74, p. 1387-1393, 1995.

LEOFANTI, G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, p. 207-219, 1998.

LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering. 2. Ed. Nova York: : **John Wiley & Sons**, 1967. 501p.

LARA, Y. *et al.* Comparative study of optimized purge flow in a CO<sub>2</sub> capture system using different sorbents. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p.1359-1366, 2009.

LEE, K. B. *et al.* Reversible chemisorbents for carbon dioxide and their potential applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 21, p. 8048-8062, 2008.

LEMMOM, E.W.; MCLINDEN, M.O.; FRIEND, D.G. Thermophysical Properties of Fluid Systems in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Number 69. Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, USA. 2009; Disponível em: <<http://webbook.nist.gov>>

LILI, M. *et al.* Catalytic effect of alkali carbonates on CO<sub>2</sub> gasification of Pingshuo coal. **Mining Science and Technology**, v. 21, p. 587-590, 2011.

LIN, S. *et al.* Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification. **Fuel**, v. 81, p. 2079-2085, 2002a.

LIN, S. *et al.* Developing an innovative method, HyPr-RING, to produce hydrogen from hydrocarbons. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 1283-1290, 2002b.



LIN, S. *et al.* Continuous experiment regarding hydrogen production by coal/CaO reaction with steam (I) gas products. **Fuel**, v. 83, p. 869-874, 2004.

LIU, T-F.; FANG, Y-T.; WANG, Y. An experimental investigation into the gasification reactivity of chars prepared at high temperatures. **Fuel**, v. 87, p. 460-466, 2008.

LU, G.Q.; DO, D.D. Comparison of structural models for high-ash char gasification. **Carbon**, v. 32, n. 2, p. 247-263, 1994.

MAYORAL *et al.* Different approaches to proximate analysis by thermogravimetry analysis. **Thermochemica Acta**, v. 370, p. 91-97, 2001.

MINCHENER, A. Coal gasification for advanced power generation. **Fuel**, v. 84, p. 2222-2235, 2005.

MOILANEN, A.; MÜHLEN, H-J. Characterization of gasification reactivity of peat char in pressurized conditions: Effect of product gas inhibition and inorganic material. **Fuel**, v. 75, n. 11, p. 1279-1285, 1996.

MOLINA, A.; MONDRAGÓN, F. Reactivity of coal gasification with steam and CO<sub>2</sub>. **Fuel**, v. 77, n. 15, p. 1831-1839, 1998.

MONDAL, K. *et al.* Hydrogen from coal in a single step. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5508-5517, 2005.

MÜHLEN, H-J.; VAN HEEK, K.H.; JÜNTGEN, H. Kinetic studies of steam gasification of char in the presence of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CO. **Fuel**, v. 64, p. 944-949, 1985.

MÜLLER, A.A. *et al.* Perfil analítico do carvão. 2. ed. Porto Alegre: **Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)**, 1987. 180p.

NAKAGAWA, K. *et al.* A novel CO<sub>2</sub> absorbent using lithium-containing oxides. In: **Proceedings of the 2nd Annual Conference on Carbon Sequestration**, Alexandria VA, 2003.

OCHOA, J. *et al.* CO<sub>2</sub> gasification of Argentinean coal chars: a kinetic characterization. **Fuel Processing Technology**, v. 74, p. 161-176, 2001.

OLIVELLA, M.A.; HERAS, F.X.C. Study of the reactivities of chars from sulfur rich Spanish coals. **Thermochimica Acta**, v. 385, p. 171-175, 2002.

OLLERO, P. *et al.* Diffusional effects in TGA gasification experiments kinetic determination. **Fuel**, v. 81, p. 1989-2000, 2002.

ORTIZ-LANDEROS, J. *et al.* Towards understanding the thermoanalysis of water sorption on lithium orthosilicate ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ). **Thermochimica Acta**, v. 515, n. 1-2, p.73-78, 2011.

ORTIZ-LANDEROS, J. *et al.* Analysis and perspectives concerning  $\text{CO}_2$  chemisorption on lithium ceramics using thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 108, n. 2, p. 647-655, 2012.

OSAFUNE, K.; MARSH, H. Gasification Kinetics of Coal in Carbon Dioxide, **Fuel**, v. 67, p. 384-388, 1988.

PARK, H.Y.; AHN, D.H. Gasification kinetics of five coal chars with  $\text{CO}_2$  at elevated pressure. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 24-30, 2007.

PFEIFFER, H.; BOSCH, P.; BULBULIAN, S.. Synthesis of lithium silicates. **Journal of Nuclear Materials**, v. 257, n. 3, p. 309-317, 1998.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7. Ed. Nova York: **McGraw-Hill**, 1997. 2640p.

PETTINAU, A. *et al.* The Sotacarbo coal gasification experimental plant for a  $\text{CO}_2$ -free hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 9836-9844, 2010.

QI, Z. *et al.* Analysis of  $\text{CO}_2$  sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . **AIChE Journal**, v.59, n. 3, p. 901-911, 2012.

REDIVO, R.V. 2002. **Caracterização tecnológica do carvão das camadas barro branco e bonito para fins energéticos na região de Criciúma - SC**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

REZAIYAN, J.; CHEREMISINOFF, N. P. **Gasification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists**. 1. Ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC. 2005. 330p.

ROBERTS, D. G. **Intrinsic reaction kinetics of coal chars with oxygen, carbon dioxide and steam at elevated pressures**. 323 p. PhD Thesis (Doctor of Philosophy) - Department of Chemical Engineering, University of Newcastle, 2000.

RUBOTHERM. Gravimetric Instruments - Dyntherm. Disponível em: <http://www.rubotherm.de/tgaline.php>. Acesso: Março, 2013.

SCHMAL, M.; MONTEIRO, J. L. F.; CASTELLAN, J. L. Kinetics of coal gasification. **I&EC Process Design & Development**, v. 21, p. 256-266, 1982.

SEGGIANI, M.; PUCCINI, M.; VITOLO, S. High-temperature and low concentration CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. 741-748, 2011.

SHAW, K.J.; BEAMISH, B.B.; RODGERS, K.A. Thermogravimetric analytical procedures for determining reactivities of chars from New Zealand coals. **Thermochimica Acta**, v. 302, p. 181-187, 1997.

SHIMADZU CORPORATION. Simultaneous Measurements of Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis, DTG-60/60H: Instruction Manual. 2000.

SILABAN, A.; HARRISON, D. P. High temperature capture of carbon dioxide: Characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO<sub>2</sub>(g). **Chemical Engineering Communications**, v. 137, p. 177-190, 1995.

SING, K.S.W *et al.* Physical and biophysical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SINGH, R. High temperature materials for CO<sub>2</sub> capture. **Energy Procedia**, v. 1, p. 624-630, 2009.

SPIEGL, N. *et al.* Investigation of the Oxy-fuel Gasification of Coal in Laboratory-Scale Spouted-Bed Reactor: Reactor Modifications and Initial Results. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 5281-5288, 2010.

