

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

Gabriela Carvalho Collazzo

**GASEIFICAÇÃO DE CARVÕES NACIONAIS COM VAPOR
D'ÁGUA VISANDO A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE**

Florianópolis/SC
2013

GABRIELA CARVALHO COLLAZZO

**GASEIFICAÇÃO DE CARVÕES NACIONAIS COM VAPOR
D'ÁGUA VISANDO A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE**

Tese de doutorado apresentada à
Universidade Federal de Santa
Catarina - UFSC, como requisito
parcial para a obtenção do Grau de
Doutora em Engenharia Química.
Orientador: Prof. Dr. Humberto
Jorge José
Coorientador: Prof^a. Dr^a. Regina de
Fátima Peralta Muniz Moreira

Florianópolis/SC
2013

Collazzo, Gabriela Carvalho
GASEIFICAÇÃO DE CARVÕES NACIONAIS COM VAPOR D'ÁGUA
VISANDO A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE / Gabriela Carvalho
Collazzo ; orientador, Humberto Jorge José ; co-
orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira. -
Florianópolis, SC, 2013.
149 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. carvões minerais. 3.
gaseificação. 4. vapor d'água. 5. modelos cinéticos. I.
José, Humberto Jorge. II. Peralta Muniz Moreira, Regina de
Fátima . III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Folha com as assinaturas

Aos meus pais Newton e Claudia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela conquista de mais um desafio.

Ao Professor Humberto pela orientação e a professora Regina pela coorientação, agradeço pelas contribuições, aprendizado e incentivos na realização desta tese.

A Universidade Federal de Santa Catarina, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, aos seus professores, e funcionários.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico(CNPq) pelo apoio financeiro (Processo CNPq N°. 155708/2010-4).

As empresas Carbonífera Criciúma, Carbonífera Metropolitana e Copelmi Mineração Ltda pelo fornecimento das amostras de carvões.

Ao Professor Carlos Hoffmann Sampaio da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Laboratório de Processamento Mineral pela preparação e envio de parte das amostras de carvões minerais estudadas.

Ao Professor Wolfgang Kalkreuth da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo por parte das análises das amostras em estudo.

Aos membros da banca pela participação e colaboração.

Aos colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente pelo apoio e amizade durante o período do doutorado e também todas as pessoas que colaboraram com meu trabalho neste período. Em especial a Michele Di Domenico pela amizade e colaboração durante este período.

Aos colegas Luciane, Valdemar, Tatiana, Suelen, Sílvia, Astrid, Renato e Mariana pela amizade e apoio durante este período.

RESUMO

A gaseificação de *chars* provenientes de carvões nacionais, sub-betuminosos e betuminosos, foram investigadas utilizando uma termobalança a 800 e 900 °C e 1 e 20 bar. As condições operacionais utilizadas estavam em regime de reator diferencial e livre de limitações difusivas. As amostras de carvão mineral e *chars* foram caracterizadas e os efeitos da temperatura, pressão total do sistema, pressão parcial e hidrogênio sobre a taxa de reação foram determinados. O modelo do núcleo não reagido foi o que melhor descreveu as reações de gaseificação nas condições estudadas, para uma faixa de grau de conversão de 5 a 80%. Para esses carvões e para a faixa de temperatura estudada entre 800 e 900 °C, a 1 bar, os valores de energia de ativação foram de 119 a 170 kJ·mol⁻¹ e os valores de fator pré-exponencial entre 4,10·10⁵ e 4,55·10³ min⁻¹, respectivamente. Com base nestes parâmetros foi determinada a reatividade desses carvões: CMRS-02 > CMSC-04 > CMSC-02 > CMSC-01. A maior reatividade para o carvão CMRS-02 foi atribuída principalmente ao *rank* do carvão e ao teor de vitrinita. Com relação ao efeito da temperatura, da pressão total do sistema e da pressão parcial de vapor d'água sobre a taxa de reação, os resultados mostraram que esses efeitos foram maiores para as amostras betuminosas, uma vez que o *rank* do carvão tem mais influência sobre a taxa de reação. A presença de hidrogênio inibe fortemente as reações de gaseificação dos *chars*. Os gases formados foram H₂, CO e CO₂ e a razão H₂/CO foi encontrado valores entre 1,5 e 2, apresentando um resultado significativo para síntese de Fischer-Tropsch.

Palavras-chave: carvões minerais, gaseificação, vapor d'água, modelos cinéticos.

ABSTRACT

The steam gasification of Brazilian coal chars, subbituminous and bituminous, were investigated using a thermobalance in a temperature range of 1073-1173 K and pressure range of 1-20 bar. The operating variables used were in agreement with differential reactor and free diffusion limitations. The coal char samples were characterized, and the effects of temperature, total system pressure, partial pressure and hydrogen on the kinetics of steam gasification were determined. The non-reactive core model was the one that best described the gasification reactions, at conditions studied, for conversions between 5-80%. For these coals and temperature range studied between 800 and 900 ° C, 1 bar, the activation energies were found to be 119.2 kJ·mol⁻¹ and 170 kJ·mol⁻¹ and pre-exponential factor were determined to be 4,10·10⁵ e 4,55·10³ min⁻¹, respectively. Based on these parameters was determined the coal reactivity: CMRS-02 > CMSC-04 > CMSC-02 > CMSC-01. The higher reactivity for coal CMRS-02 was ascribed to the coal rank and vitrinite content. Regarding the effect of temperature, total pressure of the system and partial pressure of steam on the reaction rate, the results showed that these effects were higher for bituminous coals, as the rank coal has more influence on the rate of reaction. The presence of hydrogen strongly inhibits the char-steam gasification reactions. The gases formed were H₂, CO₂ and CO and the molar ratio H₂/CO between 1,5 and 2 indicates that the syngas produced is promising for Fischer-Tropsch synthesis.

Keywords: coals, gasification, steam, kinetic models.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação esquemática do processo de gaseificação. ..	42
Figura 2.2. Representação esquemática dos gaseificadores: (a) leito fixo, (b) leito fluidizado, (c) fluxo de arraste.....	47
Figura 3.1. Localização das jazidas.....	61
Figura 3.2. Esquema da unidade experimental utilizada para realizar a pirólise das amostras.	63
Figura 3.3. Esquema ilustrativo do analisador termogravimétrico com dosagem de gás e vapor e sistema de controle de pressão - termobalança Dyntherm HP-ST.	66
Figura 3.4. Célula de medição da balança (A) e estrutura de cerâmica para a proteção da amostra (B).....	67
Figura 3.5. Termobalança de alta pressão <i>Dyntherm</i> -HP-ST da <i>Rubotherm</i> , no LEMA/EQA/UFSC.	67
Figura 3.6. Esquema ilustrativo da (A) do cadinho (escala em mm) e (B) câmara de reação e partes do sistema da termobalança Dyntherm HP-ST	68
Figura 3.7. Variação de massa em função do tempo para as reações de gaseificação para uma corrida em branco com vapor d'água a 900 °C e 1 bar.....	75
Figura 3. 8. Fator de efetividade η em função de $\eta\phi^2$ para diferentes ordens de reação	81
Figura 4.1. (A) Conversão de carbono em função do tempo e (B) Taxa de reação aparente em função da conversão, para as reações de gaseificação com CO ₂ a 940 °C e 1 bar.....	94

Figura 4.2. Perfil termogravimétrico para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMRS-02 a 900 °C e 1 bar de pressão total.	98
Figura 4.3. Conversão de carbono em função do tempo para as reações de gaseificação com vapor d'água das amostras a 900 °C e 1 bar de pressão total.	99
Figura 4.4. Conversão de carbono em função da razão W/F_{A0} a 925 °C e 1 bar.	101
Figura 4.5. (A) Conversão de carbono em função do tempo e (B) Taxa de reação em função da conversão para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMRS-01 em diferentes temperaturas e 1 bar de pressão total.....	102
Figura 4.6. Conversão de carbono em função do tempo e taxa de reação aparente em função da conversão para as amostras em estudo.....	104
Figura 4.7. (A) Modelo homogêneo (MH); (B) Modelo do núcleo não reagido (MNNR); (C) Gráfico de Arrhenius para determinação dos parâmetros cinéticos para as reações de gaseificação da amostra Char CMRS-02 em diferentes temperaturas e 1 bar.	108
Figura 4.8. Ajuste: (A) Modelo homogêneo; (B) Modelo do núcleo não reagido para as reações de gaseificação da amostra Char CMRS-02 em diferentes temperaturas e 1 bar.	110
Figura 4.9. Efeito da pressão total do sistema sobre a conversão em função do tempo de reação a 900°C.....	114
Figura 4.10. Constante da taxa de reação em função da pressão total do sistema a 900°C.	115
Figura 4.11. A composição dos produtos para a amostra Char CMRS-02.	116

Figura 4.12. A composição dos produtos para a amostra Char CMSC-01.	117
Figura 4.13. A composição dos produtos para a amostra Char CMSC-02.	117
Figura 4.14. A composição dos produtos para a amostra Char CMSC-04.	118
Figura 4.15. A razão H_2/CO das reações de gaseificação com vapor d'água das amostras em diferentes temperaturas e 1 bar.....	119
Figura 4.16. Conversão de carbono em função do tempo para as reações de gaseificação com vapor d'água em diferentes pressões parciais de vapor d'água.....	120
Figura 4.17. Comparação entre as entre as constantes de reação k medidas pelo modelo do núcleo não reagido com a calculada pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood para as reações com diferentes pressões parciais de vapor d'água e hidrogênio.	122
Figura 4.18. Conversão de carbono em função do tempo para as reações de gaseificação com vapor d'água em diferentes temperaturas e pressões parciais de hidrogênio.	123
Figura 4.19. Comparação entre as entre as constantes de reação k medidas pelo modelo do núcleo não reagido com a calculada pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Distribuição das plantas de gaseificação em operação, construção e planejadas segundo as matérias-primas do processo de gaseificação em termos mundiais.....	41
Tabela 2.3. Modelos cinéticos teóricos mais utilizados na literatura. ...	55
Tabela 3.1. Nomenclatura adotada para as amostras.....	59
Tabela 3.2. Identificação dos carvões minerais selecionados para estudo. *dados fornecidos pelas empresas mineradoras.	60
Tabela 3.3. Descrição das análises realizadas no estudo de caracterização das amostras de carvões minerais.....	62
Tabela 3.4. Principais características da termobalança de alta pressão Dyntherm-HP-ST (Rubotherm).....	68
Tabela 3.5. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de pirólise com N ₂ para a amostra CMRS-01.	70
Tabela 3.6. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação com CO ₂	71
Tabela 3.7. Protocolo adotado nos ensaios de gaseificação com CO ₂ ...	71
Tabela 3.8. Protocolo adotado nos ensaios de gaseificação com vapor d'água.....	72
Tabela 3.12. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação com vapor d' água para avaliação do efeito da temperatura sobre a taxa de reação.....	82
Tabela 3.14. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação com vapor d'água para a avaliação do efeito da pressão total do sistema sobre a taxa da reação.....	83

Tabela 3.15. Protocolo adotado nos ensaios de gaseificação com vapor d'água para avaliação do efeito da pressão total do sistema sobre a taxa da reação.	83
Tabela 3.16. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação com vapor d'água para a avaliação do efeito da pressão parcial do vapor d'água sobre a taxa da reação.....	84
Tabela 3.17. Protocolo adotado nos ensaios de gaseificação com vapor d'água para avaliação do efeito da pressão parcial do vapor d'água sobre a taxa da reação.	84
Tabela 4.1. Análises de caracterização das amostras de carvões minerais.	88
Tabela 4.2. Composição petrográfica das amostras de carvões minerais.	89
Tabela 4.3. Resultados da determinação da composição das cinzas referente às amostras de carvões minerais.	90
Tabela 4.4. Valores médios para os elementos traços encontrados nas amostras de carvões minerais brasileiros, betuminosos e sub-betuminosos, e amostras de carvões dos Estados Unidos.	92
Tabela 4.5. Perda de matéria volátil nos ensaios de pós-devolatização das amostras de <i>char</i> (%).	93
Tabela 4.6. Taxa de reação aparente a 20 % de conversão para as reações de gaseificação com CO ₂ a 940 °C e 1 bar.	94
Tabela 4.7. Análises de caracterização dos <i>chars</i> provenientes dos carvões minerais em estudo.	96
Tabela 4. 8. Estrutura porosa dos <i>chars</i>	97
Tabela 4.9. Taxa de reação aparente 20 % de conversão para as reações de gaseificação com vapor d'água a 900 °C e 1 bar de pressão total... ..	99

Tabela 4.11. Valores da difusividade efetiva, parâmetro de Weisz-Prater, $\eta\phi^2$ e fator de efetividade para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMRS-01.	102
Tabela 4.12. Taxa de reação aparente a 20 % de conversão para as reações de gaseificação com vapor d'água entre 900 e 800 °C e 1 bar.	105
Tabela 4.13. Valores da difusividade efetiva para as reações de gaseificação com vapor d'água das amostras em estudo.....	106
Tabela 4.14. Valores do parâmetro de Weisz-Prater para as reações de gaseificação com vapor d'água das amostras em estudo.....	106
Tabela 4. 15. Valores $\eta\phi^2$ e fator de efetividade para as reações de gaseificação com vapor d'água das amostras em estudo.....	106
Tabela 4.16. Constante da taxa de reação calculada para o modelo homogêneo (k_{MH}) e modelo do núcleo não reagido (k_{MNNR}) para as reações de gaseificação da amostra Char CMRS-02.	108
Tabela 4.17. Parâmetros cinéticos calculados pelo modelo do núcleo não reagido para as reações de gaseificação das amostras em estudo.....	111
Tabela 4.20. Parâmetros do modelo de Langmuir-Hinshelwood calculados, para a temperatura de 900°C, e diferentes pressões parciais de vapor d'água.	122
Tabela 4.21. Parâmetros do modelo de Langmuir-Hinshelwood calculados para a temperatura de 900°C.	124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CEDRIC	Centro de Documentação e Rede de Informação do Carvão
CF	Carbono fixo
CTL	<i>Coal to Liquid</i>
C _{WP}	Critério de Weisz-Prater
CZ	Cinzas
FID	<i>Flame ionization detector</i>
GDS	Sistema de Dosagem dos Gases
FT	Fischer-tropsch
GTL	<i>GastoLiquid</i>
IEO	<i>International Energy Outlook</i>
IGCC	<i>Integrated Gasification Combined Cycles</i>
F _{A0}	Vazão molar de agente gaseificante
F reação	Vazão de gás da reação
FIRC	Controlador de vazão
HPLC	HighPressureLiquid
HVA	Betuminoso alto volátil
MV	Matéria volátil
MSB	Balança de Suspensão Magnética
Mtep	Milhões de toneladas equivalentes de petróleo
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PTGA	Analizador termogravimétrico pressurizado
PIRC	Controlador de pressão
P reação	Pressão da reação
MW _{th}	Megawatt térmico
SD	Desvio padrão
TCD	<i>Thermalconductivity detector</i>
TGA	Analizador Termogravimétrico
T reação	Temperatura da reação
ROM	Run of mine
Sub. B	Sub-betuminoso B
W	Massa de amostra

LISTA DE SÍMBOLOS

C_o	Concentração do gás reagente	mol.cm^{-3}
d	Diâmetro do poro	cm
D_{AB}	Difusividade molecular	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
D_{eff}	Difusividade efetiva	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
D_k	Difusividade de Knudsen	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
D_p	Diâmetro da partícula	cm
E_a	Energia de ativação	kJ.mol^{-1}
f_i	Frequência absoluta da classe i	-
IR	Índice de reatividade	h^{-1}
k	Constante da taxa de reação	min^{-1}
k_o	Fator pré-exponencial	min^{-1}
k_{MH}	Constante da taxa de reação segundo modelo homogêneo	min^{-1}
$k_{1,2,3,4}$	Constantes da reação	-
k_{MNNR}	Constante da taxa de reação segundo modelo do núcleo não reagido	min^{-1}
$K_{2,3}$	Razão entre as constantes de velocidade	-
M	Massa molecular do gás	kg.kmol^{-1}
M_c	Massa molecular do carbono	g.gmol^{-1}
m	Massa de carbono no tempo t	mg
m_0	Massa de carbono no início da reação	mg
n	Ordem da reação	-
η	Fator de efetividade	-
P_{H_2O}	Pressões parciais para H_2O	bar
P_{H_2}	Pressões parciais para H_2	bar
P	Pressão	bar
R	Taxa de reação aparente	min^{-1}
r	Taxa de reação	min^{-1}
$R50$	Taxa de reação aparente a 50% de conversão	$\text{g.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
R_g	Constante dos gases	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
t	Tempo	min
$t_{0,5}$	Tempo de meia-vida	h
tr	Tempo de retenção	min
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$
x_i	Ponto médio da classe i	-
X	Conversão	%
z	Número de observações	-
γ	Fator de forma	-