SQUIRES, A.M. **Fuel Gasification**. In.: Cyclic Use of Calcined Dolomite to Desulfurize Fuels Undergoing Gasification. New York: Advances in Chemistry, v. 69, Cap. 14, 1967. p. 205-229.

STIEGEL, G. J.; RAMEZAN, M. Hydrogen from coal gasification: An economical pathway to a sustainable energy future. **International Journal of Coal Geology**, v. 65, p. 173-190, 2006.

SZEKELY. Y.J.; EVANS, J.W. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary. **Chemical Engineering Science**, v. 25, p.1091, 1970.

TURKDOGAN, E.T.; OLSSON, R.G.; VINTERS, J.V. Pore Characteristics of Carbons. **Carbon**, v. 8, p. 545-564, 1970.

VAN HECK, K.H.; MÜHLEN, H-J. Aspects of coal properties and constitution important for gasification. **Fuel**, v. 64, p. 1405-1414, 1985.

VENEGAS, M. J. *et al.* Kinetic and reaction mechanism of CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Study of the particle size effect. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 2407-2412, 2007.

WALKER, P.L.; RUSINKO, F.; AUSTIN, L.G. Gas reactions of carbon. **Adv. in Catalysis**, v. 11, p. 133-221, 1959.

WANG, K. *et al.* High temperature capture of CO<sub>2</sub> on lithium-based sorbents from rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 1-2, p. 301-307, 2011.

WEIMER, T. *et al.* Lime enhanced gasification of solid fuels: Examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO<sub>2</sub> capture. **Fuel**, v. 87, p.1678-1686, 2008.

WEN, C. Y. Noncatalytic heterogeneous solido-fluid reaction models. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 60, p. 34-54, 1968.

WEN, C.Y.; YU, Y.H. A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. **AIChE Journal**, v. 12, n. 3, p. 610-612, 1966.

WHITE, A.; DAVIES, M.R.; JONES, S.D. Reactivity and characterization of coal maceral concentrates. **Fuel**, v. 68, p. 511-519, 1989.

WILLIAMS, A. *et al.* Combustion and gasification of coal. Nova York: **Taylor & Grancis**, 2000. 263 p.

World Coal Association. Resources - Coal statistics. Disponível em: <[www.worldcoal.org/resources/coal-statistics/](http://www.worldcoal.org/resources/coal-statistics/)>. Acesso em: Setembro, 2013.

World Nuclear Association. Transport and Hydrogen Economy (updated June 2010) – Information Library. Disponível em: <[www.world-nuclear.org/info/Non-Power-Nuclear-Applications/Transport/Transport-and-the-Hydrogen-Economy//](http://www.world-nuclear.org/info/Non-Power-Nuclear-Applications/Transport/Transport-and-the-Hydrogen-Economy//)>. Acesso em: Novembro, 2013.

WU, S. *et al.* Variation of carbon crystalline structures and CO<sub>2</sub> gasification reactivity of Shenfu coal chars at elevated temperatures. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 199-206, 2008.

XU, X.; XIAO, Y.; QIAO, C. System Design and Analysis of a Direct Hydrogen from Coal System with CO<sub>2</sub> Capture. **Energy Fuels**, v. 21, n. 3, p.1688-1694, 2007.

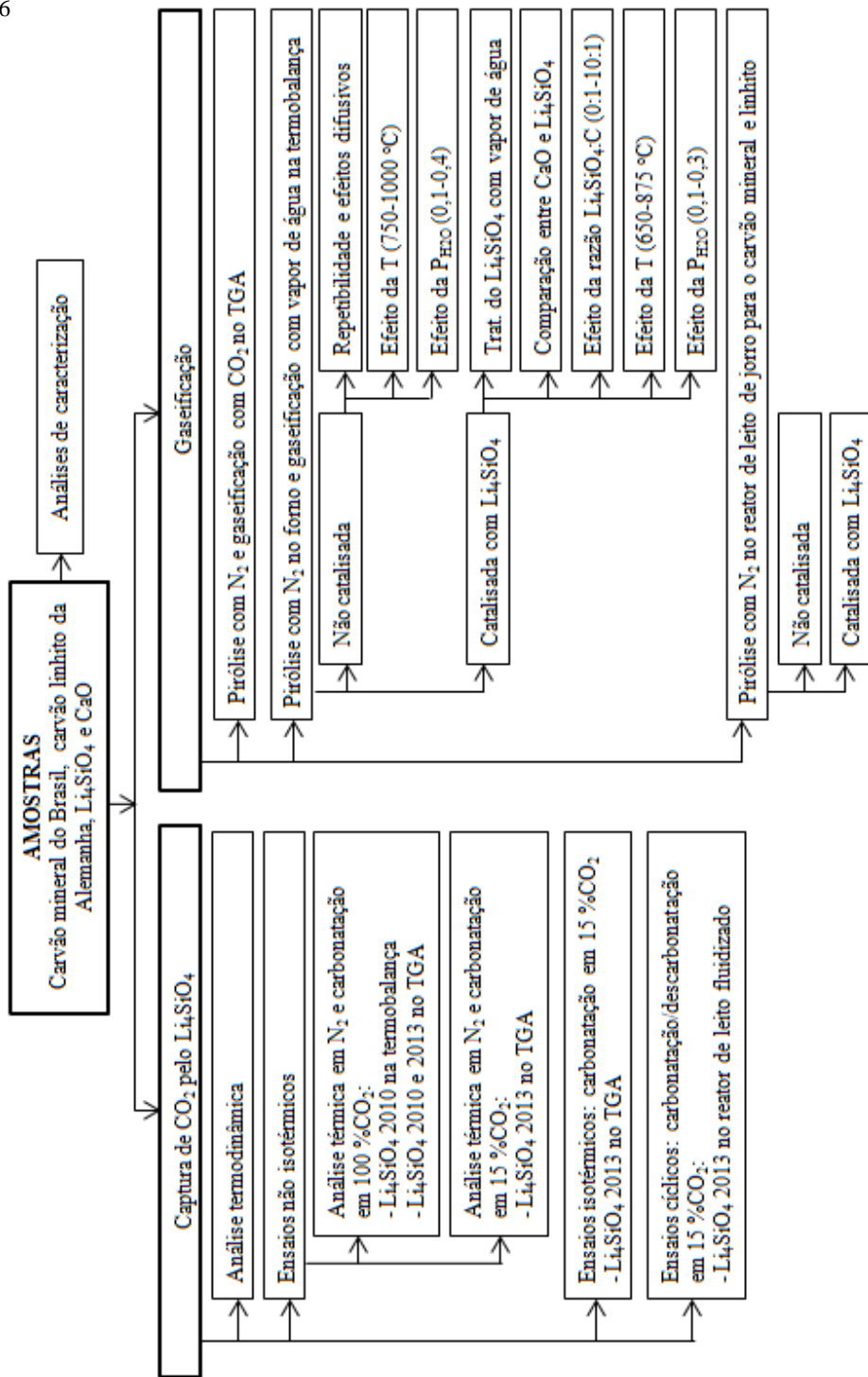
YE, D. P.; AGNEW, J. B.; ZHANG, D. K. Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies. **Fuel**, v. 77, n. 11, p. 1209-1219, 1998.



## **7 APÊNDICES**

### **7.1 APÊNDICE A - FLUXOGRAMA GLOBAL DA TESE**

Figura 7.1 - Fluxograma global da tese.





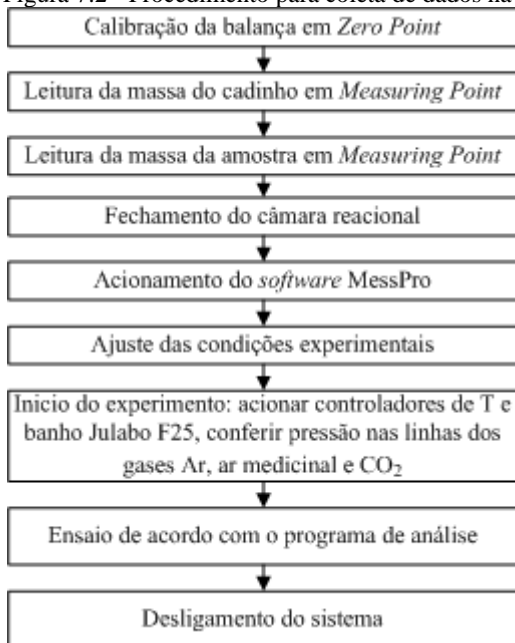
## 7.2 APÊNDICE B - COLETA E DADOS

### 7.2.1 Termobalança DYNTERM HP-ST da RUBOTHERM e cromatógrafo a gás GC-2014 da SHIMADZU

O experimentos na termobalança DYNTERM HP-ST da RUBOTHERM foram realizados conforme o procedimento mostrado na Figura 7.2. Primeiramente, a balança foi calibrada, com o objetivo de ajustar a sensibilidade da mesma em relação às condições do ambiente. Após a pesagem inicial do cadinho de alumina e da amostra, o reator era fechado e o sistema iniciado. Ao final, o sistema permanecia fechado, em estado de segurança, até o reator atingir uma temperatura menor de 200 °C.

O ensaios de gaseificação com vapor de água eram finalizados somente após a estabilização da massa do *char* Leão (conversão de carbono igual a 100 %).

Figura 7.2 - Procedimento para coleta de dados na termobalança da RUBOTHERM

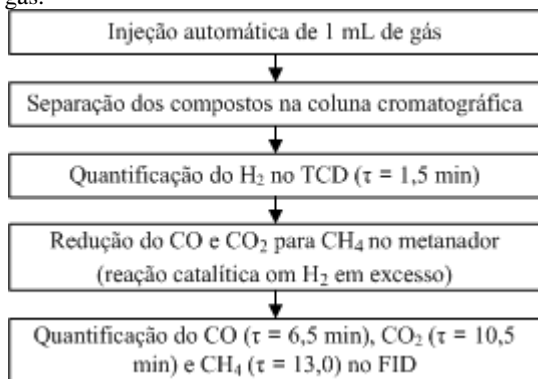


A identificação e quantificação dos produtos das reações de gaseificação com vapor de água foi realizado pelo cromatógrafo a gás

GC-2014 da Shimadzu, acoplado a saída da termobalança. O procedimento de coleta dos dados para o cromatógrafo foi realizado conforme o fluxograma mostrado na Figura 7.3. Vale observar que gás produzido nas reações de gaseificação estava diluído em argônio, devido ao gás de purga do equipamento ( $100 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ ). Antes de ser injetado no cromatógrafo, o produto gasoso atravessava um filtro contendo cloreto de cálcio e lã de vidro para a retirada da umidade remanescente.

A primeira etapa da análise dos produtos gasosos consistia no ajuste das condições de operação do cromatógrafo e do metanador. Na sequência, realizava-se a curva de calibração, utilizando-se as misturas Padrões 1 ( $\text{H}_2$ ) e 2 ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ). A coleta da primeira amostra de gás ocorria 10 min após do início do segmento de reação na termobalança, sendo esta coleta repetida em intervalos de aproximadamente 25 min.

Figura 7.3 - Procedimento para análise dos produtos gasosos no cromatógrafo à gás.

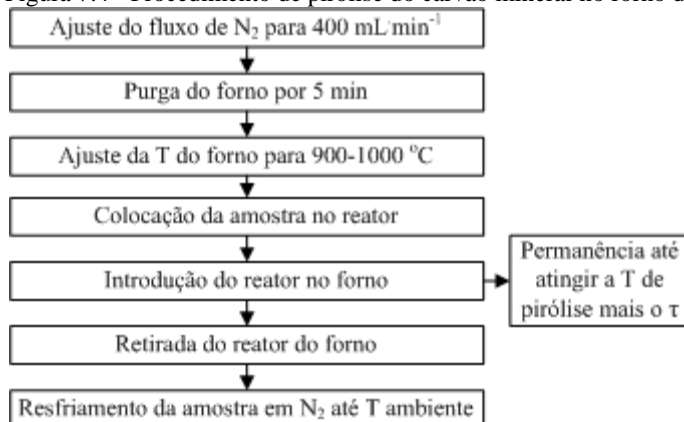


## 7.2.2 Forno de pirólise da Dist

O experimentos no forno de pirólise da Dist foram realizados conforme o fluxograma mostrado na Figura 7.4. A primeira etapa dos ensaios consistia na purga do reator, com o objetivo de retirar o ar presente e evitar oxidação indesejada da amostra. O aquecimento era então realizado, utilizando-se a máxima taxa atingida pelo equipamento até a temperatura final de pirólise. Na sequência, o reator contendo a amostra era introduzido no forno, permanecendo por um tempo total de 5 min. Após ser retirado do forno, o reator era resfriado até temperatura

ambiente, em fluxo constante de  $N_2$ , de forma a evitar contaminação com atmosfera adjacente.

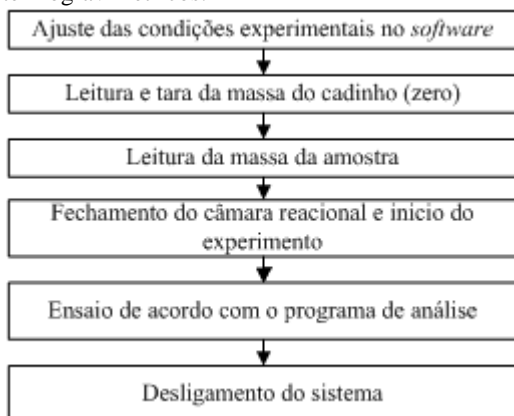
Figura 7.4 - Procedimento de pirólise do carvão mineral no forno da Dist.