χ	Taxa de reação observada/ máxima taxa de reação observada	-
σ_{AB}	Diâmetro de colisão do sistema binário	Å
Ω_{AB}	Integral de colisão	-
ρ_c	Massa específica aparente do carbono	g.cm^{-3}

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	31
1.1 JUSTIFICATIVA.....	32
1.2 ESTRUTURA DA TESE	33
1.3 OBJETIVOS	33
1.3.1 Objetivo geral.....	33
1.3.2 Objetivos Específicos	33
2.FUNDAMENTAÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	35
2.1 CARVÃO MINERAL.....	35
2.1.1 A origem do carvão.....	35
2.1.2 Reservas de carvões minerais	36
2.1.3 O carvão como fonte de energia	37
2.2 GASEIFICAÇÃO.....	38
2.2.1 Breve histórico sobre a gaseificação.....	38
2.2.2 Estado da arte da gaseificação.....	39
2.2.3 Processo de gaseificação	41
2.2.5 Gaseificadores	46
2.3 CINÉTICA DAS REAÇÕES DE GASEIFICAÇÃO DO <i>CHAR</i> COM VAPOR D'ÁGUA	48
2.3.1 Reatividade do <i>char</i> na gaseificação.....	48
2.3.2 Regime das reações gás-sólido	48
2.3.3 Fatores que influenciam a reatividade.....	50
2.3.3.1 Características do <i>char</i>	50
2.3.3.2 Condições de pirólise	51
2.3.4 Modelos cinéticos para as reações de gaseificação com <i>char</i>	51
2.3.5 Mecanismos para as reações <i>char</i>-vapor d'água.....	56
2.4 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	57

3. MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1 AMOSTRAS.....	59
3.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E FÍSICO-QUÍMICA.....	61
3.3 EQUIPAMENTOS	63
3.4 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE	69
3.5 PROCEDIMENTO PARA GASEIFICAÇÃO	72
3.6 PROCEDIMENTO PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO.....	73
3.7 ANÁLISE DOS DADOS.....	74
3.8 CORREÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	75
3.9 REPRODUTIBILIDADE E DESVIO PADRÃO DOS EXPERIMENTOS	76
3.10 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA AS REAÇÕES DE GASEIFICAÇÃO COM VAPOR D'ÁGUA	76
3.11 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A TAXA DA REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM VAPOR D'ÁGUA	82
3.12 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRESSÃO TOTAL DO SISTEMA SOBRE A TAXA DA REAÇÃO.....	82
3.13 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRESSÃO PARCIAL DO VAPOR D'ÁGUA SOBRE A TAXA DA REAÇÃO	83
3.14 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO HIDROGÊNIO SOBRE A TAXA DE REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM VAPOR D'ÁGUA	84
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE CARVÕES MINERAIS	87
4.2 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE	93
4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE CHAR	95
4.4 GASEIFICAÇÃO.....	98
4.4.2 Reprodutibilidade dos experimentos	98
4.4.3 Determinação das condições experimentais para as reações de gaseificação com vapor d'água	100
4.4.4 Avaliação do efeito da temperatura sobre a taxa de reação de gaseificação com vapor d'água	103
4.4.6 Avaliação dos modelos cinéticos e determinação dos parâmetros cinéticos para as reações de gaseificação com vapor d'água.....	106
4.4.7 Avaliação do efeito da pressão total do sistema sobre a taxa da reação.....	114
4.4.8 Distribuição dos produtos das reações de gaseificação com vapor d'água em diferentes temperaturas.....	116
4.4.9 Avaliação do efeito da pressão parcial do vapor d'água sobre a taxa da reação	120
4.4.10 Avaliação do efeito do H ₂ sobre a taxa de reação de gaseificação com vapor d'água e mecanismo da reação.....	123
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	127
6. CONCLUSÕES	129
7. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS	131
REFERÊNCIAS	133
APÊNDICE A	145

1.INTRODUÇÃO

A necessidade da produção de combustíveis líquidos sintéticos a partir do gás de síntese (CO e H_2) tem despertado o interesse atualmente, pois esses combustíveis possuem como principais vantagens, a padronização da qualidade e a ausência de enxofre, contribuindo para a redução do impacto ambiental.

O processo GTL (gastoliquid) desenvolvido para a síntese desses combustíveis envolve a reforma catalítica do gás natural com vapor d'água seguido da reação Fischer-Tropsch (FT). A biomassa e o carvão mineral tem sido considerados com matérias-primas em potencial para o fornecimento de gás de síntese (CO e H_2) usados na produção de combustíveis líquidos - processos BTL (biomassoliquid) e CTL (coaltoliquid) -, por meio do processo de gaseificação.

Segundo dados do último Anuário Mineral Brasileiro, realizado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral, em 2010, as reservas nacionais de carvão mineral estimadas são da ordem de 32 bilhões de toneladas e, como em outros países, um dos usos mais significativos é a geração de energia.

A gaseificação de carvão mineral tem atraído maior interesse em relação às tecnologias de conversão mais utilizadas, principalmente devido ao gás gerado, H_2 e CO , na razão estequiométrica H_2/CO que varia entre 1 e 2. O gás de síntese pode ser utilizado na indústria química para produção de amônia, metanol, gás natural sintético, como gás redutor no processo de redução direta do minério de ferro na produção de aço, como gás combustível, e, principalmente, na produção de combustíveis líquido por meio da síntese de Fischer-Tropsch, caracterizando o processo CTL.

A compreensão da cinética das reações de gaseificação é um requisito necessário para a construção de reatores do ponto de vista da eficiência do processo e dos regulamentos ambientais. Portanto, os efeitos das condições operacionais e o tipo de carvão sobre a taxa de reação devem ser conhecidos. Muitos estudos têm sido realizados para carvões minerais, mas pouco se conhece sobre a gaseificação de carvões minerais brasileiros.

Neste trabalho é avaliada a cinética da gaseificação dos carvões nacionais com vapor d'água como agente gaseificante, a temperaturas entre 800 e 900 °C e a pressões de 1 e 20 bar.

1.1 JUSTIFICATIVA

Segundo o Plano Decenal de Expansão de Energia 2020, realizado em 2011 pelo Ministério de Minas e Energia e Empresa de Pesquisa Energética, nos próximos dez anos a demanda total de energia no Brasil deverá crescer mais de 60%.

O Brasil, nos próximos 10 anos, terá uma expansão da produção de petróleo devido ao pré-sal. O país aumentará sua produção, que passará dos 2,1 milhões de barris diários em 2010, para 6,1 milhões de barris por dia em 2020. Este aumento se dará não apenas pelos investimentos da Petrobras, mas também pelas outras empresas que hoje detêm participação nos blocos do pré-sal (PLANO DECENAL DE EXPANSÃO DE ENERGIA 2020, 2011).

Além de produtor relevante, o Brasil terá grande participação no cenário internacional de petróleo. Estima-se que a maior parte da produção brasileira será destinada ao mercado externo, possibilitando ao país, por um lado, obter bônus da grande renda oriunda da exportação de petróleo e, por outro, evitar o ônus interno do aumento de emissões de gases poluentes decorrente do consumo de seus derivados.

Segundo o International Energy Outlook (IEO), realizado em 2011, o consumo mundial de energia aumentará em 53%, de 12,7 milhões de Mtep em 2008 para 19,4 milhões de Mtep em 2035. De acordo com esse novo cenário energético, surgem novas buscas para o aumento da produção de energia utilizando outras fontes, tais como biomassa e carvão mineral, utilizando, assim, processos mais eficientes e com redução do impacto ambiental.

Segundo Roadmap tecnológico para produção, uso limpo e eficiente do carvão mineral nacional: 2012 a 2035 realizados pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos em 2012, o maior uso do carvão mineral nacional, de forma limpa e eficiente, pode ser dividido em três aplicações principais: carboquímica, siderurgia e geração termelétrica. Entende-se que, em curto prazo, a geração termelétrica pode promover um aumento substancial da utilização do carvão mineral, de forma limpa e eficiente. Em médio prazo, a carboquímica apresenta-se como uma solução inovadora, rentável e ambientalmente sustentável para o uso do carvão mineral nacional. Na siderurgia, o uso do carvão mineral será complementar ao carvão importado e é associado ao uso do carvão em geração termelétrica.

As seguintes tecnologias são identificadas como prioritárias de investimentos em PD&I no presente, para que o país possa alcançar resultados concretos em 2022 e 2035, tem-se entre as principais

tecnologias prioritárias para carboquímica a gaseificação em grande escala e a gaseificação *in situ* em grande escala.

Neste contexto, a gaseificação de carvão é uma tecnologia de muito interesse, devido também à sua maior eficiência e ao tipo de gás produzido. Atualmente, o gás proveniente da gaseificação de carvão mineral é aplicado como gás de síntese na indústria química para a produção de amônia, metanol, gás natural sintético, combustíveis líquidos e também em processos siderúrgicos de redução direta.

1.2 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese apresenta-se dividida em cinco capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma introdução ao tema abordado, sua estrutura e seus objetivos. O segundo capítulo aborda uma breve revisão bibliográfica sobre carvões minerais e o processo de gaseificação. O terceiro capítulo reporta o procedimento experimental desenvolvido no trabalho. No quarto capítulo estão apresentados os resultados, juntamente com a sua discussão. O quinto e sexto capítulos apresentam as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros, respectivamente.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é avaliar a cinética de gaseificação de carvões nacionais por meio das reações com vapor d'água levando em consideração a caracterização das amostras de carvões minerais e dos respectivos *chars*.

1.3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. avaliar o efeito da temperatura sobre a taxa de reação de gaseificação com vapor d'água;
2. avaliar modelos cinéticos que melhor descrevem as reações de gaseificação com vapor d'água e determinar os parâmetros cinéticos, energia de ativação e fator pré-exponencial;
3. avaliar o efeito da pressão total do sistema sobre a taxa de reação de gaseificação com vapor d'água;

4. avaliar a distribuição dos produtos das reações;
5. avaliar o efeito da pressão parcial de vapor d'água sobre a taxa de reação de gaseificação com vapor d'água;
6. avaliar o efeito do hidrogênio sobre a taxa de reação de gaseificação com vapor d'água e mecanismo da reação.

2.FUNDAMENTAÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARVÃO MINERAL

2.1.1 A origem do carvão

O carvão mineral é um combustível fóssil sólido formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados em bacias sedimentares. Por ação de pressão e temperatura em ambiente sem contato com o ar, em decorrência de soterramento e atividade orogênica, os restos vegetais ao longo do tempo geológico se solidificam, perdem oxigênio e hidrogênio e se enriquecem em carbono, em um processo denominado carbonificação. Quanto maior a pressão e a temperatura a que a camada de matéria vegetal for submetida, e quanto mais tempo durar o processo, mais alto será o grau de carbonificação atingido, denominado *rank*(BORBA, 2001).

A estrutura molecular do carvão é uma função da composição química, dos grupos funcionais presentes e do seu arranjo. A estrutura tridimensional molecular de carvão foi deduzida a partir de várias investigações. Como resultado destes estudos, é geralmente aceito que o carvão é composto de unidades aromáticas principais dispostas em uma estrutura tridimensional de ligações cruzadas covalentes e de ligação com hidrogênio (WILLIAMS *et al.*, 2000).

Carvões minerais consistem, principalmente, de carbono, hidrogênio, oxigênio, pequenas quantidades de enxofre e nitrogênio sob a forma de anéis aromáticos policondensados e cinzas (WILLIAMS *et al.*, 2000). A formação do carvão mineral é indicada por quatro etapas distintas, das quais a turfa é a composição inicial, medida pelo reduzido teor de carbono, o linhito, o betuminoso e o antracito seguem em ordem crescente de acordo com o *rank*, respectivamente (CANO, 2009).

O carvão é uma mistura heterogênea de componentes orgânicos e inorgânicos. Com relação aos componentes orgânicos tem-se três grupos distintos, a vitrinita, a liptinita e a inertinita. A vitrinita é derivada da carbonificação do tecido da madeira, enquanto que a liptinita é derivada de resinas, esporos, cutículas e partes enceradas de vegetais e, por fim, a inertinita, tem mesma origem da vitrinita, porém sofreu oxidação antes da deposição. É a partir dos componentes orgânicos que o gás de síntese é gerado durante a gaseificação.

O carvão é, geralmente, encontrado combinado com matéria mineral e é a combinação do conteúdo mineral com o seu respectivo

rank que determina a sua adequação comercial, tal como um combustível, onde certos minerais podem atuar como catalisadores, outros como inibidores, dependendo da tecnologia de gaseificação e o tipo de mineral (WILLIAMS *et al.*, 2000; SUAREZ-RUIZ e CRELLING, 2009).

2.1.2 Reservas de carvões minerais

No Brasil, as reservas de carvão estimadas estão na ordem de 32 bilhões de toneladas, segundo o Anuário Mineral Brasileiro (2010).

As camadas de carvão de todas as jazidas brasileiras são parte integrante da formação Rio Bonito, situada na porção inferior do pacote de rochas sedimentares da Bacia do Paraná, de idade Permiana, ou seja, com cerca de 260 milhões de anos (GOMES *et al.*, 1998; CAVALCANTI, 2011). As reservas distribuem-se em oito grandes jazidas, sete das quais situam-se no Rio Grande do Sul e uma em Santa Catarina, além de várias outras de menor porte. Os jazimentos mais importantes denominam-se, de Sudoeste para Nordeste, Candiota, Capané, Irui, Leão-Butiá, Charqueadas, Morungava/Chico Lomã, Santa Terezinha e jazida Sul-Catarinense.

No Brasil, as reservas significativas são as da Bacia do Paraná, distribuídas nos Estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. As reservas de Rio do Peixe, no Paraná, no entanto, são muito pequenas, apenas cerca de 40 milhões de toneladas. Trata-se de lavra subterrânea e parte da reserva contém alto teor de urânio nas suas cinzas, sendo objeto de estudo por parte do governo quanto à forma de aproveitar este urânio (GARCIA, 2002).

Em Santa Catarina, a bacia carbonífera apresenta três camadas sobrepostas de carvão, a camada Barro Branco, Irapuá e Bonito, onde a camada Irapuá, intermediária às outras duas, tem uma reserva muito pequena. As camadas Barro Branco e Bonito apresentam proporções significativas de carvão metalúrgico e o carvão da camada Barro Branco foi, durante muitos anos, minerado principalmente para a produção deste tipo de carvão para as grandes siderúrgicas nacionais. Entretanto, hoje em dia, este carvão é pouco utilizado pelas siderúrgicas, pois estas empresas optam pelo uso exclusivo de carvões coqueificáveis importados, de menor teor de cinzas e preços mais baixos, além do uso crescente do carvão vegetal. Atualmente os carvões minerais produzidos no Brasil destinam-se em grande parte para gerar carvão energético (GARCIA, 2002).

No Rio Grande do Sul estão localizadas as maiores reservas nacionais de carvões sub-betuminosos, um total estimado de cerca de 20,9 bilhões de toneladas de carvões *in situ*, dos quais cerca de 568 milhões de toneladas são passíveis de mineração a céu aberto (GARCIA, 2002).

2.1.3 O carvão como fonte de energia

Com a suspensão da produção de carvão metalúrgico no estado de Santa Catarina, no início da década de 90, o maior consumidor passou a ser a termoelectricidade (GOMES *et al.*, 1998). Produz-se carvão do tipo 4.500 e 5.200, por beneficiamento próximo às minas, com rendimento de 30 a 35% sobre o ROM (*Runof Mine*).

Segundo Relatório Setorial 2008 apresentado pelo Centro de Documentação e Rede de Informação do Carvão (CEDRIC), as carboníferas da Região Sul do Estado de Santa Catarina produziram, em 2007, 2,6 milhões de toneladas de carvão mineral. Mais de 90% desta produção foi destinada para a geração de energia elétrica na Usina Termelétrica Jorge Lacerda, no município de Capivari de Baixo, no estado de Santa Catarina. Este é um dos setores mais importantes da economia regional, e a produção e beneficiamento do carvão são considerados base do desenvolvimento sócio-econômico.

Fundamental para a economia mundial, o carvão é empregado em escala mundial 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 fonte de energia, o carvão admite, a partir do linhito, toda gama possível de qualidade, sendo uma questão de adaptação dos equipamentos ao carvão disponível (BORBA, 2001).

A utilidade do carvão mineral pode ser vinculada às suas propriedades, como o alto poder calorífico por unidade de massa, já que o calor resultante da sua queima aquece caldeiras, que geram vapor, o qual movimenta turbinas e gera energia elétrica. O gás produzido pelo carvão pode resultar em fertilizantes, amônia, combustíveis líquidos, lubrificantes, combustível de aviação, diesel, metanol, utilizado como gás redutor para processos siderúrgicos, entre outros (CANO, 2009).

O maior mercado para o carvão é a Ásia, que atualmente responde por mais de 65% do consumo global de carvão, sendo a China responsável por uma proporção significativa. Muitos países não são autosuficientes em termos de energia, portanto, é indispensável a importação de energia para satisfazer as suas necessidades. Japão, China

e Coréia do Sul, por exemplo, importam quantidades significativas de carvão vapor e carvão coqueificável(WORLD COAL ASSOCIATION, 2011).