### 7.2.3 Analisadores termogravimétricos DTG-60 da Shimadzu e TA Q1500 da TA Instruments Inc.

O experimentos nos analisadores termogravimétricos foram realizados conforme o fluxograma mostrado na Figura 7.5.

Figura 7.5 - Procedimento para coleta de dados nos analisadores termogravimétricos.

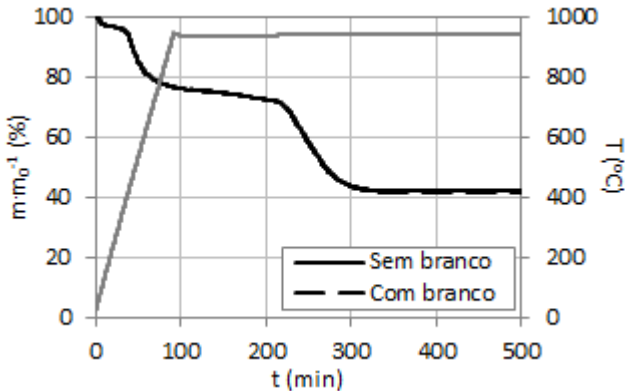


Primeiramente, eram ajustadas as condições experimentais dos diferentes segmentos de purga e reação. Após a pesagem inicial do cadinho de platina e da amostra, o reator era fechado e o sistema iniciado. Ao final, o sistema permanecia fechado até o forno atingir uma temperatura menor de 40 °C.

Os ensaios de gaseificação com CO<sub>2</sub> eram somente finalizados quando a massa da amostra permanecia constante ao longo do tempo.

Os perfis termogravimétricos dos experimentos de reatividade do carvão mineral com CO<sub>2</sub> (curva original e corrigida com o branco) na temperatura de 940 °C são mostrados na Figura 7.6. Conforme exposto anteriormente, os perfis termogravimétricos dos experimentos original e corrigido praticamente se sobrepõem, indicando que a correção com a análise em branco não é necessária. Foi encontrada uma máxima variação de 1,3 % em massa na etapa de reação com CO<sub>2</sub>.

Figura 7.6 - Perfil termogravimétrico dos processos de pirólise com N<sub>2</sub> e gaseificação com CO<sub>2</sub> para os experimentos original e corrigido com o branco, na temperatura de 940 °C.



#### 7.2.4 Reatores de leito de fluidizado e de jorro

O experimentos nos reatores de leito fluidizado e leito de jorro foram realizados conforme o fluxograma mostrado na Figura 7.7 e Figura 7.8, respectivamente.

A primeira etapa dos experimentos consistia na introdução do tubo de quartzo e do termopar para dentro do reator. No caso do reator de leito de jorro, fechavam-se os flanges superior e inferior, conectava-se o sistema de alimentação da amostra e preparava-se o coletor de

alcatrão (12 g de lã de vidro, 5 g de cloreto de cálcio e bolas de metal). O objetivo desta etapa era condensar o alcatrão e eliminar a umidade do gás antes deste ser encaminhado ao analisador.

Na sequência, os reatores eram conectados aos analisadores de gás, sendo estes, então, calibrados. Por fim, eram ajustadas as condições do experimento e o sistema era iniciado.

Figura 7.7 - Procedimento experimental para os ciclos de carbonatação/descarbonatação no reator de leito fluidizado.

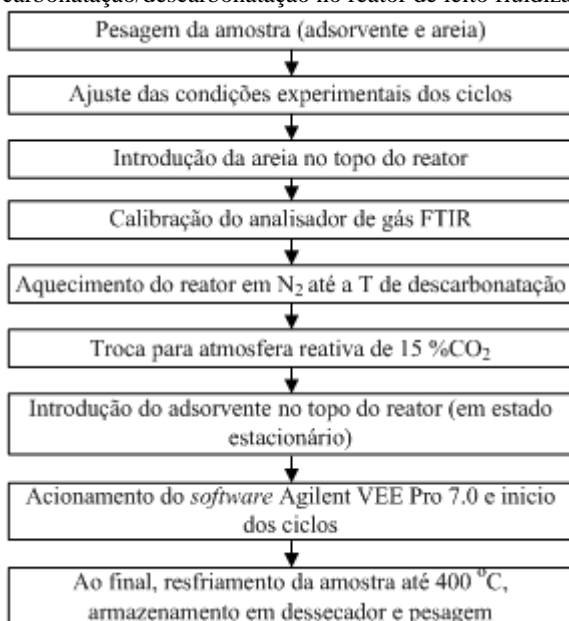
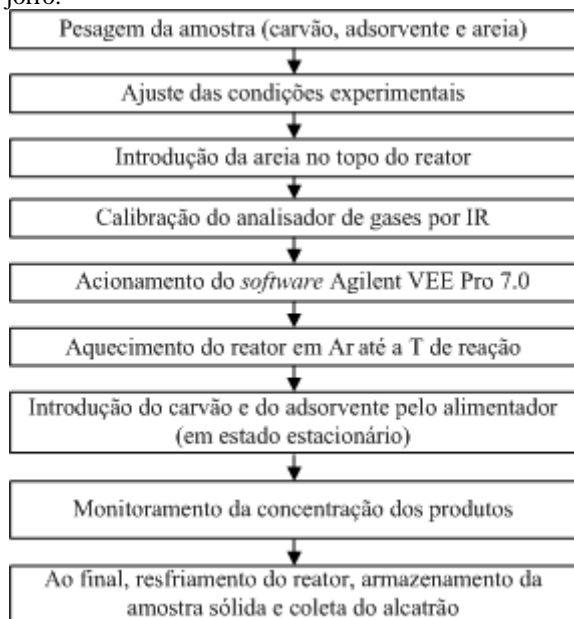
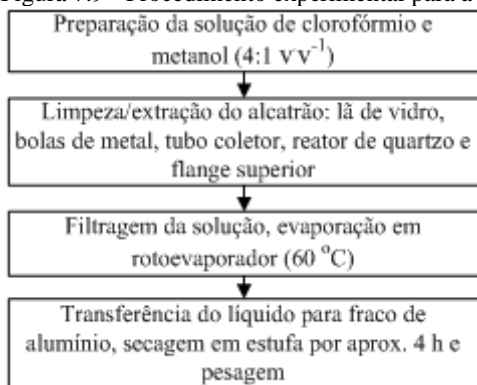


Figura 7.8 - Procedimento experimental para a pirólise no reator de leito de jorro.



O procedimento de coleta de dados para a extração do alcatrão condensado na saída do leito de jorro é mostrado no fluxograma da Figura 7.9.

Figura 7.9 - Procedimento experimental para a coleta de alcatrão.