2.2 GASEIFICAÇÃO

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 (*CoaltoLiquid*), por meio da síntese de Fischer-Tropsch, bem como uma variedade de produtos de valor agregado. O processo de Fischer-Tropsch será detalhado no item 2.2.4. Seu uso em muitos países 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 de gaseificação. 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.

Esta tecnologia tem sido utilizada em escala comercial há mais de 75 anos pela indústria química, indústria de refino e fertilizantes, e por mais de 35 anos pela indústria de geração de energia elétrica (GASIFICATION TECHNOLOGIES COUNCIL, 2011).

A gaseificação tem como vantagem a aplicabilidade a uma variedade de matérias-primas, pois converte materiais de baixo valor em produtos de alto valor. Praticamente qualquer substância carbonácea pode ser gaseificada, como por exemplo, combustíveis fósseis (carvão, petróleo ou gás natural), biomassa, resíduos sólidos urbanos e outros materiais que são normalmente queimados.

Além da flexibilidade de matéria-prima e de produto, a gaseificação baseia-se em sistemas que oferecem significativas vantagens ambientais em relação às tecnologias concorrentes, especialmente na produção de energia a partir de carvão, contribuindo também para a redução da dependência com o petróleo e o gás natural.

2.2.1 Breve histórico sobre a gaseificação

A história da gaseificação pode ser dividida em quatro períodos, conforme descrito (BASU, 2010):

1850-1940: durante esta fase inicial, o gás gerado a partir da gaseificação de carvão foi utilizado, principalmente, para a iluminação

de casas e ruas e para o aquecimento. A invenção da lâmpada elétrica por volta de 1900 reduziu a necessidade de gás para a iluminação, mas a sua utilização para aquecimento continuou. Todas as principais tecnologias comerciais de gaseificação (Winkler, Lurgi e Koppers-Totzek) surgiram neste período.

1940-1975: em sua segunda fase, a gaseificação entrou em campos de aplicação como combustíveis sintéticos. Com advento do gás natural na década de 1950, a gaseificação de carvão teve seu desenvolvimento prejudicado. Na Segunda Guerra Mundial diminuíram oferta de petróleo, isto forçou a Alemanha a sintetizar óleo, produtos químicos e combustíveis de aviação a partir de carvão.

1975-2000: na terceira fase da história da gaseificação, quando membros da Organização dos Países Árabes Exportadores de Petróleo proibiram as exportações de petróleo para os Estados Unidos e outros países ocidentais, que eram fortemente dependentes do petróleo do Oriente Médio. Este fato impulsionou o desenvolvimento de tecnologias alternativas, como a gaseificação, a fim de reduzir a dependência do petróleo importado. Além de fornecer gás para o aquecimento, a gaseificação encontrou grande sucesso comercial em produtos que tradicionalmente se originavam do petróleo. A queda posterior no preço do petróleo e o incentivo do governo para a gaseificação devido à necessidade de redução de impacto ambiental deu apoio ao desenvolvimento em larga escala de usinas de gaseificação integrada de ciclo combinado (IGCC).

Após 2000: a instabilidade política em alguns países produtores de petróleo impulsionou novamente a gaseificação. A busca da independência energética e do rápido aumento no preço do petróleo foram fatores que contribuíram para o desenvolvimento de usinas de gaseificação.

2.2.2 Estado da arte da gaseificação

Segundo documento denominado *Worldwide Gasification Database* (2010), conforme informações apresentadas na Tabela 2.1, tem-se um resumo da situação atual da gaseificação.

Das informações da Tabela 2.1 observamos que existem cerca de 144 plantas de gaseificação em operação e sua capacidade está projetada para crescer 70 % em 2015, com 80 % do crescimento ocorrido na Ásia (GASIFICATION TECHNOLOGIES COUNCIL, 2011).

Com relação a capacidade atual de gaseificação, ela cresceu para 70.817 MWth (megawatts térmicos) de produção de gás de síntese em

144 usinas operando com um total de 412 gaseificadores. Entre 2011 e 2016 está planejado a construção de 37 plantas com 76 gaseificadores.

Em relação à capacidade mundial de gaseificação e crescimento planejado, a maioria dessas plantas utilizará o carvão como matéria-prima. A capacidade adicional prevista de todas as novas usinas que entrarão em operação entre 2011 e 2016 é de 51.288 MWth, representando um aumento de mais de 72%. A capacidade mundial de produção de gás de síntese prevista para 2016 será de 112.106 MWth, operando com 192 plantas e 505 gaseificadores (WORLDWIDE GASIFICATION DATABASE, 2010).

Ainda, segundo *WorldwideGasificationDatabase2010*, a indústria de produção de gás de síntese aumentou 50% desde 2004. A Tabela 2.1 apresenta a distribuição das plantas de gaseificação em operação, construção e planejadas em termos mundiais.

Em relação à capacidade mundial de gaseificação em MWth e o crescimento planejado por região, a região Ásia/Austrália tem 37% da capacidade total de operação e a África/Oriente Médio está em segundo lugar, devido ao rápido crescimento no Catar. Dos 10.857 MWth de capacidade de produção contruídos em 2010, 65% foram na região da Ásia/Austrália, 18% na Europa e 17% na América do Norte. Com 63% do crescimento da capacidade total prevista, a América do Norte tem potencial para liderar o crescimento regional do mundo até 2016. Outros 34% serão provenientes da região da Ásia/Austrália, com a China liderando esse aumento.

Tabela 2.1. Distribuição das plantas de gaseificação em operação, construção e planejadas segundo as matérias-primas do processo de gaseificação em termos mundiais.

Matéria-prima		Operando 2010	Construídas 2010	Planejado 2011-2016	Total
Carvão	Capacidade de produção *	36.315	10.857	28.376	75.548
	Gaseificadores	201	17	58	276
	Plantas	53	11	29	93
Petróleo	Capacidade de produção *	17.938	-	-	17.938
	Gaseificadores	138	-	-	138
	Plantas	56	-	-	56
Gás Natural	Capacidade de produção *	15.281	-	-	15.281
	Gaseificadores	59	-	-	59
	Plantas	23	-	-	23
Coque de petróleo	Capacidade de produção *	911	-	12.027	12.938
	Gaseificadores	5	-	16	21
	Plantas	3	-	6	9
Biomassa/resíduos	Capacidade de produção *	373	-	29	402
	Gaseificadores	9	-	2	11
	Plantas	9	-	2	11
Capacidade total*		70.817	10.857	40.432	122.106
Total de gaseificadores		412	17	76	505
Total de plantas		144	11	37	192

* emMWth

FONTE: Worlwide Gasification Database (2010).

2.2.3 Processo de gaseificação

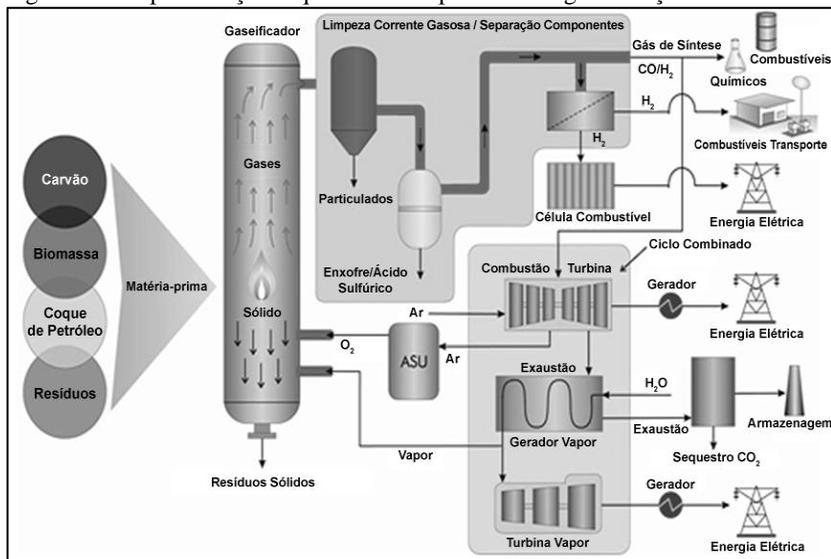
A gaseificação difere das tecnologias tradicionais de geração de energia. Neste processo o combustível é combinado com agentes gaseificantes (vapor d'água, vapor d'água/oxigênio, dióxido de carbono) em um reator, a uma temperatura e pressão definidas.

O produto básico da gaseificação, denominado gás de síntese, apresenta-se como uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, principalmente, além de dióxido de carbono, metano, traços de enxofre e outros hidrocarbonetos leves, e impurezas. Como produto da gaseificação ainda tem-se o alcatrão, no caso da gaseificação de carvões minerais não é muito significativo, embora quando biomassa é gaseificada este produto tem impacto significativo. A composição final

do gás dependerá, entre outros fatores, do combustível utilizado (matérias voláteis, carbono fixo, cinzas, enxofre, reatividade), do tipo de reator e das condições de operação, como temperatura, pressão e tempo de residência (GASIFICATION TECHNOLOGIES COUNCIL, 2011).

Um esquema representativo de um processo de gaseificação é mostrado na Figura 2.1.

Figura 2.1. Representação esquemática do processo de gaseificação.



FONTE: Adaptado de *Gasification Technologies Council* (2011).

Carvão, biomassa, coque de petróleo e outros resíduos, ou misturas desses, podem ser utilizados como fonte primária para alimentar o reator. Na sequência, o gás de síntese passa por um processo de limpeza, para remoção de particulados, enxofre e outras impurezas, formando o gás de síntese. Hidrogênio pode ser removido do gás de síntese para uso no transporte ou para alimentar células combustíveis. Com o gás de síntese, também é possível produzir combustíveis sintéticos ou energia elétrica, entre outras alternativas.

O processo de gaseificação ocorre em duas etapas: pirólise e gaseificação (HIGMAN E BURGT, 2008).

A primeira etapa é chamada pirólise ou desvolatilização. Constitui-se de uma série de reações de decomposição térmica, que conduzem uma transformação tanto da estrutura orgânica quanto da estrutura

inorgânica do carvão, formando o *char*. Esta etapa ocorre em temperaturas acima de 350°C, onde ocorre a quebra de ligações químicas mais fracas, liberando voláteis e produzindo o *char* que posteriormente será gaseificado.

Os parâmetros que influenciam a cinética e os mecanismos da pirólise de carvão são: tipo de carvão (origem e *rank*), tamanho de partícula, taxa de aquecimento, temperatura final, tempo de residência, tipo de atmosfera gasosa e pressão (JÜNTGEN, 1981).

O mecanismo de pirólise pode ser descrito esquematicamente em sete processos básicos:

1. destilação da fase móvel, ou seja, de compostos de baixa massa molecular inseridos na rede macromolecular do carvão;
2. reações de desidrogenação de estruturas hidroaromáticas e formação de hidrogênio;
3. divisão de ligações carbono-carbono e ligações carbono-hidrogênio em radicais;
4. desalquilação de aromáticos por átomos de hidrogênio (hidro-craqueamento);
5. saturação dos radicais primários;
6. combinação de radicais;
7. reações de condensação de aromáticos (6 e 7 resultam na formação de produtos com alta massa molecular e, por último, *char*).

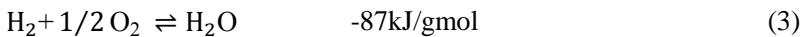
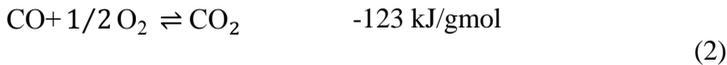
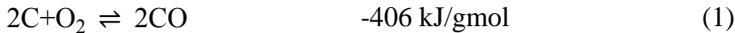
Dependendo da origem da matéria-prima, os produtos voláteis podem incluir H₂O, H₂, N₂, O₂, CO₂, CO, CH₄, H₂S, NH₃, C₂H₆ e níveis muito baixos de hidrocarbonetos insaturados, tais como olefinas, acetilenos e compostos aromáticos e alcatrões. No caso da pirólise de biomassa vegetal ocorre o oposto, os níveis de hidrocarbonetos insaturados são altos. *Char* é o sólido residual constituído por materiais orgânicos e inorgânicos. Após a pirólise, o *char* tem uma concentração mais elevada de carbono (REZAIYANe CHEREMISINOFF, 2005).

Em resumo, a pirólise é a decomposição química induzida em materiais orgânicos por calor na ausência de oxigênio. Processos de pirólise produzem uma variedade de derivados sólidos, líquidos e gasosos, dependendo das condições do processo e conteúdo de material orgânico na matéria-prima (REZAIYANe CHEREMISINOFF, 2005).

A segunda etapa é a gaseificação propriamente dita, onde o *char* resultante da pirólise reage com o agente gaseificante produzindo gás de síntese. A química da gaseificação do carvão é bastante complexa. Pode ser vista como consistindo de algumas reações que podem evoluir em diferentes graus, dependendo das condições de gaseificação (temperatura e pressão) e das matérias-primas utilizadas.

Durante o processo de gaseificação de carbono sólido, as principais reações químicas que ocorrem são aquelas que envolvem carbono, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, água (ou vapor) e metano. Essas reações são apresentadas a seguir (HIGMAN e BURGT, 2008).

Reações de oxidação:



Reação de Boudouard:



Reação gás-água:



Reação de hidrogenação:



As reações (1), (4), (5) e (6) descrevem as quatro formas em que um material carbonoso pode ser gaseificado. A reação (4) apresenta a produção de CO, onde carbono puro é gaseificado com CO₂. A reação (6) é a base de todos os processos de gaseificação de hidrogenação. A maioria dos processos de gaseificação com vapor d'água depende de um equilíbrio entre as reações (1) (oxidação parcial) e (5) (reação gás-água).

Estas reações apresentadas são reações heterogêneas. No processo de gaseificação tem-se também reações homogêneas, que ocorrem dos produtos das reações (4), (5) e (6). Entre as reações homogêneas estão:

Reação de *shift* gás-água:



Reação de metanização:



As reações de gaseificação apresentadas anteriormente são reversíveis (HIGMAN e BURGT, 2008). A direção da reação e a sua conversão são submetidas às restrições de equilíbrio termodinâmico e da cinética da reação. As reações de oxidação(1) a (3), essencialmente, se completam (para a direita). Há vantagem considerável em realizar a reação utilizando pressões elevadas, uma vez que o gás é pressurizado, economias significativas em energia de compressão e redução de custo do uso de equipamentos menores podem ser realizadas.

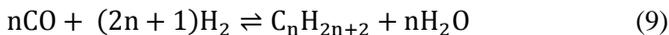
2.2.4 Processo Fischer-Tropsch

Uma planta de gaseificação também pode produzir substâncias químicas e combustíveis sintéticos a partir do processo de reação catalítica conhecida como Fischer-Tropsch (FT). Existe no Brasil uma planta piloto para o processamento de gás através da reação de Fischer-Tropsch nas dependências do Centro de Tecnologias do Gás (Natal-RN), uma das únicas no país.

O uso do processo FT possui várias vantagens, como por exemplo, a produção de uma mistura de hidrocarbonetos com variadas massas moleculares, a possibilidade de produção de diferentes frações líquidas, a partir de processos de craqueamento catalítico similares aos adotados em refinarias de petróleo e a produção de combustíveis de alta qualidade sem enxofre, nitrogênio e aromáticos, o chamado processo CTL.

As desvantagens são o alto custo e a baixa eficiência associada ao processamento de combustível líquido. A Sasol, estabelecida em 1950 com o objetivo principal de converter carvão de baixa qualidade em produtos do petróleo e derivados, opera atualmente os três maiores complexos (agora conhecido como *Sasol-LurgiDryBottonGasifier*) na África do Sul para gaseificação de carvão em produtos FT (VAN DYK, KEYSER e VAN ZYL, 2001). Basicamente o processo FT consiste na reação entre diferentes concentrações de CO e H₂ na presença de catalisadores produzindo hidrocarbonetos saturados e não saturados,

bem como subprodutos indesejados como aldeídos, cetonas, ácidos e ésteres. O processo basicamente é conduzido em temperaturas de 473 a 573 K e pressões de 1 a 6 atm (DALAI e DAVIS, 2008), segundo a reação:



2.2.5 Gaseificadores

Existe um grande número de tecnologias de gaseificação, as quais são detalhadas por Collot (2006) e Minchener (2005). Os diversos tipos de gaseificadores podem ser classificados em três categorias de configuração de acordo com a sua geometria de fluxo:

- Gaseificadores de leito fixo ou móvel: nos quais os gases fluem de forma relativamente lenta ascendentemente ou descendente através do leito de alimentação do material carbonoso. O fluxo pode ser do tipo co-corrente e/ou contracorrente.