### 7.3 APÊNDICE C - PROTOCOLOS DE ANÁLISE

#### 7.3.1 Ensaios de captura de CO<sub>2</sub> pelo ortossilicato de lítio

O experimento da etapa (A) foi realizado com uma massa de 200 mg de amostra, seguindo o programa de análise apresentado na Tabela 7.1. Os experimentos das etapas (B) e (C) foram realizados com uma massa de 10 mg de amostra, seguindo o programa de análise apresentado na Tabela 7.2. O segmento (i) constitui a purga do sistema e o segmento (ii) é o tratamento térmico da amostra, onde o sólido é aquecido até a temperatura de 750 °C em atmosfera inerte. Após o resfriamento até temperatura ambiente, com o reator fechado, inicia-se a carbonatação não-isotérmica em atmosfera de CO<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> aquecendo o sólido até a temperatura de 1000 °C (segmento iii).

Tabela 7.1 - Programa para decomposição térmica e reação de carbonatação não isotérmica do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> na termobalança da Rubotherm.

Segmento	Gás de arraste	F (mL <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> )	Taxa aq. (°Cmin <sup>-1</sup> )	T (°C)	τ (min)
i	Ar		0	Ambiente	60
ii	Ar	300	5	750	0
iii	CO <sub>2</sub>		5	1000	0

Tabela 7.2 - para decomposição térmica e reação de carbonatação não isotérmica do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> no TGA da TA Instruments Inc..

Segmento	Gás de arraste	F (mL <sub>N</sub> min <sup>-1</sup> )	Taxa aq. (°Cmin <sup>-1</sup> )	T (°C)	τ (min)
i	N <sub>2</sub>		0	Ambiente	60
ii	N <sub>2</sub>	100	5	750	0
iii	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>		5	1000	0

Os experimentos da etapa (D) foram realizados com uma massa de 10 mg de amostra, seguindo o programa de análise apresentado na Tabela 7.3. O segmento (i) constitui a purga do sistema e o segmento (ii) é o tratamento térmico da amostra. Após o resfriamento até a temperatura de captura, com o reator fechado, inicia-se a carbonatação isotérmica em atmosfera de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Tabela 7.3 - Programa para decomposição térmica e reação de carbonatação isotérmica do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  no TGA da TA Instruments Inc.

Segmento	Gás de arraste	$F_{\text{total}}$ ( $\text{mL}_{\text{N}_2}\text{min}^{-1}$ )	Taxa aq. ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\tau$ (min)
i	$\text{N}_2$		0	Ambiente	60
ii	$\text{N}_2$	100	10	750	0
iii	$\text{CO}_2/\text{N}_2$		-	550-650	180

Os experimentos da etapa (E) foram realizados com uma massa de 4,0 g de amostra, seguindo o programa de análise apresentado na Tabela 7.4. O segmento (i) constitui o aquecimento inicial do reator até a temperatura de calcinação do adsorvente. Para o segmento (ii), ocorre a troca da atmosfera inerte para a atmosfera reagente e o resfriamento do sistema até a temperatura de carbonatação. No segmento (iii) ocorre o aquecimento do reator até a temperatura de calcinação do adsorvente. A partir deste ponto os segmentos (ii) e (iii) se alternam de acordo com o ciclo (carbonatação/descarbonatação).

Tabela 7.4 - para ciclos de carbonatação/calcinação do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  no reator de leito fluidizado.

Segmento	Gás de arraste	F ( $\text{mL}_{\text{N}_2}\text{min}^{-1}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\tau$ (min)
i	$\text{N}_2$		750	Até estabilizar
ii	$\text{CO}_2/\text{N}_2$	1788	550 ou 600	10 ou 15
iii	$\text{CO}_2/\text{N}_2$		750	10

### 7.3.2 Ensaios de reatividade com $\text{CO}_2$

Os experimentos da etapa (F) foram realizados com uma massa de 40 mg de amostra, seguindo o programa de análise apresentado na Tabela 7.5. O segmento (i) constitui a purga do sistema e o segmento (ii) é o tratamento térmico da amostra (pirólise), onde o sólido é aquecido até a temperatura de  $940^{\circ}\text{C}$  em atmosfera inerte. Após o resfriamento até temperatura de reação (segmento iii), com o reator fechado, inicia-se a gaseificação isotérmica em atmosfera de  $\text{CO}_2$  (segmento iv).



Tabela 7.5 - Protocolo adotado nos ensaios de pirólise com  $N_2$  e reatividade com  $CO_2$  do carvão mineral no TGA da Shimadzu.

Segmento	Gás de arraste	$F_{total}$ ( $mL \cdot min^{-1}$ )	Taxa aq. ( $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ )	T ( $^{\circ}C$ )	$\tau$ (min)
i	$N_2$		-	Ambiente	60
ii	$N_2$		10	940	120
iii	$N_2$	100	-10	840-940	120
iv	$CO_2$		10	840-940	até massa constante

### 7.3.3 Ensaios de gaseificação com vapor de água

O protocolo geral adotado neste trabalho para os ensaios de gaseificação com vapor de água (etapa (G)) é apresentado na Tabela 7.6. O procedimento experimental é composto de quatro segmentos. Os segmentos (i) e (ii) foram utilizados, respectivamente, para estabilizar a pressão e elevar a temperatura do sistema. No segmento (iii) (reação) foram utilizados entre 180 e 270  $mL \cdot min^{-1}$  de argônio e entre 0,024 e 0,096  $mL \cdot min^{-1}$  de água, resultando em uma faixa de concentração entre 10 e 40 vol.% de vapor de água. O segmento (iv) constitui a limpeza do sistema.

Tabela 7.6 - Protocolo geral adotado nos ensaios de gaseificação do *char* com vapor de água na termobalança Dyntherm HP-ST da Rubotherm.

Segmento	Gás de arraste	$F_{total}$ ( $mL_N \cdot min^{-1}$ )	Taxa aq. ( $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ )	T ( $^{\circ}C$ )	$\tau$ (min)
i	Ar	100	-	Ambiente	120
ii	Ar	100	20	600-1000	70
iii	Ar $H_2O$	140-270 30-120	-	600-1000	Até massa constante
iv	Ar	200	-	600-1000	120

## 7.4 APÊNDICE D - CÁLCULO DE PARÂMETROS

### 7.4.1 Velocidade mínima de fluidização

O fluxo de gás reagente foi definido como sendo igual a  $30 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$  a 1 bar, o que corresponde a um valor de  $U/U_{mf} = 4,5$  e garante uma fluidização vigorosa do leito (para partículas de areia de 0,355-0,425 mm, em atmosfera de  $N_2$  e temperatura de  $700 \text{ }^{\circ}C$ ). A velocidade mínima de fluidização ( $U_{mf}$ ) foi estimada utilizando a correlação de Wen e Yu (1966) - o número de *Reynolds* para condições de fluidização

mínima foi calculada por meio da Equação 7.1, onde  $Arq$  é o número de Arquimedes, o qual foi calculado pela Equação 7.2.