- Gaseificadores de leito fluidizado: nos quais as partículas do material carbonoso são suspensas no fluxo de gás. As partículas alimentadas são misturadas às partículas que já estão em processo de gaseificação. Os gaseificadores de leito fluidizado são do tipo borbulhante e circulante. Para os gaseificadores de leito fluidizado circulante, a velocidade dos gases deve ser suficiente para promover o arraste das partículas sólidas e, com o auxílio de ciclones, a reinjeção, criando a recirculação do leito. Já para o leito fluidizado borbulhante, a velocidade dos gases é apenas necessária para a manutenção do regime de fluidização e ocorrência das reações, não ocorrendo o arraste mais intenso das partículas.

- Gaseificadores de fluxo de arraste: nos quais as partículas pulverizadas do material carbonoso e os gases mantêm um fluxo co-corrente em alta velocidade. Existem dois tipos de gaseificadores de fluxo de arraste: o de único estágio e o de estágio duplo. Estes são os gaseificadores mais comumente utilizados para a gaseificação de carvão.

Um resumo das tecnologias de gaseificação existentes, segundo Minchener (2005), é apresentado na Tabela 2.2. A International Energy Agency e o Bioenergygroup apresentam um novo review sobre os gaseificadores, principalmente com relação à gaseificadores utilizando biomassa.

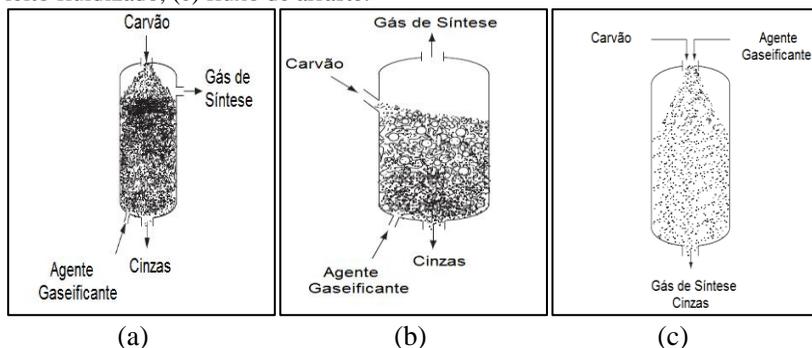
Tabela 2.2. Resumo das tecnologias de gaseificação.

Características	Leito móvel	Leito fluidizado	Fluxo de arraste
Tamanho do combustível	5-50 mm	0,5-5 mm	< 1 mm
Tempo de residência	15-30 min	5-50 s	1-10 s
Temperatura do gás na saída	400-500 °C	700-900 °C	900-1400 °C
Exemplos comerciais	Lurgidry-ash (non slagging), BGL (slagging)	IGTU Gas, HT Winkler, KRW	GE (Texaco), Shell, Prenflo, E-Gas, Noell, Siemens

FONTE: Minchener (2005).

A Figura 2.2 mostra uma representação esquemática dos gaseificadores.

Figura 2.2. Representação esquemática dos gaseificadores: (a) leito móvel, (b) leito fluidizado, (c) fluxo de arraste.



FONTE: Adaptado de Higman e Burt (2008).

Outros tipos de gaseificadores têm sido desenvolvidos baseados em fornos rotativos ou banhos fundidos, mas nenhum gaseificador deste tipo está em fase de comercialização. A gaseificação também pode ser realizada *in situ* em depósitos de carvão (também conhecida como gaseificação subterrânea).

A escolha da tecnologia de gaseificação é difícil, uma vez que depende de diversos fatores como (VAMVUKA, 1999):

- disponibilidade da matéria-prima, tipo e custo;
- local de uso do gaseificador e interações;
- taxa de produção de energia;
- exigências de flexibilidade;
- poder calorífico do gás;

- pureza permitida para o gás (S, CO₂, etc.) e limpeza (alcatrão, fuligem, cinzas) para o cumprimento dos regulamentos internacionais, requisitos de instalação e posterior utilização dos produtos gasosos.

A eficiência dos processos de conversão depende 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 moderadas dos gaseificadores, melhorando a eficiência global. A reatividade do *char* na gaseificação é a principal determinante do projeto e tamanho do gaseificador.

2.3 CINÉTICA DAS REAÇÕES DE GASEIFICAÇÃO DO *CHAR* COM VAPOR D'ÁGUA

2.3.1 Reatividade do *char* na gaseificação

A reatividade intrínseca do *char* (ou taxa de reação intrínseca) é definida pelos dados cinéticos medidos em condições onde apenas a etapa química controla a taxa de conversão. Esses dados refletem a natureza inerente do carbono e alguma influência da matéria mineral e outras impurezas. Estudos de reatividade do *char*, importante para a análise cinética, baseiam-se, principalmente, em medidas termogravimétricas.

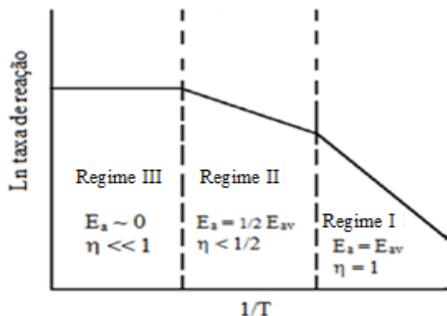
A reatividade do *char* depende de três características principais da amostra: estrutura física e química, componentes inorgânicos e porosidade (MANI, MAHINPEY e MURUGAN, 2011; OLLERO *et al.*, 2003).

2.3.2 Regime das reações gás-sólido

Para se gaseificar uma partícula porosa deve ocorrer: o transporte de reagentes para a partícula, o transporte dos reagentes através dos poros da partícula para os sítios de reação, a reação entre o gás e o sólido e, por último, a remoção dos produtos.

Qualquer uma destas etapas pode ter uma influência no controle sobre a taxa de reação devido às variações nas condições que prevalecem em um gaseificador. O regime da reação é determinado identificando a etapa limitante do processo. Na conversão de um sólido três regimes são identificados (LAURENDEAU, 1978), representando a mudança da velocidade da reação do *char*, conforme mostrado na Figura 2.3.

Figura 2.3. Taxa de reação em função da temperatura, diferentes regimes cinéticos.



E_a - Energia de ativação, E_{av} - Energia de ativação verdadeira, η - fator de efetividade.

FONTE: Adaptado de Laurendeau (1978).

O regime de reação é determinado de acordo com o processo que controla a reação. O regime de reação pode ser (ROBERTS, 2000):

Regime I - Reação química: ocorre em temperaturas relativamente baixas, onde a difusão de reagentes gasosos, tanto para a superfície externa às partículas como através da estrutura de poros da partícula, é mais rápida do que a taxa de reação química. Conseqüentemente, a reação química na superfície do *char* controla a taxa de reação. Em tais condições, a energia de ativação medida é a verdadeira energia de ativação da reação. Nas condições de Regime I as partículas serão consumidas a uma taxa determinada pela taxa intrínseca.

Regime II - Difusão interna nos poros: à medida que a temperatura da partícula aumenta, existe um aumento da taxa de reação correspondente até que a reação torna-se limitada pela difusão dos reagentes através dos poros dentro da partícula. Sob estas condições, a partícula está reagindo no Regime II. Neste regime a energia de ativação medida corresponde à metade da energia de ativação verdadeira (LAURENDEAU, 1978).

Regime III - Transferência de massa externa: como a temperatura da partícula e, conseqüentemente, a velocidade de reação aumentam ainda mais, os aumentos da taxa de reação ocorrem até que a concentração de reagente na superfície da partícula se aproxima de zero. Isto é conhecido como Regime III, ou gaseificação controlada pela transferência de massa para a superfície externa da partícula controla a taxa de reação. Como resultado, a velocidade da reação tem pouca dependência com a

temperatura (ou seja, a energia de ativação observada é próxima de zero). Observados em temperaturas superiores a 1300 °C (LAURENDEAU, 1978; WALKER, RUSINKO e AUSTIN, 1959). A taxa de reação nestas condições depende apenas do tamanho da partícula e da temperatura. Neste regime, os níveis de conversão obtidos em um conjunto de condições serão independentes das propriedades do *char*.

2.3.3 Fatores que influenciam a reatividade

Além do efeito da temperatura de reação sobre a taxa de reação do *char*, a natureza heterogênea do carvão implica que existem outros fatores que também afetam a taxa de reação. Estes incluem (OLLERO *et al.*, 2003):

- *rank* e morfologia do carvão;
- condições de pirólise (temperatura, pressão, taxa de aquecimento e tempo de residência);
- catálise por matéria mineral contida no *char*;
- estrutura física do *char*, como por exemplo, área superficial, estrutura do poro, estrutura cristalina e arranjos e tamanho de partícula.

2.3.3.1 Características do *char*

Antes de compreender a cinética de gaseificação do *char* e os fatores que afetam a cinética, é importante compreender a natureza do carvão que originou este *char*, características como composição química, estrutura de poro, área superficial, entre outras.

As propriedades particulares de um carvão produzem efeitos sobre as características de reatividade do *char*. É geralmente observado que a taxa de reação é menor para o *char* produzido a partir de carvão de alto *rank* (ROBERTS, 2000).

Em geral, o *char* é um sólido poroso consistindo, principalmente, de carbono e matéria mineral, com pequenas quantidades de nitrogênio, enxofre, hidrogênio e oxigênio em sua matriz (LAURENDEAU, 1978).

As quantidades de nitrogênio, enxofre, hidrogênio e oxigênio no *char* são menores do que no carvão que lhe deu origem, devido à remoção destes durante o processo de pirólise. As percentagens de carbono no *char* é usualmente maior que o carvão, resultado do

tratamento térmico da amostra durante a pirólise, na realidade um resultado do princípio de conservação de massa.

As altas temperaturas durante a pirólise reduzem a natureza microporosa dos poros causando o fechamento das estruturas mais finas. A matéria volátil liberada pode também influenciar a porosidade do *char*, e a liberação de material volátil através da partícula pode formar poros maiores. Dependendo das condições de pirólise, os poros do *char* variam seu tamanho de nanômetros a milímetros (ROBERTS, 2000).

2.3.3.2 Condições de pirólise

Processos de pirólise podem ser divididos em dois grupos: a baixa temperatura e a alta temperatura. Os produtos dos processos de pirólise diferem pelo controle de temperatura e taxa de aquecimento do material.

Efeito da temperatura: a temperatura afeta significativamente o rendimento do produto de pirólise e sua composição. Altas temperaturas promovem a produção de gás, enquanto temperaturas mais baixas promovem a formação do *char* e alcatrão. Dados da literatura indicam que a produção de gás e o teor de hidrogênio do produto gasoso aumentam com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura também reduz o rendimento *char* e teor de voláteis (ELLIOTT, 1981).

Efeito da taxa de aquecimento: taxas de aquecimento altas fornecem maior rendimento de voláteis do que processos com taxas de aquecimento baixas, bem como uma maior reatividade do *char*. Em experimentos com taxa de aquecimento baixa, a remoção lenta dos voláteis permite reações secundárias entre as partículas de carvão e os voláteis. A remoção rápida dos voláteis evita que as reações secundárias ocorram, o que resulta em um menor rendimento do *char*, isto é, maior rendimento de volátil. O *char* também é menos denso, mais poroso e mais reativo do que o *char* proveniente de aquecimento lento, pois possui mais sítios ativos (REZAIYAN e CHEREMISINOFF, 2005).

2.3.4 Modelos cinéticos para as reações de gaseificação com *char*

Na faixa de temperatura em que a reação química é a etapa determinante da taxa de reação, a conversão do carbono depende da concentração de centros ativos na superfície do *char*, da pressão total, da pressão parcial do agente gaseificante, dos produtos gasosos e da

temperatura. As baixas pressões parciais dos produtos da reação, bem como as pressões parciais constantes dos reagentes, a taxa de reação pode ser descrita pela Equação (2.1) (JÜNTGEN, 1983; JÜNTGEN e VAN HEEK, 1985).

$$r = -\left(\frac{dm}{dt}\right) = k \cdot m^n \quad , \quad (2.1)$$

onde k é a constante da taxa da reação de gaseificação (min^{-1}), m é a massa de carbono no tempo t (mg), n é a ordem de reação referente ao carbono e r é a taxa de reação (min^{-1}).

A dependência da taxa de reação com a temperatura é descrita pela equação de Arrhenius, segundo a Equação (2.2).

$$k = k_0 e^{-E_a/R_g T} \quad , \quad (2.2)$$

onde k_0 e E_a representam o fator pré-exponencial e a energia de ativação, respectivamente. R_g é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e T a temperatura em K.

Utilizando-se a definição de conversão do carbono conforme Equação (2.3): expressa-se a taxa de reação em função do grau de conversão, Equação (2.4).

$$X = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad , \quad (2.3)$$

onde m_0 é a massa de carbono no início da reação quando t é zero e m é a massa de carbono no tempo t .

$$r = \left(\frac{1}{(1-X)^n}\right) \cdot \left(\frac{dX}{dt}\right) = -\left(\frac{1}{m^n \cdot m_0^{1-n}}\right) \cdot \left(\frac{dm}{dt}\right) \quad (2.4)$$

Uma expressão cinética geral para a taxa de reação global das reações de gaseificação pode ser escrita de acordo com a Equação (2.5) (LU e DO, 1994; FERMOSE *et al.*, 2008):

$$\frac{dX}{dt} = k(T)f(X) \quad , \quad (2.5)$$

onde k é a constante da taxa da reação de gaseificação, a qual inclui o efeito da temperatura (T), e o termo $f(X)$, o qual descreve as mudanças nas propriedades físicas e química do *char*, tal como a reação de gaseificação ocorre.

Estão descritos a seguir dois modelos cinéticos teóricos mais aplicados a fim de descrever a reatividade dos *chars*: o modelo homogêneo e o modelo do núcleo não reagido. Estes modelos oferecem diferentes formulações para o termo $f(X)$.

Modelo Homogêneo: este modelo foi proposto por Wen (1968) e reduz a reação heterogênea de gaseificação do *char*, reação gás-sólido, para uma reação homogênea. Assim, assume-se que a ordem da reação é igual a unidade, $n=1$, e que o gás está reagindo com o *char* em todos os possíveis locais, tanto dentro como fora da superfície da partícula, ou seja, as partículas do *char* reagem uniformemente (MOLINA e MONDRAGÓN, 1998).

A taxa de reação global é expressa pela Equação (2.6) (FERMOSO *et al.*, 2008; YOON *et al.*, 2007).

$$\frac{dX}{dt} = k_{MH}(1 - X) \quad (2.6)$$

Integrando a Equação (2.6), obtém-se a Equação (2.7):

$$-\ln(1 - X) = k_{MH} \cdot t \quad , \quad (2.7)$$

onde k_{MH} é a constante da taxa de reação segundo o modelo homogêneo, X é a conversão e t o tempo de reação.

Modelo do núcleo não reagido: este modelo foi proposto por Yagi e Kunii (1955) e afirma que as partículas de *char* que reagem são grãos esféricos. Inicialmente, a reação ocorre na superfície externa de partículas de *char*. Posteriormente, a zona de reação antige o interior do sólido, convertendo o material em sólido inerte, denominado como cinza, sobre o núcleo não reagido. Em outras palavras, a reação segue movendo-se gradualmente para dentro do sólido, deixando uma camada de cinzas para trás. Em conversões intermediárias do sólido, ocorre essencialmente um encolhimento do sólido não reagido, cujo raio diminui com o avanço da reação. O modelo assume também que a ordem da reação é igual a $2/3$. Quando a reação química é a etapa controladora da reação, a conversão de carbono com o tempo é descrita

pela Equação (2.8) (FERMOSO et al., 2008; YOON et al., 2007; WU et al., 2006):

$$\frac{dX}{dt} = k_{MNNR}(1 - X)^{2/3} \quad (2.8)$$

Integrando a Equação (2.8), obtém-se a Equação (2.9):

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{k_{MNNR}}{3} \cdot t \quad , \quad (2.9)$$

onde k_{MNNR} é a constante da taxa de reação segundo o modelo do núcleo não reagido, X é a conversão e t o tempo de reação.

A Tabela 2.3 apresenta uma breve revisão sobre os modelos teóricos utilizados na literatura. Da tabela observa-se que os modelos teóricos mais utilizados para descrever as reações de gaseificação de carvões minerais são o modelo homogêneo e o modelo do núcleo não reagido. Esses modelos também são utilizados para prever reações de gaseificação com biomassa e coque de petróleo. Dos estudos apresentados na Tabela 2.3 observa-se que os modelos em questão são utilizados tanto para vapor d'água como agente gaseificante quando para dióxido de carbono e oxigênio, ou mistura destes gases.

Além dos dois modelos teóricos citados, ainda existe como modelo teórico o modelo de poros aleatórios desenvolvido por Bhatia e Perlmutter (1980). Além dos modelos teóricos mais utilizados, outros modelos empíricos e semiempíricos podem ser utilizados, são exemplos:

- modelo homogêneo modificado (KASAOKA; SAKATA; TONG, 1985);
- modelo do poro randômico modificado (ZHANG et al. 2008);
- modelo de Johnson (GOYAL; ZABRANSKY; REHMAT, 1989);
- modelo de Dutta e Wen (DUTTA; WEN; BELT, 1977);
- modelo de Adshiri e Furusawa (ADSCHIRI et al. 1986).

Tabela 2.3. Modelos cinéticos teóricos mais utilizados na literatura.

Modelo	Tipode amostras	Reator	Agente gaseificante	T (°C)	Referências
Núcleo não reagido	Carvões sub-betuminosos	Termobalança	H ₂ O	800-1000	SCHMAL, MONTEIROe CASTELAN(1982)
Modelo de reação na superfície	Carvão betuminoso	Reator de leito fixo	H ₂ O	900-1050	JOSÉ (1989)
Modelo de reação na superfície	Carvão sub-betuminoso	PTGA	H ₂ O	Até 1100 °C	MÜHLEN; VAN HEEK; JÜNTGEN (1985)
Homogêneo e núcleo não reagido	Carvões	-	H ₂ O/CO ₂	-	MOLINA e MONDRAGRÓN (1998)
Homogêneo e núcleo não reagido	Carvões betuminosos	-	H ₂ O/CO ₂	700-900	YE, AGNEW e ZHANG (1998)
Homogêneo e núcleo não reagido	Carvão betuminoso	Reator de leito fixo	H ₂ O	900-1200	WU <i>et al.</i> (2006)
Núcleo não reagido	Antracito	TGA	O ₂ /CO ₂		YOON <i>et al.</i> (2007)
Núcleo não reagido	Coque de petróleo	TGA	CO ₂	975-1050	ZOU (2007)
Homogêneo e núcleo não reagido	Carvões, biomassa e coque de petróleo	Termobalança	H ₂ O	725-1050	FERMOSO <i>et al.</i> (2008)
Homogêneo e núcleo não reagido	Biomassa	PTGA	CO ₂	750-900	FERMOSO <i>et al.</i> (2009)
Núcleo não reagido	Carvões betuminosos	-	-	900-1400	WU, WU e GAO (2009)
Homogêneo e núcleo não reagido	Carvão betuminoso e biomassa	Termobalança	H ₂ O	737-1077	FERMOSO <i>et al.</i> (2010)

2.3.5 Mecanismos para as reações *char*-vapor d'água

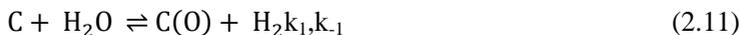
A compreensão dos mecanismos de gaseificação é importante para o projeto e simulação dos gaseificadores. Segundo Huang et al. (2010), em gaseificadores comerciais a gaseificação ocorre em uma atmosfera abundante em gás de síntese (principalmente CO e H₂). Por este motivo, é importante avaliar o efeito dos gases produzidos ao longo das reações. Huang *et al.* (2010) e Lussier, Zhang e Miller (1998), em suas pesquisas, verificaram que a presença de CO e H₂ inibe a taxa de reação, de modo que uma maior temperatura operacional e maior tempo de residência são necessários para atingir a mesma conversão em um gaseificador.

A gaseificação de carvão com vapor d'água tem como produtos o monóxido de carbono e o hidrogênio, conforme a Equação (2.10):



Três possíveis mecanismos para a inibição da reação com o hidrogênio nas reações de gaseificação com vapor d'água são descritos (HÜTTINGER e MERDES1992; LUSSIER, ZHANG e MILLER 1998):

- Troca reversa de oxigênio:



- Adsorção “associativa” ou fraca de hidrogênio:



- Adsorção dissociativa de hidrogênio:



Estes mecanismos levam à equação da velocidade descrita por Langmuir-Hinshelwood, a qual descreve a dependência com a pressão parcial de H₂O e inclui o efeito da inibição pelo hidrogênio, conforme descrito pela Equação (2.15):

$$r = \frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + \frac{k_1}{k_2} P_{H_2O} + f(P_{H_2})} \quad , \quad (2.15)$$

onde P_{H_2O} e P_{H_2} são as pressões parciais para H_2O e H_2 , respectivamente, e k_1 , k_2 são as constantes da reação, as quais estão caracterizadas pelas reações elementares correspondentes. O fator f depende do modelo de inibição por H_2 considerado.

Se for o modelo:

$$\text{Troca reversa de oxigênio: } f = k_{-1}/k_2 (P_{H_2})$$

$$\text{Adsorção "associativa" de hidrogênio: } f = k_3/k_{-3} (P_{H_2})$$

$$\text{Adsorção dissociativa de hidrogênio: } f = k_4/k_{-4} (P_{H_2})^{0,5}$$

É comum reduzir a equação (2.15) para a expressão descrita pela Equação (2.16) (MÜHLEN, VAN HEEK e JÜNTGEN, 1985):

$$r = \frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + K_2 P_{H_2O} + K_3 P_{H_2}} \quad , \quad (2.16)$$

onde K_2 e K_3 representam a razão entre as constantes de velocidade.

2.4 SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com base na revisão da literatura verificou-se que há poucos estudos realizados sobre acinética de gaseificação de carvões minerais nacionais com vapor d'água, principalmente estudos a alta pressão, importante para o projeto e otimização dos reatores de gaseificação.

Há vários trabalhos publicados sobre as propriedades físico-químicas e petrográficas de carvões minerais brasileiros, mas poucos são aqueles que relacionam, de forma específica, essas propriedades e o comportamento desses carvões durante os processos de gaseificação.

Desta forma, este trabalho visa contribuir para a escolha do processo de gaseificação mais adequado para os carvões minerais brasileiros.

3.MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS

Neste trabalho foram avaliadas diferentes amostras de carvões minerais nacionais. A área em estudo delimitada encontra-se inserida na Bacia do Paraná, região esta que abrange a jazida Sul-Catarinense no Estado de Santa Catarina e a jazida Leão-Butiá, no Estado do Rio Grande do Sul. A nomenclatura adotada para representar as diferentes amostras está apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Nomenclatura adotada para as amostras.

Amostra	Nomenclatura	Classificação	Tipo
Barro Branco	CMSC-01	Betuminoso	Energético ¹
Barro Branco	CMSC-02	Betuminoso	Energético ²
Bonito	CMSC-04	Betuminoso	Energético ¹
Leão II	CMRS-01	Sub-betuminoso	ROM
Butiá	CMRS-02	Sub-betuminoso	Energético ²

¹Carvão beneficiado energético tipo 4500; ² Carvão beneficiado energético tipo5200.

As amostras de carvões minerais foram doadas pelas empresas mineradoras de carvão, conforme citado na Tabela 3.2. Foram selecionadas duas amostras da camada Barro Branco do estado de Santa Catarina, uma amostra da camada Bonito do estado de Santa Catarina, e duas amostras do estado do Rio Grande do Sul de diferentes minas, mina Leão II e mina Butiá Leste, ambas da jazida Leão-Butiá.

Primeiramente as amostras foram preparadas para as análises de caracterização e posterior estudo de gaseificação. Para a preparação, as amostras foram moídas, peneiradas e quarteadas. As amostras foram moídas utilizando moinho de bolas e peneiradas em uma série de peneiras composta por três tamanhos de malha. O conjunto de peneiras utilizado foi montado da seguinte forma: a primeira peneira com abertura de malha de 1 mm, a segunda com abertura de 0,5 mm e a terceira com abertura de 0,1 mm. As amostras foram fracionadas em três faixas granulométricas, pois ainda neste momento não havia sido escolhida qual a faixa seria pirolisada, conforme segue descrito:

- 1 mm > Faixa granulométrica 1 > 0,5 mm
- 0,5 > Faixa granulométrica 2 > 0,1 mm
- Faixa granulométrica 3 < 0,1 mm

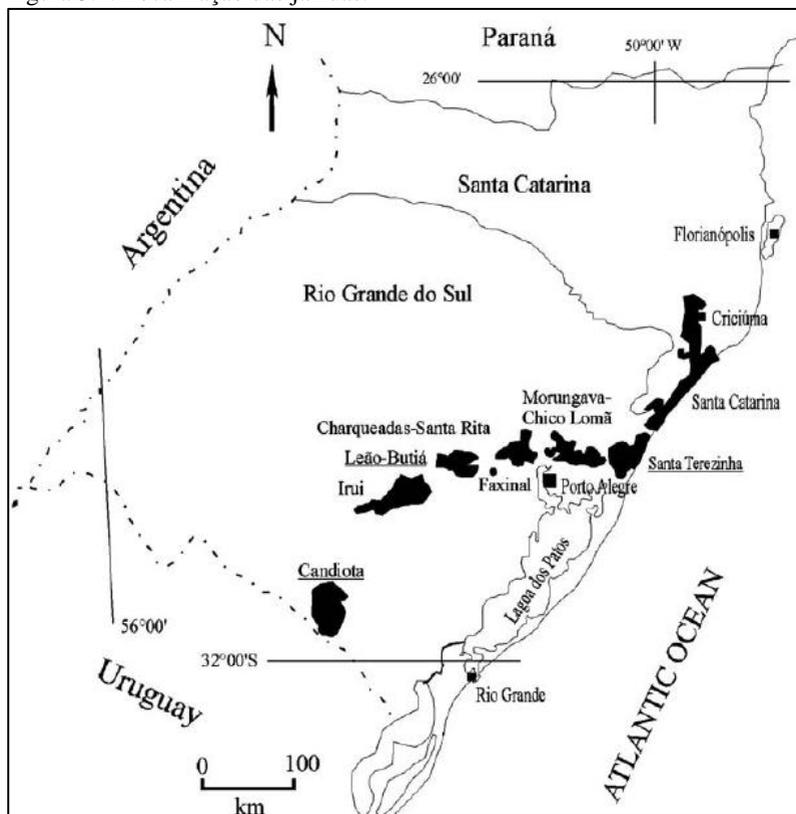
Após o quarteramento, as amostras foram armazenadas em atmosfera inerte. Para tanto, um fluxo contínuo de nitrogênio foi introduzido por um período de 5 min no recipiente contendo a amostra.

Uma identificação das amostras por região, incluindo dados de localização, reservas e empresa fornecedora está apresentada na Tabela 3.2 e a Figura 3.1 mostra a localização das jazidas.

Tabela 3.2. Identificação dos carvões minerais selecionados para estudo.*dados fornecidos pelas empresas mineradoras.

Amostra	CMSC-01 CMSC-02	CMSC-04	CMRS-01	CMRS-02
Jazida	Sul Catarinense	Sul Catarinense	Leão-Butiá	Leão-Butiá
Mina	UM II Verdinho	Fontanella	Leão II	Butiá Leste
Camada	Barro Branco	Bonito	CI	M2
Localização coordenadas	Forquilha (SC)	Treviso (SC)	São Vicente do Norte (RS)	Butiá (RS)
	49°27'30"W 28°47'32"S	49° 28'06"S 28°29'22" W	52°05'21"W 30° 05'37"S	51°55'56.7"W 30° 06' 29.3"S
Reserva (ton)	1,5 milhões	123 milhões	110 milhões	20 milhões
Vida útil* (anos)	~5 – 10	~ 100	~ 50	~20
Empresa Mineradora	Carbonífera Criciúma S.A.	Carbonífera Metropolitana	Carbonífera Criciúma S.A.	Copelmi Mineração Ltda

Figura 3.1. Localização das jazidas.



FONTE: Adaptado de Kalkreuth *et al.* 2006.

3.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E FÍSICO-QUÍMICA

Para avaliar o comportamento das amostras, as propriedades físico-químicas e estruturais foram determinadas através dos seguintes parâmetros: análise imediata, análise elementar, poder calorífico, composição petrográfica (macerais e reflectância da vitrinita), composição das cinzas, fusibilidade das cinzas, índice de inchamento livre, estrutura porosa, cloro, mineralogia, massa específica (real e aparente) e índice de moabilidade.

Uma breve descrição das análises, incluindo objetivos e normas, está apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Descrição das análises realizadas no estudo de caracterização das amostras de carvões minerais.

Análise	Objetivos	Normas/métodos	Local de realização
Análise imediata	Determinar a umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas.	ASTM E-1131-03	Lab. de Energia e Meio Ambiente/UFGS
Análise Elementar	Determinar os elementos C, H, N, S e O.	ASTM D-5373	Lab. de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo/UFRGS
Poder calorífico	Determinar a quantidade de calor despreendido pela combustão completa de um combustível.	ASTM D-2015	Lab. de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo/UFRGS
Cloro	Avaliar a formação de escória e corrosão nos processos de conversão térmica.	ASTM D-2361-02	Departamento de Química/UFSM
Estrutura porosa¹	Determinar a área superficial e o volume total de poros.	-	Lab. Eng. de processos/UFSM
Massa específica	Determinar a massa específica real e aparente.	Picnometria hélio e método hall	Instituto de Química/Unicamp
Análise petrográfica	Identificar os macerais (vitrinita, liptinita e inertinita) e determinar o <i>rank</i> através da reflectância da vitrinita.	ISO 7404/3-1984 ISO 7404/5-1984	Lab. de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo/UFRGS
Mineralogia¹	Determinar os minerais presentes na amostra.	-	Laboratório de Difractometria de Raio X/UFRGS
Composição das cinzas¹	Identificar os compostos inorgânicos presentes nas amostras.	-	Lab. de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo/UFRGS
Índice de moabilidade	Medir a “facilidade” com a qual um carvão pode ser.	ASTMD409/409M 09ae1	CIENTEC
Índice de inchamento livre	Medir o aumento do volume de carvão quando aquecido na ausência de ar e condições controladas.	ASTM D-720-83, ISO 335	Lab. de Siderurgia/UFRGS
Fusibilidade das cinzas²	Indicar o comportamento dos componentes inorgânicos do carvão.	DIN 51730 e ISO 540	Departamento de Química/UFSM

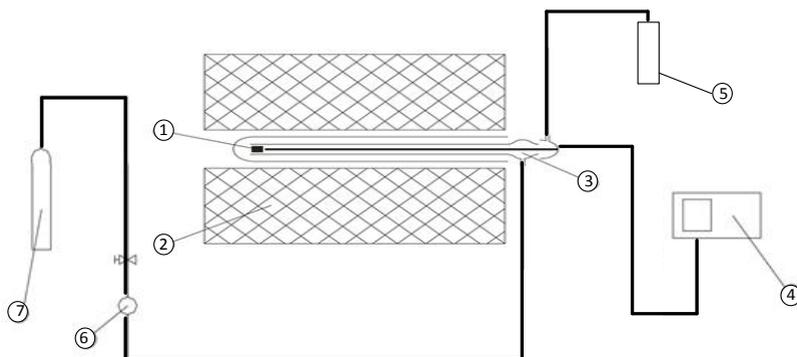
¹ Estas análises foram desenvolvidas seguindo método desenvolvidos pelos laboratórios onde foram realizadas. Para caracterização da estrutura porosa foi utilizado o equipamento ASAP 2020 (Micromeritics), a composição das cinzas foi realizada utilizando ICP-MS, e a mineralogia foi realizada utilizando difratômetro (Siemens 5000); ² Análise realizada em um microscópio Leitz 1600.

3.3EQUIPAMENTOS

Para a realização dos experimentos foram utilizados os equipamentos descritos nesta seção.

Forno de pirólise: a pirólise das amostras de carvões minerais foi realizada em uma unidade experimental esquematicamente mostrada na Figura 3.2. A unidade consiste de: um reator tubular de quartzo (25 mm de diâmetro externo e 500 mm de comprimento); um forno tubular de cerâmica MOD DI-600RP com uma potência de 2300 W; um termopar; um condensador para os vapores liberados; um rotâmetro para a medida da vazão de gás e um cilindro de gás N_2 de pureza analítica (99,996 v/v%). O forno tubular está disposto na posição horizontal. A máxima temperatura do forno é de 1150 °C. Para o ajuste da taxa de aquecimento foi usado um controlador de temperatura digital microprocessado com auto-sintonia PID. O forno tubular possui uma resistência elétrica de comprimento igual a 300 mm, na forma de espiral, em um tubo de cerâmica refratária (diâmetro interno de 33 mm e comprimento de 300 mm). A unidade opera à pressão atmosférica.

Figura 3.2. Esquema da unidade experimental utilizada para realizar a pirólise das amostras.



- (1) Amostra de carvão mineral; (2) Forno tubular de cerâmica; (3) Reator de quartzo; (4) Termopar/Multímetro; (5) Condensador; (6) Rotâmetro e (7) Cilindro N_2 .

Termobalança: para o estudo das reações de gaseificação das amostras de *char* provenientes dos carvões minerais nacionais foi utilizada uma termobalança de alta pressão Dyntherm-HP-ST da marca Rubotherm/Alemanha. Este analisador termogravimétrico permite operar em pressões de até 40 bar e temperaturas de até 1100 °C. O equipamento possui acoplado ao seu sistema um dosador de gases para CO₂, O₂, H₂, CO, Ar/N₂ e vapor d'água. A Figura 3.3 apresenta um esquema ilustrativo do equipamento e fotos do mesmo podem ser visualizadas nas Figuras 3.4 e 3.5.