$$Re_{p,mf} = [(33,7)^2 + 0,0408 \times Arq]^{1/2} - 33,7 \quad (7.1)$$

$$Arq = d_p^3 \times \rho_l (\rho_p - \rho_l) \frac{g}{\mu^2} \quad (7.2)$$

Onde  $d_p$  é o diâmetro da partícula,  $\rho_l$  é a densidade do fluido,  $\rho_p$  é a densidade da partícula e  $\mu$  é a viscosidade do fluido. Assim, a velocidade mínima de fluidização pode ser calculada utilizando a Equação 7.3.

$$U_{mf} = \frac{\mu \times Re_{p,mf}}{d_p \times \rho_f} \quad (7.3)$$

As condições de fluidização mínima foram calculadas utilizando os dados de viscosidade para o nitrogênio do ‘NIST Chemistry Webbook’ (2009). A velocidade superficial do gás necessária para a mínima fluidização da areia em  $N_2$  a  $700^\circ C$  foi calculada como sendo igual a  $0,0579 \text{ m s}^{-1}$ , o que corresponde a um valor de  $6,6 \text{ mL s}^{-1}$  em condições padrão. Para garantir a vigorosa fluidização e uma taxa de fluxo gasoso suficiente para o analisador de  $CO_2$ , uma taxa de fluxo  $U/U_{mf} = 4,5$  (correspondendo ao fluxo volumétrico de  $29,8 \text{ mL s}^{-1}$  em condições padrão) foi escolhida, o que sobe para  $U/U_{mf} = 6,1$  em  $900^\circ C$ .

A velocidade superficial do gás necessária para a máxima fluidização das partículas de  $Li_4SiO_4$  em  $N_2$  a  $700^\circ C$  foi calculada como sendo igual a  $2,37 \text{ m s}^{-1}$ , o que é bem inferior a velocidade calculada para fluidizar a areia. Assim, nas condições do experimento, as partículas de  $Li_4SiO_4$  não devem ser arrastadas para fora do leito ( $U_{mf} = 0,0288 \text{ m s}^{-1}$ ,  $U/U_{mf} = 7,6$ , subindo para  $U/U_{mf} = 13,7$  em  $900^\circ C$ ).

Tabela 7.7 - Dados utilizados no cálculo da velocidade mínima de fluidização.

Parâmetro	Areia	$Li_4SiO_4$
$d_p$ (mm)	0,355-0,425	0,212-0,35
$\rho$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	2650 <sup>1</sup>	2400
$m$ (mg)	12000	4000

<sup>1</sup>Fonte: Perry e Green (1997).

## 7.4.2 Erro nos experimentos de gaseificação na termobalança

Erro ou desvio de uma medida é definido como a diferença entre um valor medido e o valor verdadeiro ou mais provável. O erro absoluto de uma medida, em uma série de medidas, pode ser calculado usando a Equação 7.4. O desvio ou erro padrão ( $E_p$ ) é definido como a raiz quadrada da razão entre a soma dos quadrados dos erros e o número de medidas realizadas menos uma. Quando menor for o  $E_p$ , mais precisa é a medida. Na Equação 7.4,  $N$  é o número de medidas e  $E_i$  é a diferença entre o valor obtido em uma medida e o valor médio de diversas medidas, da mesma grandeza, efetuadas em condições semelhantes (também chamado de desvio ou resíduo).

$$E_p = \pm \sqrt{\frac{\sum_i^N (E_i)^2}{N-1}} \quad (7.4)$$

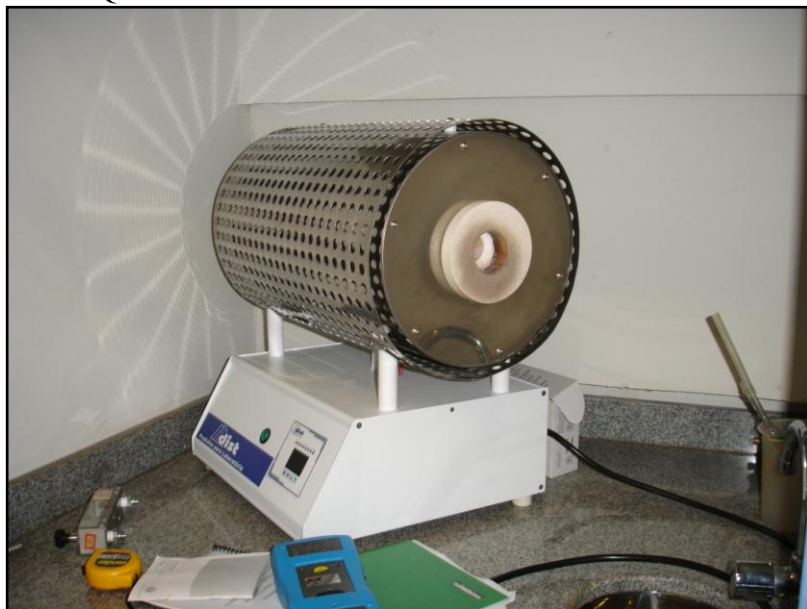
## 7.5 APÊNDICE E - FOTOS

### 7.5.1 Forno de pirólise da Dist

Figura 7.10 - Reator de quartzo para os ensaios de pirólise, no laboratório LEMA/EQA/UFSC.



Figura 7.11 - Forno tubular para os ensaios de pirólise, no laboratório LEMA/EQA/UFSC.



### 7.5.2 Termobalança Dyntherm HP-ST da Rubotherm

Figura 7.12 - Célula de medição da balança (a) e estrutura de cerâmica para a proteção da amostra (b), contidas na Termobalança Dyntherm HP-ST Rubotherm, no laboratório LEMA/EQA/UFSC.

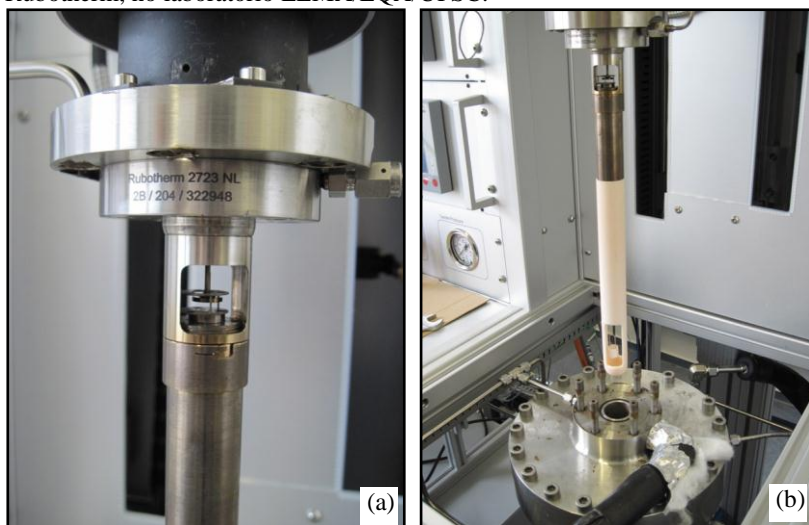


Figura 7.13 - Termobalança Dyntherm HP-ST da Rubotherm, no laboratório LEMA/EQA/UFSC.