A termobalança tem seu sistema controlado por um *software* denominado como *Messpro*, no qual são programadas as etapas das reações.

A termobalança é constituída por dois módulos: MSB (Balança de Suspensão Magnética) e o GDS (Sistema de Dosagem dos Gases). O sistema também possui dois banhos termostáticos (banho 1 - Julabo FL1701 e banho 2 - Julabo F25), condensador, controladores de temperatura (termoelementos do tipo K e tipo NiCr/Ni) evaporador, bomba HPLC (High Performance Liquid Chromatography) e bomba de vácuo. A balança de suspensão magnética possui uma unidade de medição (marca Sartorius AG – modelo BP211), a qual fornece uma resolução de medida de 0,01 mg. Com este sistema, a massa pode ser monitorada como uma função do tempo com alta sensibilidade. O cadinho (Al₂O₃), o qual contém a amostra, não é conectado diretamente à balança, mas sim ao acoplamento de força magnética, que consiste de um magneto permanente e de um eletromagneto conectado a balança. A Figura 3.4 (A) mostra o cadinho e suas dimensões. A Tabela 3.4 apresenta as principais características da termobalança.

A Figura 3.4 (B) apresenta o esquema da câmara de reação. O forno (feito de aço inox 316) é dividido em uma parte externa, onde a água trabalha como fluido refrigerante, seguida por um isolamento térmico (composto de cerâmica de alta porosidade) e uma área externa ao reator onde argônio flui para equilibrar a pressão interna do sistema. O elemento de aquecimento (carbeto de silício) também é posicionado ao redor do reator. O reator (Al₂O₃) possui altura de 460 mm e diâmetro interno de 28 mm. Quando o forno é fechado, o cadinho, o qual está pendurado em uma haste de platina, é posicionado a uma altura de aproximadamente 360 mm. O cadinho possui altura de 10 mm e diâmetro de 15 mm.

O sistema tem um protocolo de análise onde primeiramente é realizado um sistema de limpeza da câmara de reação (utilizando-se 100 mL_N·min⁻¹ de gás inerte), após a limpeza o sistema pode ser

pressurizado, onde ele é fechado e o gás inerte (argônio) pressuriza o reator ($100 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ de gás inerte), nesse procedimento também existe o argônio que passa pelo isolamento do reator, para equilibrar a pressão e não tensionar o reator (também utilizado $100 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ de gás inerte), o tempo para esta etapa é de 120 min. Após o sistema ser pressurizado, ocorre o aquecimento da câmara de reação, este pode se realizado até $50 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, neste procedimento utiliza-se $100 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ de gás inerte e o tempo para esta etapa é de 70 min. Após esta etapa de aquecimento inicia-se a reação, onde troca-se a atmosfera inerte por atmosfera oxidante. Neste procedimento, utiliza-se uma mistura argônio/vapor d'água, quando utilizada a mistura argônio/vapor d'água o argônio passa pelo evaporador, o qual está gerando vapor d'água a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, alimentado com água por meio de uma bomba de alta pressão (HPLC). O argônio transporta vapor gerado por uma tubulação aquecida a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, e a mistura vapor d'água/argônio é alimentada na parte superior do reator. Após o sistema entrar em regime, dá-se início à reação. Os produtos saem do reator pela parte inferior e, após a condensação do vapor d'água e despressurização dos gases, estes são conduzidos ao cromatógrafo para análise, juntamente com o gás de purga do sistema.

A quantidade de água necessária para gerar vapor na mistura argônio/vapor d'água é calculada com base na vazão molar de vapor necessária com considerando massa molar e volume molar e a correspondente vazão molar de água líquida para alimentar a bomba de alta pressão (HPLC).

Figura 3.3. Esquema ilustrativo do analisador termogravimétrico com dosagem de gás e vapor e sistema de controle de pressão - termobalançaDynerthm HP-ST (Rubotherm, 2012).

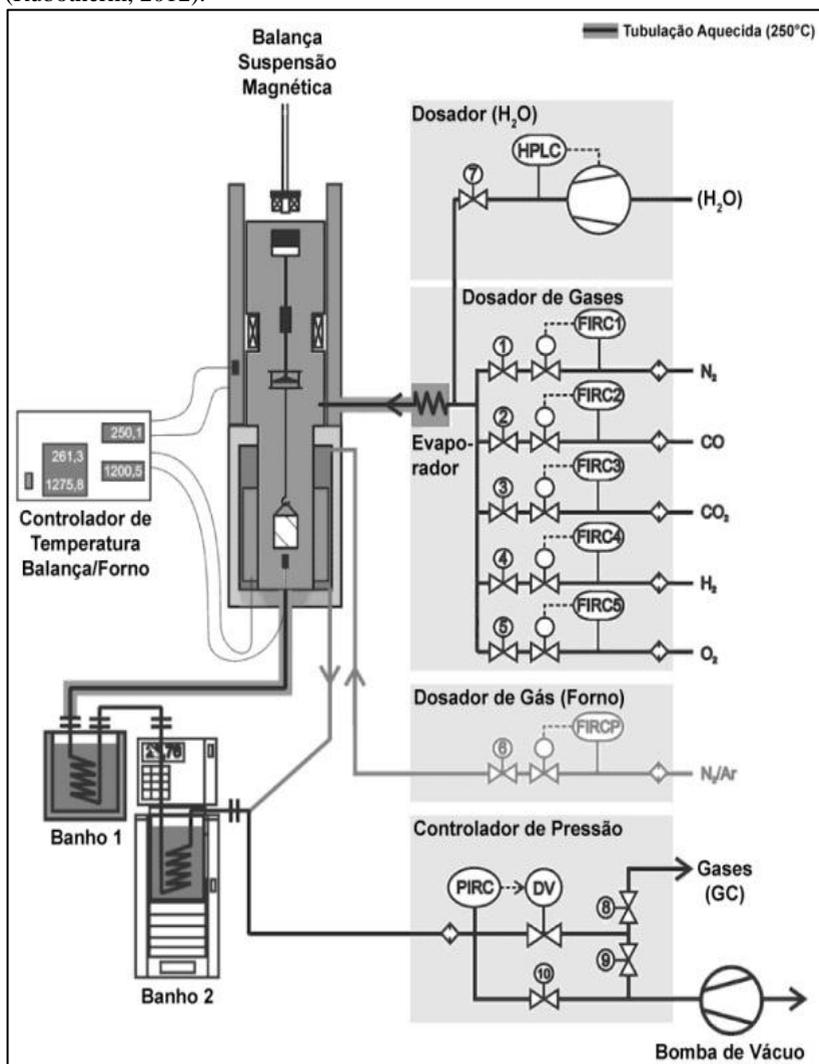


Figura 3.4. Célula de medição da balança (A) e estrutura de cerâmica para a proteção da amostra (B).

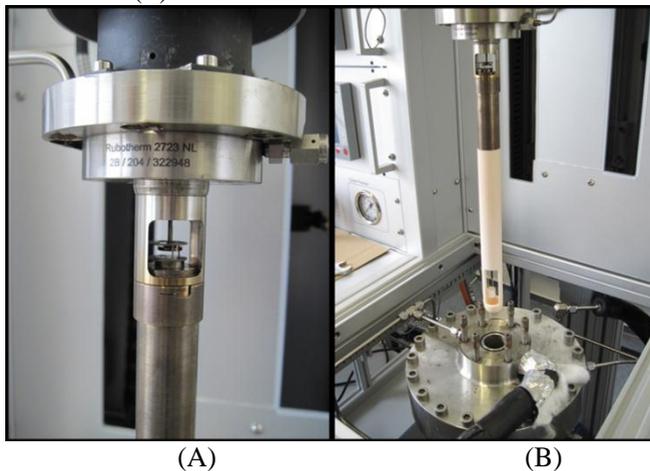


Figura 3.5. Termobalança de alta pressão *Dyntherm-HP-ST* da *Rubotherm*, no LEMA/EQA/UFSC.



Figura 3.6. Esquema ilustrativo da (A) do cadinho (escala em mm) e (B) câmara de reação e partes do sistema da termobalança Dyntherm HP-ST (Rubotherm, 2012).

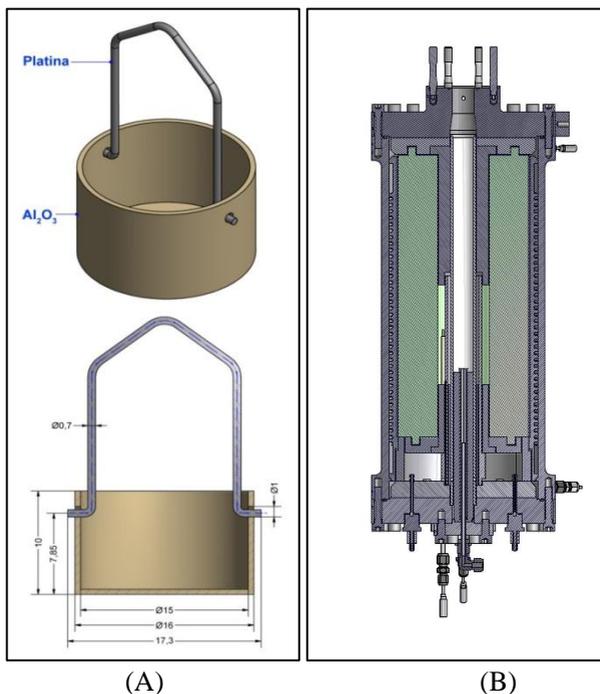


Tabela 3.4. Principais características da termobalança de alta pressão Dyntherm-HP-ST (Rubotherm).

Magnetic Suspension Balance – MSB	
Pressão	Até 40 bar
Temperatura	Até 1100 °C
Capacidade	0-20 g (incluindo cadinho)
Resolução	0,01 mg
Reprodutibilidade (SD)	$\pm 0,05$ mg
Incerteza	< 0,05 %
Taxa de aquecimento	Máxima de 50 °C·min ⁻¹
Gas Dosing System – GDS	
Vazão de gás	0,01 a 500 mL _N ·min ⁻¹
Vazão de água	Máximo de 5 mL _N ·min ⁻¹

Um detalhe importante que pode ser observado na Figura 3.3, é que o sistema de reação possui duas entradas de gás (reação e purga) e

apenas uma saída. Entra no sistema o agente gaseificante, o qual é direcionado ao reator, e também o gás de purga direcionado ao forno. Na saída, o gás de purga do forno se mistura ao agente gaseificante e aos produtos gasosos. Este detalhe influenciará na escolha do gás de arraste utilizado para detecção dos produtos gasosos e também faz com que ocorra uma grande diluição dos produtos gasosos, o que dificulta a quantificação das espécies gasosas produzidas.

Análise da composição dos gases: as análises dos produtos gasosos foram realizadas através de um cromatógrafo a gás (GC-TCD/FID) com um metanador (MTN-1) acoplado. O modelo do cromatógrafo utilizado foi o GC-2014ATFSPL(Shimadzu), com uma coluna empacotada Carboxen TM 1000 60/80 mesh, 15' x 1/8" SS (2,1 mm ID). O gás de arraste empregado foi argônio (o mesmo utilizado na termobalança) com uma vazão de 30 mL·min⁻¹. O modelo do metanador foi MTN-1, onde o catalisador empregado foi Shimalite-Ni, o metanador foi utilizado com o objetivo de aumentar a sensibilidade na leitura dos gases produzidos nas reações, uma vez que estes poderiam ser identificados utilizando o TCD, quando utilizamos o FID a sensibilidade é aumentada, esta decisão foi tomada levando em consideração que os produtos da reação eram diluídos no gás de purga do sistema.

3.4 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE

Estudos prévios para a definição das condições de pirólise foram realizados com a amostra CMRS-01, sendo a amostra CMRS-01 utilizada apenas como amostra de referência neste estudo. Os experimentos de pirólise foram realizados conforme o seguinte procedimento:

1. pesar e secar as amostras a 105 °C;
2. controlar a vazão do N₂ para 400 mL_N·min⁻¹, efetuando-se a purga do forno a temperatura ambiente por um período de 5 min;
3. inserir a amostra dentro do reator;
4. ajustar a temperatura desejada no forno (temperatura final de pirólise);
5. introduzir o reator no forno, mantendo por um tempo suficiente até atingir a temperatura final de pirólise e o tempo de residência, com vazão constante de N₂ passando pelo reator;

6. retirar o reator do forno e resfriar até temperatura ambiente em atmosfera de N_2 .

O N_2 utilizado nos ensaios de pirólise foi fornecido pela empresa White Martins com pureza de 99,996 %.

O estudo do processo de pirólise foi realizado com o objetivo avaliar diferentes temperaturas e tempos de residência, de forma a definir as condições para produção do *char* a partir dos carvões minerais garantindo maior reatividade e evitando a pós-devolatilização. Foram avaliadas temperaturas entre 900 e 1100 °C e tempos de residência entre 5 e 15 min.

A definição das condições de pirólise foi realizada a partir da avaliação de dois parâmetros: os resultados de perda de massa por meio de testes de pós-devolatilização e a reatividade de cada *char* em testes de gaseificação com CO_2 (940 °C e 1 bar).

Segundo van Heek (1984), a cinética de formação dos produtos na pirólise inicia em 300 °C alcança o máximo em 430 °C e continua ocorrendo em pequena proporção em 550 °C, terminando em 1000 °C. Assim, justifica-se a faixa de temperatura avaliada neste estudo, de 900 a 1100 °C.

As condições experimentais utilizadas nos ensaios de pirólise estão apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de pirólise com N_2 para a amostra CMRS-01.

Amostra	Gás	Vazão ($mL_{N_2} \cdot min^{-1}$)	Taxa aquec. ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$)	T ($^{\circ}C$)	P (bar)	Tresid. (min)	dp (mm)
Char1100				1100		5	
Char1000				1000		5	
Char900	N_2	400	190 ± 30	900	1	5	-1,0-0,5
Char15min				900		15	

Foram realizadas bateladas com aproximadamente 4 g de amostra, utilizando amostra na faixa granulométrica 1, entre 1 e 0,5 mm, cada batelada com rendimento de 40 %, foram realizadas aproximadamente 13 ensaios, obtendo-se aproximadamente 20 g de *char* de cada amostra. Este *char* foi moído utilizando-se almofariz para faixa granulométrica $< 0,1$ mm, homogeneizado e armazenado em atmosfera de nitrogênio.

Foram preparadas quatro diferentes amostras de *char*, todas a partir da amostra CMRS-01. As variáveis massa inicial, taxa de aquecimento e a vazão de gás foram fixadas a fim de estudar somente a influência da temperatura final de pirólise e do tempo de residência.

As quatro amostras de *char* foram submetidas a testes de pós-devolatilização no forno tubular, em atmosfera inerte (N_2), por um período de 15 min e temperatura de 1100 °C. Este procedimento teve como objetivo avaliar uma possível pós-devolatilização nos *chars* originais. As condições experimentais utilizadas nas reações de gaseificação com CO_2 para avaliação dos *chars* e o protocolo estão apresentados nas Tabelas 3.6 e 3.7. O protocolo dos ensaios apresentado na Tabela 3.7 tem 4 segmentos, onde o segmento 1 corresponde a purga/limpeza do sistema, o segmento 2 corresponde ao aquecimento do sistema até a temperatura de reação, o segmento 3 corresponde a reação propriamente dita, onde troca a atmosfera inerte (argônio) para a atmosfera oxidante (dióxido de carbono) e o segmento 4 é a purga/limpeza do sistema, para remoção total do agente gaseificante da câmara de reação. Este protocolo de quatro segmentos foi adotado para todas as corridas realizadas na termobalança, tanto com dióxido de carbono quanto com vapor d'água.

Tabela 3.6. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação com CO_2 .

Massa inicial de amostra	100mg
Faixa granulométrica	<0,1 mm
Temperatura da amostra	940 °C
Taxa de aquecimento	10 °C·min ⁻¹
Pressão total	1 bar
Vazão total de gás Ar e CO_2	100 mL _N ·min ⁻¹
Tempo de análise	Até massa constante

Tabela 3.7. Protocolo adotado nos ensaios de gaseificação com CO_2 .

Segmento	Gás	Vazão (mL _N ·min ⁻¹)	Taxa aquec. (°C·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Tempo (min)
1	Ar	100	-	Ambiente	1	60
2	Ar	100	10	940	1	140
3	CO_2	100	-	940	1	massacte.
4	Vácuo	-	-	940	1	60

Conforme citado no início desta seção a amostra CMRS-01 foi utilizada apenas para estudos prévios na definição das condições de pirólise e experimentais, utilizado como amostra de referência. O estudo cinético foi realizado com as amostras CMRS-02, CMSC-01, CMSC-02 e CMSC-04.

3.5 PROCEDIMENTO PARA GASEIFICAÇÃO

As reações de gaseificação com vapor d'água foram realizadas utilizando o método isotérmico e as condições operacionais nos experimentos estão de acordo com regime de reator diferencial e sem a presença de limitações difusivas, ou seja, reações controladas pelo regime cinético (Regime I). Um reator é diferencial quando a velocidade de reação é constante em todos os pontos do reator. Como a velocidade depende da concentração, cumpre-se esta condição somente quando as conversões são pequenas (concentração dos produtos gasosos < 1%).

Os gases utilizados nos experimentos de gaseificação foram gases de alta pureza fornecidos pela empresa White Martins: CO₂ (99,99 %), Ar(99,999 %) e H₂ (99,999 %).

O procedimento experimental para as reações de gaseificação foi composto de quatro segmentos, conforme apresentada na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Protocolo adotado nos ensaios de gaseificação com vapor d'água.

Segmento	Gás	Vazão (mL _N ·min ⁻¹)	Taxa aq. (°C·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Tempo (min)
1	Ar	100	-	Ambiente	1	120
2	Ar	100	20	T reação	1	70
3	Ar H ₂ O	F reação	-	T reação	1	massacte.
4	Ar	200	-	T reação	1	120

O segmento 1 foi utilizado para fazer a limpeza da câmara de reação, ou seja, realizar a purga do sistema. O segmento 2 foi utilizado para elevar a temperatura do sistema. No segmento 3 (reação) foi utilizado argônio como gás de arrastee vapor d'água como agente gaseificante. No segmento 4 foi utilizado argônio para a limpeza do sistema. Este segmento se faz necessário para garantir a remoção do vapor da câmara de reação.

Primeiramente, a balança de suspensão era calibrada e 100 mg eram pesadas (no cadinho Al₂O₃, mostrado anteriormente na Figura 3.6 (A), formando uma fina camada de amostra. Na sequência, a balança era

acoplada ao reator. Então, a programação do sistema era realizada de acordo com a Tabela 3.8 utilizando o *software Messpro*. A variação de massa foi monitorada e registrada como uma função do tempo com alta sensibilidade. A massa era registrada com um intervalo de tempo de 10 s entre cada medida. O *software Messpro* fornecia como dados de saída uma planilha com os dados medidos de tempo, temperatura, pressão, vazão dos gases, vazão de água e massa.

3.6 PROCEDIMENTO PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO

Os gases produzidos nas reações de gaseificação (H_2 , CO, CO_2 e CH_4) foram detectados em um cromatógrafo acoplado à saída do sistema da termobalança. Ressalta-se que os gases coletados estão diluídos em argônio devido ao sistema de purga do sistema.

Os produtos gasosos provenientes das reações de gaseificação na termobalança tiveram a sua umidade remanescente retirada utilizando-se um leito filtrante de cloreto de cálcio, suportado com lã de vidro.

O gás de arraste empregado foi argônio com uma vazão de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Argônio foi escolhido como gás de arraste pois os produtos gasosos provenientes da termobalança já estavam diluídos em argônio. Conforme já descrito, na saída do reator os produtos gasosos se misturavam ao gás de purga do sistema da termobalança. Então, para facilitar a identificação e quantificação dos gases, o argônio foi utilizado como gás de arraste no cromatógrafo.

A temperatura do injetor foi de $210 \text{ }^\circ\text{C}$ e a coluna possuía uma programação de temperatura. Permanecia em 35°C durante 5 min com rampa de aquecimento até $210 \text{ }^\circ\text{C}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e mantida por 15 min. A temperatura dos detectores foi de $220 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura do metanador foi mantida em $415 \text{ }^\circ\text{C}$. Cada corrida levava 25 min, sendo 15 min de leitura dos gases e 10 min de resfriamento da coluna.

Para a construção da curva de calibração foram utilizados dois padrões: um contendo 7,047 % de H_2 e outro com 7,009 % de CO_2 , 7,027 % de CO, 7,066 % de CH_4 , ambos com balanço de argônio.

Segue a descrição do procedimento de análise dos produtos da reação: os produtos gasosos gerados nas reações de gaseificação com vapor d' água eram injetados no cromatógrafo (por uma válvula automática), passando pela coluna cromatográfica Carboxen 1000 (coluna empacotada) onde os compostos eram separados. Primeiramente, utilizava-se o TCD, para a quantificação do hidrogênio,

em um tempo de retenção (t_r) de 1,5 min. Na sequência, os produtos gasosos eram direcionados para o metanador, que convertia o monóxido de carbono e o dióxido de carbono em metano. A última etapa era a análise do CO, CO₂ e CH₄ no FID, onde o metano foi quantificado em diferentes tempos de retenção. Conhecendo os tempos de retenção típicos de cada composto, foi possível identificar qual sinal era correspondente ao CO ($t_r = 6,5$ min), CH₄ ($t_r = 10,5$ min) e CO₂ ($t_r = 13,0$ min). Importante ressaltar que a primeira injeção do gás produzido na reação no cromatógrafo ocorria nos primeiros 10 minutos, onde para cada amostra corresponde a um grau de conversão, por este motivo os gráficos mostrados com relação a distribuição dos produtos das reações apresentam diferentes escalas de conversão.

3.7 ANÁLISE DOS DADOS

Uma maneira mais simples de se descrever a taxa da gaseificação do *char* é pela taxa de conversão relativa a massa inicial de carbono (DUTTA, WEN e BELT, 1977). Definiu-se taxa de reação de gaseificação aparente como a diferencial da conversão com o tempo da reação, como apresentado na Equação (3.1) (MOLINA E MONDRAGÓN, 1998; PENG, LEE e YANG, 1995):

$$R = \frac{dX}{dt}, \quad (3.1)$$

onde R é a taxa de reação aparente (relativo à massa inicial de carbono), min^{-1} .

A conversão de carbono (X) e taxa de reação aparente foram calculadas de acordo com as Equações (2.3) e (3.1).

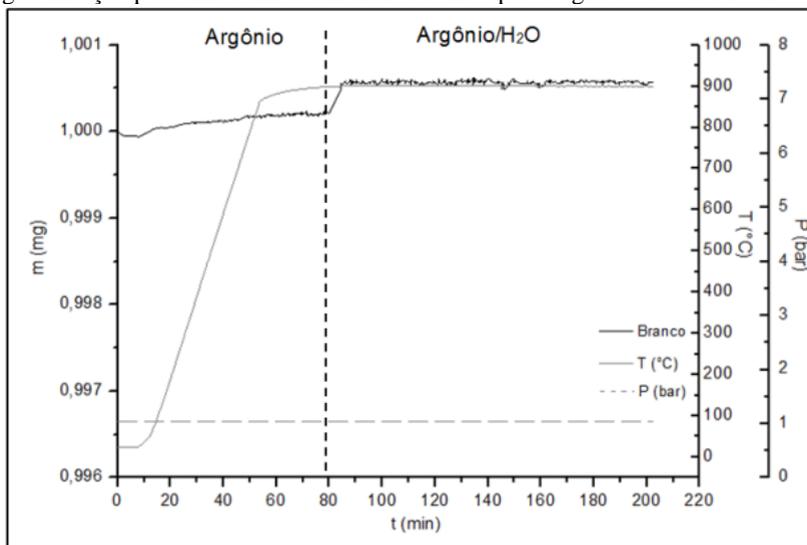
A avaliação dos modelos cinéticos foi realizada utilizando a Equação (2.7) para o modelo homogêneo e a Equação (2.9) para o modelo do núcleo não reagido. A partir do ajuste destes modelos, foram calculadas as constantes da taxa de reação (k_{MH} e k_{MNNR}) e os parâmetros cinéticos (E_a e k_o), conforme Eq. (2.2). Todos os cálculos foram realizados conforme descrito no Capítulo 2, a partir de revisão bibliográfica.

3.8 CORREÇÃO DOS EXPERIMENTOS

As operações com variação de temperatura e pressão, somadas as 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. O equipamento utilizado neste trabalho, a termobalança Dyntherm HP-ST, possui um sistema de correção para estes efeitos (*buoyancy*) e, portanto, eles são desprezíveis nos experimentos realizados. O sistema de medição de suspensão magnética permite a tara e calibração da balança ao longo do experimento, realizado a cada 2 min, garantindo a precisão da medição.

Para confirmar esta correção foi realizado um procedimento de análise em branco. Primeiramente foi colocado o cadinho sem amostra na câmara de reação e o experimento foi realizado com as condições experimentais e protocolo apresentados na Tabela 3.12 e 3.13, ressaltando que neste caso foi realizado apenas a 900 °C e 1 bar de pressão total, conforme mostrado na Figura 3.5

Figura 3.7. Variação de massa em função do tempo para as reações de gaseificação para uma corrida em branco com vapor d'água a 900 °C e 1 bar.



Com estes resultados foi confirmada a correção que a termobalança realiza.

3.9 REPRODUTIBILIDADE E DESVIO PADRÃO DOS EXPERIMENTOS

A repetição dos experimentos tende a gerar resultados próximos, mas não idênticos e, por isso, deve-se levar em consideração a dispersão entre a média dos valores individuais. A reprodutibilidade dos experimentos foi realizada por meio da triplicata das reações de gaseificação com vapor d'água com as amostras em estudo.

As medidas de dispersão (ou variação) visam descrever os dados informando o grau de dispersão ou afastamento dos valores observados em torno de um valor central. Neste trabalho a medida de variação aplicada foi o desvio padrão. A vantagem da utilização do desvio padrão é que ele permite a interpretação direta da variação do grupo, pois é expresso na mesma unidade em que estão expressas as medidas observadas.

O desvio padrão (SD) foi calculado de acordo com a Equação (3.2), onde x_i é o ponto médio da classe i , f_i é a frequência absoluta da classe i e z é o número de observações.

$$SD = \pm \sqrt{\frac{x_i^2 - \frac{(\sum x_i f_i)^2}{z}}{z - 1}} \quad (3.2)$$

Neste trabalho, a reprodutibilidade foi avaliada por meio da realização em triplicata de uma reação de gaseificação com as amostras em estudo a 900°C e 1 bar.

Os resultados de taxa de reação (dX/dt) em 20 % de conversão foram utilizados para medir a dispersão dos dados. Calculou-se a média dos três resultados encontrados e os desvios em relação à média, obtendo-se o desvio padrão por meio da Equação (3.2).

3.10 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA AS REAÇÕES DE GASEIFICAÇÃO COM VAPOR D'ÁGUA

Neste item foram investigadas as condições experimentais para realização das reações de gaseificação onde a reação química controlava a taxa de reação (Regime I), ou seja, sem efeitos de transferência de massa externa e difusão interna nos poros.

A determinação das condições operacionais foi baseada em condições utilizadas pela literatura conforme Tabela 3.9, onde os autores também trabalharam com reações controladas pelo Regime I.

Tabela 3. 9. Dados da literatura com valores típicos de faixa granulométrica, faixa de temperatura e equipamento para reação de gaseificação com vapor d'água controlados pelo Regime I.

Carvão	Faixa granulométrica (mm)	Equipamento	T (°C)	Referências
Sub-betuminoso	1,4-0,85	Termobalança	800-1000	SCHMAL, MONTEIRO, CASTELAN,(1982)
Betuminoso	1,0-0,4	Reator leito fixo	950-1050	JOSÉ (1989)
Linhito e betuminoso	0,212	Termobalança	900	BEAMISH, SHAW E RODGERSL (1998)
Sub-betuminoso e linhito	0,5	Termobalança	900	OLIVELLA E HERAS (2002)
Sub-betuminoso	0,07	TGA	800-950	EVERSON <i>et al.</i> (2006)
Betuminoso	0,12	TGA	840-950	ZHU, SONGA; LINA (2008)

Para avaliação destes efeitos determinou-se que a massa de amostra seria de 100 mg, faixa granulométrica <0,1 mm e variou-se a vazão de gás reagente entre 300 e 380 mL_N·min⁻¹ e temperaturas de reação entre 800 e 1000°C. As condições experimentais utilizadas para a avaliação destes efeitos e o seu protocolo estão apresentadas nas Tabelas 3.10 e 3.11.

O efeito de transferência de massa externa foi avaliado por meio de experimentos em diferentes vazões de agente gaseificante, entre 300 e 380 mL_N·min⁻¹, e massa de amostra de 100 mg, e temperatura de reação de 925 °C. Utilizou-se a técnica comumente utilizada para determinar a etapa que controla a reação na qual consiste em realizar experimentos onde a conversão é medida como função da razão de massa de amostra (W) e a vazão de agente gaseificante (F) (HILL, 1977). Foram realizados experimentos a diferentes velocidades lineares (razão W/F_{A0}), quando as curvas não coincidem o efeito de transferência de massa externa são significativos e pode estar influenciando a taxa de reação. Se as curvas coincidirem o efeito de transferência de massa provavelmente não influencia a taxa de reação.

Tabela 3.10. Condições experimentais utilizadas para avaliação dos efeitos de transferências de massa externa e difusão interna nos poros nas reações de gaseificação com vapor d'água.

Massa inicial da amostra	100 mg
Faixa granulométrica	<0,1 mm
Temperatura da amostra	1000, 950, 925, 900, 850 e 800 °C
Taxa de aquecimento	20 °C·min ⁻¹
Pressão total	1 bar
Fração mássica de vapor d'água	10 %
Vazão total de gás	300 e 380 mL _N ·min ⁻¹
Vazão de água	0,024 mL _N ·min ⁻¹
Temperatura de geração de vapor	200°C

Tabela 3.11. Protocolo adotado nos ensaios de gaseificação com vapor d'água para avaliação dos efeitos de transferências de massa externa e difusão interna nos poros.

Segmento	Gás	Vazão (mL _N ·min ⁻¹)	Taxa aquec. (°C·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Tempo (min)
1	Ar	100	-	Ambiente	1	120
2	Ar	100	20	T reação	1	70
3	Ar/H ₂ O	270/0,024	-	T reação	1	massacte.
4	Ar	200	-	T reação	1	120

Para avaliar o efeito de difusão interna nos poros, foi utilizado o critério de Weisz-Prater. Este critério é um método utilizado para avaliar a influência de difusão interna nos poros sobre as taxas de reações heterogêneas. Ele representa a razão entre a taxa de reação observada e a taxa de difusão interna nos poros. O critério de Weisz-Prater (C_{WP}) utiliza valores medidos de taxa de reação, R , para determinar se a difusão interna está limitando a reação, de acordo com a Equação (3.3) (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 1987; GÓMEZ-BAREA, OLLERO e FERNÁNDEZ-BACO, 2006):

$$C_{WP} = \frac{\rho_c R_{50} D_p^2}{36 C_o D_{eff} M_c}, \quad (3.3)$$

onde:

- ρ_c - densidade aparente do carbono (g·cm⁻³)
- R_{50} - taxa de reação aparente a 50% de conversão (g·g⁻¹·s⁻¹)
- D_p - diâmetro da partícula (cm)
- C_o - concentração do gás reagente (mol·cm⁻³)
- D_{eff} - difusividade efetiva (cm²·s⁻¹)
- M_c - massa molecular do carbono (g·gmol⁻¹)

Quando $C_{WP} \ll 1$, não existe limitação difusiva e não há gradiente de concentração no interior da partícula; se $C_{WP} \gg 1$, a taxa de reação é controlada pela difusão interna nos poros.

Para determinar a difusividade efetiva, utilizou-se a Equação (3.4) (GÓMEZ-BAREA, OLLERO e FERNÁNDEZ-BACO, 2006):

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_{AB}}, \quad (3.4)$$

sendo, D_k é a difusividade de Knudsen e D_{AB} é a difusividade molecular.

Para o cálculo da difusividade de Knudsen utilizou-se a Equação (3.5) (ROBERTS, 2000):

$$D_k = \frac{\pi}{16} d \left(\frac{8R_g T}{\pi M} \right)^{1/2}, \quad (3.5)$$

onde:

D_k - difusividade de Knudsen ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

d - diâmetro do poro (cm)

M - massa molecular do gás ($\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$)

T - temperatura (K)

R_g - constante universal dos gases, $8314 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kmol}^{-1}\text{)}$

Se para os gases (A) e (B) forem conhecidos os parâmetros de Lennard-Jones ($\sigma \epsilon / k$), o método da teoria cinética proveniente da teoria de Chapman-Enskog apresenta os resultados mais exatos para determinação da difusividade molecular.

Desta forma, a difusividade molecular do sistema vapor d'água (A) - argônio (B) foi calculada pela equação de Chapman-Enskog, através da Equação (3.6) (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2007):

$$D_{AB} = 0,0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}}, \quad (3.6)$$

onde:

D_{AB} - difusividade molecular ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

M - massa molecular ($\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$)

T - temperatura (K)

σ_{AB} - diâmetro de colisão do sistema binário (Å)
 Ω_{AB} - integral de colisão (adimensional)
 P - pressão (atm)

O diâmetro de colisão do sistema binário e a integral de colisão foram determinados a partir de dados da literatura (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2007; POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2001).

O diâmetro de colisão do sistema binário foi determinado pela Equação (3.7) (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2007):

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad (3.7)$$

Os valores σ_A e σ_B foram determinados através de tabelas encontradas em em Bird, Stewart e Lightfoot (2007) e Poling, Prausnitz e O'Connell (2001).