### 7.5.3 TGA DTG-60 e cromatógrafo GC-2014 da Shimadzu

Figura 7.14 - Analisador termogravimétrico DTG-60 da Shimadzu, no laboratório LEMA/EQA/UFSC.



Figura 7.15 - Cromatógrafo à gás modelo GC-2014 da Shimadzu, no laboratório LEMA/EQA/UFSC.



### 7.5.4 Reatores de leito fluidizado e leito de jorro

Figura 7.16 - Reator de leito fluidizado, no laboratório do Departamento de Engenharia Química do Imperial College London.

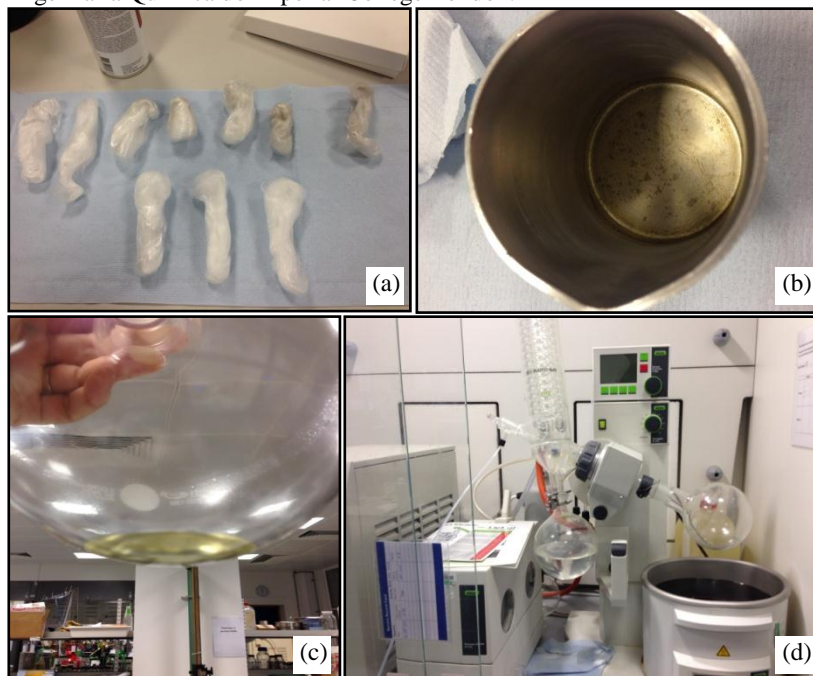


Figura 7.17 - Reator de leito de jorro, no laboratório do Departamento de Engenharia Química do Imperial College London.





Figura 7.18 - Lã de vidro contendo o alcatrão condensado após a pirólise (a), amostra final de alcatrão no cadinho de platina (b), balão de vidro contendo a solução de extração e o alcatrão após a evaporação do líquido no rotoevaporador (c) e rotoevaporador, no laboratório do Departamento de Engenharia Química do Imperial College London.





## 8 ANEXOS

## 8.1 ANEXO A - LITERATURA RELEVANTE

Tabela 8.1 - Resumo de alguns trabalhos da literatura sobre gaseificação de carvões minerais.

Referência	Tipo de Carvão	Técnica Experimental	Condições do processo	Resultados
Dutta, Wen e Belt, 1977 <sup>1</sup>	%CZ: 9,2-34,0	TGA	T: 840-1100 °C	$E_a = 247 \text{ kJ mol}^{-1}$
Schmal, Monteiro e Castellán, 1982 <sup>2</sup>	Sub-betuminoso (Charqueadas/RS - Brasil) %CZ: 69,4 dp: 0,85-1,18 mm	Termobalança	Fluxo: 85-340 g h <sup>-1</sup> (1,42-5,67 mL min <sup>-1</sup> ) m: 0,513-1,994 g T: 800-1000 °C	$E_a = 165 \text{ kJ mol}^{-1}$ Bom ajuste do modelo NNR em temperaturas maiores de 850 °C e do modelo VH em menores temperaturas
José e Hammer, 1992 <sup>1 e 2</sup>	Betuminoso (Barro Branco/SC - Brasil) %CZ: 43,0-52,0 A = 20,81-72,71 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> dp: 0,4-1,0 mm	Reator de leite fixo	Fluxo: 300 mL.min <sup>-1</sup> m: 2 g T: 950 e 1050 °C	$R_{\text{máx}} = 5\text{-}30 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (4500 e 5200), sendo maior para reações com H <sub>2</sub> O Bom ajuste do Modelo NNR
Shaw, Beamish e Rodgers, 1997 <sup>1</sup>	Sub-betuminoso e betuminoso (Nova Zelândia) %CZ: 1,0-6,0 dp: <0,212 mm	Termobalança	Taxa de aq.: 50 °C.min <sup>-1</sup> m: 15,5 mg T: 900 e 1100 °C	$R_{\text{máx}}(900 \text{ °C}) = 3,3\text{-}83 \cdot 10^{-3}$ $R_{\text{máx}}(1100 \text{ °C}) = 117\text{-}417 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
Ochoa <i>et al.</i> , 2001 <sup>1</sup>	Sub-betuminoso e betuminoso (Argentina) %CZ: 1,4-29,9 dp: <0,25 mm	TGA	Taxa de aq.: 5 °C.min <sup>-1</sup> m: 15,5 mg T: 900-1160 °C	$R_{\text{máx}}(980 \text{ °C}) = 36\text{-}58 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ $X_{\text{máx}} = 20\text{-}30 \%$ $E_a = 156\text{-}165 \text{ kJ mol}^{-1}$ Bom ajuste do modelo PR

Ahn <i>et al.</i> 2001 <sup>1</sup>	Sub-betuminoso (Indonésia) %CZ: 7,5 dp: 0,045-0,064 mm	PTGA	P: 5, 7, 10, 15 bar P <sub>CO2</sub> : 1-5 bar Fluxo: 40 mL.min <sup>-1</sup> T: 900-1000 °C	E <sub>a</sub> = 144 kJ mol <sup>-1</sup> n próximo de 0 para altas P <sub>CO2</sub> e próximo de 1 para baixas P <sub>CO2</sub> Bom ajuste do modelo NNR
Olivella e Heras, 2002 <sup>1</sup>	Sub-betuminoso Linhito (Espanha) %CZ: 28,0-34,0 dp: < 0,5 mm	Termobalança	Taxa aq.: 25 °C.min <sup>-1</sup> Fluxo: 200 mL.min <sup>-1</sup> m: 15,5 mg T: 900 °C	R <sub>máx</sub> = 27·10 <sup>-3</sup> a 32·10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>
Everson <i>et al.</i> , 2006 <sup>1 e 2</sup>	Betuminoso (África do Sul) %CZ <sub>teor</sub> : 18,7-36,3 dp: 0,020-0,070 mm	TGA	Taxa aq.: 20 °C.min <sup>-1</sup> Fluxo: 40 mL.min <sup>-1</sup> T: 800-950 °C	R <sub>máx</sub> (900 °C e P <sub>CO2</sub> = 0,2) = 1,22·10 <sup>-9</sup> - 5,15·10 <sup>-10</sup> min <sup>-1</sup> R <sub>máx</sub> (900 °C e P <sub>H2O</sub> = 0,2) = 1,67·10 <sup>-9</sup> - 4,67·10 <sup>-9</sup> min <sup>-1</sup> E <sub>a</sub> = 93-212 kJ mol <sup>-1</sup>
Çakal, Yucel e Guruz, 2007 <sup>1</sup>	Linhitos (Turquia) %CZ: 32,5-68,1 dp: 0,25-0,5 mm	TGA	Taxa aq.: 10 °C.min <sup>-1</sup> Fluxo: 100 mL.min <sup>-1</sup> m: 35-40 mg T: 750-1000 °C	R <sub>máx</sub> (875 °C) = 16·10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> R <sub>máx</sub> (1000 °C) = 30·10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> X <sub>máx</sub> = 30-70 % E <sub>a</sub> = 29-124,8 kJ mol <sup>-1</sup>
Park e Ahn, 2007 <sup>1</sup>	Sub-betuminosos e betuminosos %CZ: 11-41 dp: 0,045-0,064 mm	PTGA	Taxa aq.: 20 °C.min <sup>-1</sup> P: 5-20 bar P <sub>CO2</sub> : 1,8-4,95 bar Fluxo: 1300 mL.min <sup>-1</sup> m: 10 mg T: 850-1000 °C	E <sub>a</sub> = 149-223 kJ mol <sup>-1</sup> n = 0,4-0,7 (sendo maior para carvões com pouco %MV) Bom ajuste do modelo NNR

Fermoso <i>et al.</i> , 2008 <sup>2</sup>	Carvões betuminosos (Espanha e EUA) <u>%CZ</u> : 7,9-51,7 <u>dp</u> : < 0,150 mm	Termobalança	Taxa adq.: 15 °C.min <sup>-1</sup> <u>Fluxo</u> : 150 mL.min <sup>-1</sup> <u>T</u> : 725-1050 °C	t (X completa) = 35-85 min (Y <sub>H2O</sub> = 0,2) Modelo VH → E <sub>a</sub> = 189-214 kJ.mol <sup>-1</sup> e A = 2,00.10 <sup>6</sup> -9,24.10 <sup>7</sup> min <sup>-1</sup> Modelo NNR → E <sub>a</sub> = 188-215 kJ.mol <sup>-1</sup> e A = 1,44.10 <sup>6</sup> -7,44.10 <sup>7</sup> min <sup>-1</sup> Modelo PR → E <sub>a</sub> = 188-215 kJ.mol <sup>-1</sup> , A = 1,78.10 <sup>6</sup> -6,06.10 <sup>7</sup> min <sup>-1</sup> n = 0,63-0,72
Liu, Fang e Wang, 2008 <sup>1</sup>	Binxian (China) <u>%CZ</u> : 14,0 <u>dp</u> : 0,175-0,355 mm	Termobalança	<u>E</u> : 200 mL.min <sup>-1</sup> <u>m</u> : 6 mg <u>T</u> : 1000-1300 °C	<u>R</u> <sub>50</sub> (1000 °C) = 50.10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> E <sub>a</sub> = 160-180 kJ.mol <sup>-1</sup> e em 20 % é 180 kJ.mol <sup>-1</sup> Bom ajuste do modelo PR
Collazzo, 2013 <sup>2</sup>	Sub-betuminoso e betuminoso (Barro Branco/SC, Bonito/SC, Leão- Butiá/RS - Brasil) <u>%CZ</u> : 32,0-45,5 A = 6,7-89,9 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> <u>dp</u> : < 0,100 mm	Termobalança	Taxa adq.: 20 °C.min <sup>-1</sup> <u>P</u> : 1-20 bar <u>P</u> <sub>H2O</sub> : 0,1-0,3 bar <u>Fluxo</u> : 300 mL.min <sup>-1</sup> <u>m</u> : 100 mg <u>T</u> : 800-900 °C	<u>R</u> <sub>20</sub> (900 °C) = 8,0.10 <sup>-3</sup> -17,4.10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> <u>R</u> <sub>20</sub> (800 °C) = 2,0.10 <sup>-3</sup> -6,4.10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> E <sub>a</sub> = 119-170 kJ.mol <sup>-1</sup> A = 4,55.10 <sup>3</sup> -4,10.10 <sup>5</sup> min <sup>-1</sup> Bom ajuste do modelo NNR

<sup>1</sup>Gás reagente CO<sub>2</sub>; <sup>2</sup>Gás reagente vapor de água.

Tabela 8.2 - Resumo de alguns trabalhos da literatura sobre gaseificação com captura de CO<sub>2</sub> *in situ*.

Referência	Tipo de Amostra	Técnica Experimental	Condições do processo	Resultados
Lin <i>et al.</i> , 2002	Carvão sub-betuminoso (Japão) dp: - 0,05 mm CaO	Leito fixo	Taxa: 7 °C.min <sup>-1</sup> P: 1-110 bar m <sub>CaO</sub> : 5 g m <sub>carvão</sub> : 0,5 g T: 600-700 °C Carvão/CaO: 0,5/2,3	<u>Produto sem CaO</u> : 14,7 % H <sub>2</sub> e 12 % CO <sub>2</sub> <u>Produto com CaO</u> : 85,0 % H <sub>2</sub> e 1,6 % CO <sub>2</sub>
Acharya, Dutta e Basu, 2010	Serragem %CZ: 0,25 dp: 0,425-0,5 mm CaO	Leito fixo	P: 1,38 bar T: 600-710 °C Vapor/Biomassa: 0,58-1,58 CaO/biomassa: 0-2	<u>Produto</u> : 375,56 mL.g <sup>-1</sup> (54,43 % H <sub>2</sub> e redução de 93,33 % de CO <sub>2</sub> ) <u>Maior rendimento em H<sub>2</sub></u> : vapor/biomassa: 0,83; CaO/biomassa: 2; T: 670 °C
Hanaoka <i>et al.</i> , 2005	Carvalho %CZ: 0,6 %C: 51,8 dp: 0,106-0,250 mm CaO	Reator batelada	P: 3-84 bar T: 600-700 °C Ca/C: 0-4	<u>Produto</u> : 800 mL.g <sup>-1</sup> ausência de CO <sub>2</sub> e aumento da taxa de conversão da biomassa nos experimentos com CaO <u>Maior rendimento em H<sub>2</sub></u> : P: 6 bar; Ca/C: 2; T: 700 °C
Corella, Toledo e Molina, 2008	Carvão CaO	Leito fluidizado	P: 1 bar T: 600-800 °C Ca/C: 0-4	<u>Produto</u> : 80 vol.% H <sub>2</sub> , com alto teor de alcatrão (52 g.m <sup>-3</sup> )