Para a determinação da integral de colisão do sistema binário utilizou-se o parâmetro adimensional kT/ϵ_{AB} , o qual é uma função para a predição de propriedade de gases a baixa densidade.

Primeiramente para determinação deste parâmetro utilizou-se a Equação (3.8) (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2007):

$$\frac{\epsilon_{AB}}{K} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{K} \cdot \frac{\epsilon_B}{K}} \quad (3.8)$$

De tabelas encontradas em Bird, Stewart e Lightfoot (2007) e Poling, Prausnitz e O'Connell (2001) obteve-se os valores dos parâmetros ϵ/k referentes aos gases (A) e (B).

Calculando-se o valor de kT/ϵ_{AB} foi possível determinar o valor da integral de colisão do sistema binário utilizando-se tabelas encontradas em Bird, Stewart e Lightfoot(2007) e Poling, Prausnitz e O'Connell (2001) as quais fornecem valores de integrais de colisão utilizando parâmetros de Lennard-Jones para a predição de propriedades de gases em baixas densidades. Conhecendo-se todos os parâmetros foi possível aplicar o critério de Weisz-Prater.

As limitações difusivas também podem ser medidas utilizando o fator de efetividade (η). Quando $\eta = 1$ indica que não há limitações difusivas na reação e que a taxa de reação é controlada pelo regime cinético (Regime I) e $\eta < 1$ indica que existem limitações difusivas (FOGLER, 2009).

Mehta e Aris (1971) desenvolveram um método gráfico para calcular o fator de efetividade a partir da Equação (3.9).

$$\frac{\eta\phi^2(n+1)}{2} = \frac{\gamma R_{50}(n+1)}{2D_{eff}C_o(1-\chi)} \quad , \quad (3.9)$$

onde:

η - fator de efetividade (adimensional)

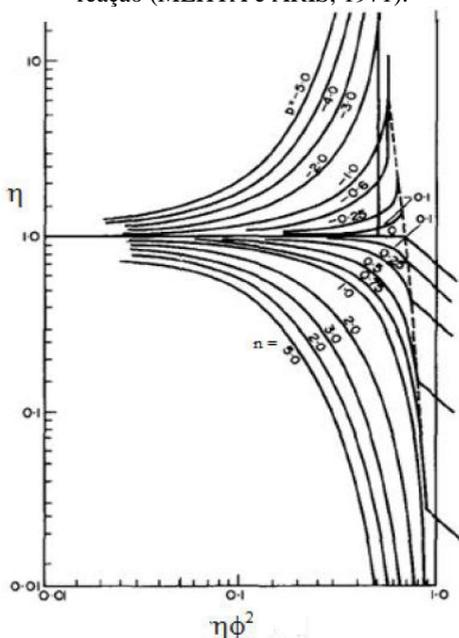
n -ordem de reação verdadeira (adimensional)

γ - fator de forma ($dp/6$ para uma esfera (m))

χ - taxa de reação observada/máxima taxa de reação observada

A Figura 3.6 mostra as curvas de η em função de $\eta\phi^2$ para diferentes ordens de reação.

Figura 3. 8. Fator de efetividade η em função de $\eta\phi^2$ para diferentes ordens de reação (MEHTA e ARIS, 1971).



3.11 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A TAXA DA REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM VAPOR D'ÁGUA

As condições experimentais utilizadas para a avaliação do efeito da temperatura sobre a taxa de reação nas reações de gaseificação com vapor d'água e o seu protocolo estão apresentadas nas Tabelas 3.12 e 3.13. As reações de gaseificação com vapor d'água foram realizadas nas temperaturas entre 800 e 900 °C, utilizando-se 100 mg de amostra, faixa granulométrica < 0,1 mm e vazão de agente gaseificante de 300 mL_N·min⁻¹, condições estas definidas no item 3.10, onde tem-se o regime cinético como o regime que controla as reações.

Tabela 3.92. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação com vapor d'água para avaliação do efeito da temperatura sobre a taxa de reação.

Massa inicial da amostra	100 mg
Faixa granulométrica	<0,1 mm
Temperatura da amostra	900, 875, 850 e 800 °C
Taxa de aquecimento	20 °C·min ⁻¹
Pressão total	1 bar
Fração mássica de vapor d'água	10 %
Vazão total de gás	300 mL _N ·min ⁻¹
Vazão de água	0,024 mL _N ·min ⁻¹
Temperatura de geração de vapor	200°C

Tabela 3.13. Protocolo adotado nos ensaios de gaseificação com vapor d'água para avaliação do efeito da temperatura sobre a taxa de reação.

Segmento	Gás	Vazão (mL _N ·min ⁻¹)	Taxa aquec. (°C·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Tempo (min)
1	Ar	100	-	Ambiente	1	120
2	Ar	100	20	Treação	1	70
3	Ar/H ₂ O	270/0,024	-	Treação	1	massacte.
4	Ar	200	-	Treação	1	120

3.12 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRESSÃO TOTAL DO SISTEMA SOBRE A TAXA DA REAÇÃO

A escolha entre gaseificação pressurizada ou atmosférica é decorrente da aplicação que vai ser dada ao gaseificador. Para geração de energia de ciclos termelétricos, utiliza-se principalmente a gaseificação pressurizada. O benefício de utilizar um gaseificador

pressurizado reside na eliminação de perdas operacionais com a compressão do gás combustível quente necessária para injeção na câmara de combustão de uma turbina a gás. A escala comercial de desenvolvimento dos sistemas pressurizados até 35 bar, suficiente para alimentar diretamente, sem compressores, as turbinas aeroderivativas de pequeno e médio porte atuais.

As condições experimentais utilizadas para a avaliação do efeito da pressão total do sistema sobre a taxa de reação nas reações de gaseificação com vapor d' água e o seu protocolo estão apresentadas nas Tabelas 3.14 e 3.15. As reações de gaseificação com vapor d' água foram realizadas a temperaturas de 900 °C e pressões entre 1 e 20 bar.

Tabela 3.104. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação com vapor d' água para a avaliação do efeito da pressão total do sistema sobre a taxa da reação.

Massa inicial da amostra	100 mg
Faixa granulométrica	<0,1 mm
Temperatura da amostra	900 °C
Taxa de aquecimento	20 °C.min ⁻¹
Pressão total	1, 5, 10, 20 bar
Fração mássica de vapor d' água	10 %
Vazão total de gás	300mL _N .min ⁻¹
Vazão de água	0,024 mL _N .min ⁻¹
Temperatura de geração de vapor	200 °C

Tabela 3.115. Protocolo adotado nos ensaios de gaseificação com vapor d' água para avaliação do efeito da pressão total do sistema sobre a taxa da reação.

Segmento	Gás	Vazão (mL _N .min ⁻¹)	Taxa aquec. (°C.min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Tempo (min)
1	Ar	100	-	Ambiente	P reação	120
2	Ar	100	20	900	P reação	70
3	Ar	270	-	900	P reação	massacte.
	H ₂ O	0,024				
4	Ar	200	-	900	P reação	120

3.13 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRESSÃO PARCIAL DO VAPOR D' ÁGUA SOBRE A TAXA DA REAÇÃO

As condições experimentais utilizadas para a avaliação do efeito da pressão parcial sobre a taxa de reação nas reações de gaseificação com vapor d' água e o seu protocolo estão apresentadas nas Tabelas

3.16 e 3.17. . Para tal foram utilizadas duas amostras Char CMRS-02 e Char CMSC-04, as amostras mais reativas.

Tabela 3.126. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação com vapor d' água para a avaliação do efeito da pressão parcial do vapor d' água sobre a taxa da reação.

Massa inicial da amostra	100 mg
Faixa granulométrica	<0,1 mm
Temperatura da amostra	900, 850 e 800 °C
Taxa de aquecimento	20 °C·min ⁻¹
Pressão total	1 bar
Fração mássica vapor d' água	10, 20 e 30 %, correspondente a 0,1, 0,2 e 0,3 bar de pressão parcial de vapor d' água, respectivamente.
Vazão total de gás	300mL _N ·min ⁻¹
Vazão de água	0,024 a 0,072 mL _N ·min ⁻¹
Temperatura de geração de vapor	200 °C

Tabela 3.137. Protocolo adotado nos ensaios de gaseificação com vapor d' água para avaliação do efeito da pressão parcial do vapor d' água sobre a taxa da reação.

Segmento	Gás	Vazão (mL _N ·min ⁻¹)	Taxa aquec. (°C·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Tempo (min)
1	Ar	100	-	Ambiente	1	120
2	Ar	100	20	T reação	1	70
3	Ar	270-210	-	T reação	1	massacte.
	H ₂ O	0,024-0,072	-			
4	Ar	200	-	T reação	1	120

3.14 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO HIDROGÊNIO SOBRE A TAXA DE REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM VAPOR D' ÁGUA

As condições experimentais utilizadas para a avaliação do efeito do hidrogênio sobre a taxa de reação nas reações de gaseificação com vapor d' água e o seu protocolo estão apresentadas nas Tabelas 3.18 e 3.19. Para este estudo foram utilizadas somente as amostras, Char CMRS-02 e Char CMSC-04.

Tabela 3.18. Condições experimentais utilizadas nos ensaios de gaseificação com vapor d'água para avaliação do efeito do hidrogênio sobre a taxa de reação.

Massa inicial da amostra	100 mg
Faixa granulométrica	<0,1 mm
Temperatura da amostra	900, 850 e 800°C
Taxa de aquecimento	20 °C·min ⁻¹
Pressão total	1 bar
Fração mássica de vapor d'água	10 %, correspondente a 0,1bar de pressão parcial de vapor d'água
Pressão parcial de H ₂	0,03; 0,09;0,15 bar
Vazão total de gás	300mL _N ·min ⁻¹
Vazão de água	0,024 a 0,072 mL _N ·min ⁻¹
Temperatura de geração de vapor	200 °C

Tabela 3.19. Protocolo adotado nos ensaios de gaseificação com vapor d'água para avaliação do efeito do hidrogênio sobre a taxa de reação.

Segmento	Gás	Vazão (mL _N ·min ⁻¹)	Taxa aquec. (°C·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Tempo (min)
1	Ar	100	-	Ambiente	1	120
2	Ar	100	20	T reação	1	70
	Ar	270-210				
3	H ₂ O	0,024-0,072	-	T reação	1	massacte.
	H ₂	9-44				
4	Ar	200	-	T reação	1	120

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE CARVÕES MINERAIS

As amostras de carvões minerais foram caracterizadas com o objetivo de investigar a influência das propriedades do carvão na taxa de reação e, conseqüentemente, no processo de gaseificação. Os resultados de caracterização serão discutidos com mais detalhes nas próximas seções juntamente com os valores de taxa de reação (reatividade).

Os resultados das análises imediata, elemental, poder calorífico, cloro, estrutura porosa, massa específica, índice de moabilidade, índice de inchamento livre, fusibilidade das cinzas e mineralogia estão apresentados na Tabela 4.1. Os resultados da composição petrográfica estão apresentados na Tabela 4.2 e os resultados da determinação da composição das cinzas para as amostras de carvões minerais estão apresentados na Tabela 4.3.

Da análise imediata observou-se que as amostras apresentaram alto teor de cinzas, variando entre 32 e 45,5 %.

Para os carvões sub-betuminosos foram observados valores de área superficial maiores daqueles observados para os carvões betuminosos, o que provavelmente influenciará na taxa de reação.

O valor do índice de moabilidade variou entre 50 e 81. Esses valores são considerados altos, e foram condizentes com as variações observadas no *rank* (Tabela 4.2), uma vez que o índice de moabilidade é maior para carvões de menor *rank*, como observado por Speight (2005) e Suárez-Ruiz e Crelling (2009). Valores altos de moabilidade indicam moagem mais fácil. O carvão sub-betuminoso CMRS-01 apresentou maior índice de moabilidade com relação aos betuminosos. Quanto menor o *rank* do carvão maior é o índice de moabilidade. Já o sub-betuminoso CMRS-02 apresentou o menor índice o que pode ser atribuído ao seu maior teor de matéria volátil e menor teor de cinzas.

O índice de inchamento livre indica se o carvão é aglutinante ou não. Os carvões betuminosos possuem índice de inchamento livre maior que 1, indicando que possuem potencial coqueificante. Já os carvões sub-betuminosos apresentaram índice de inchamento livre igual a zero, o que indica que estes carvões não possuem propriedades aglutinantes.

A Tabela 4.1 não apresenta valores de inchamento livre e fusibilidade para a amostra CMSC-02, pois esta tem a mesma origem da amostra CMSC-01, ou seja, são amostras da mesma camada

apresentando como diferença o tipo de beneficiamento. Pelo mesmo motivo na Tabela 4.3 não há os resultados para a amostra CMSC-02.

Tabela 4.1. Análises de caracterização das amostras de carvões minerais.

Amostra	CMSC-01	CMSC-02	CMSC-04	CMRS-01	CMRS-02
Análise imediata					
<i>CZ</i> (% , b.s. ¹)	40,9	33,6	41,8	45,5	32,0
<i>MV</i> (% , b.s)	23,1	24,4	21,1	24,7	31,0
<i>CF</i> (% , b.s)	36,0	42,0	37,1	29,8	37,0
Análise elementar					
<i>C</i> (% , b.s.)	49,2	56,2	49,6	37,4	54,5
<i>H</i> (% , b.s.)	4,3	4,5	3,2	3,8	4,3
<i>N</i> (% , b.s.)	0,9	1,1	0,8	0,7	1,0
<i>S</i> (% , b.s.)	1,7	1,5	1,9	2,7	1,1
<i>O</i> (% , b.s.)	3,0	3,1	2,7	9,9	7,1
Poder Calorífico					
<i>PCS</i> (MJ.kg ⁻¹)	20,34	23,49	23,00	15,23	21,31
<i>PCI</i> (MJ.kg ⁻¹)	19,47	22,48	22,48	14,37	20,33
Cloro					
<i>Cl</i> , ppm ± SD ²	175 ± 19	126 ± 20	148 ± 10	292 ± 30	< 25 ³
Estrutura porosa					
Área superficial (m ² .g ⁻¹)	7,0	6,7	7,4	58,6	89,9
Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	0,0079	0,0079	0,0100	0,0659	0,1006
Massa específica aparente (g.cm ⁻³)	0,37	0,38	0,62	0,50	0,33
Massa específica real (g.cm ⁻³) ± SD ²	1,73±0,01	1,75±0,01	2,20±0,03	2,01±0,02	1,64±0,01
Índice de moabilidade					
Índice de inchamento livre	1	-	1	0	0
Fusibilidade das cinzas					
<i>DT</i> ⁴ (°C)	>1520	-	1240	1380	1300
<i>ST</i> ⁵ (°C)	>1520	-	1380	>1520	1500
<i>HT</i> ⁶ (°C)	>1520	-	1460	>1520	>1520
<i>FT</i> ⁷ (°C)	>1520	-	1500	>1520	>1520
Mineralogia					
Ilita	x	x	x	x	
Caolinita	x	x	x	x	x
Gipso		x			
Quartzo	x	x	x	x	x
Calcita		x	x	x	x
Pirita	x		x	x	
Plagioclásio			x		

¹b.s. - base seca; ² SD-desvio padrão; ³Limite de Quantificação;

⁴DT - Deformation temperature; ⁵ST - Sphere temperature, ⁶HT - Hemisphere Temperature; ⁷FT - Flow Temperature.

Tabela 4.2.Composição petrográfica das amostras de carvões minerais.

Amostra	CMSC-01	CMSC-02	CMSC-04	CMRS-01	CMRS-02
Análise de macerais*					
Colotelinita	2,8	4,8	2,6	13,6	30,2
Desmocolinita	19,8	27,2	15,4	15,2	19,0
Vitrodetrinita	3,8	2,6	3,6	3,8	1,6
Vitrinita Total:	26,4	34,6	21,6	32,6	50,8
Cutinina	0,4	1,2	0,2	0,2	0,4
Esporinita	3,4	4,8	3,4	7,8	5,0
Resinita	0,0	0,2	0,0	0,0	0,2
Liptodetrinita	0,2	0,0	0,0	0,4	1,6
Liptinita Total:	4,0	6,2	3,6	8,4	7,2
Fusinita	17,6	25,0	28,4	11,2	14,6
Semifusinita	3,8	3,6	11,0	3,4	6,4
Inertodetrinita	8,6	10,6	9,8	7,4	8,2
Secretinita	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
Macrinita	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6
Inertinita Total:	30,0	39,2	49,2	22,0	30,0
Carbonato	0,2	0,0	0,4	0,0	0,0
Argilomineral	35,8	17,4	21,4	31,8	10,0
Pirita	1,2	1,4	1,6	3,6	0,6
Quartzo	2,4	1,2	2,2	1,6	1,4
Matéria Mineral Total:	39,6	20,0	25,6	37,0	12,0
Reflectância da Vitrinita*					
Min ¹	0,723	0,734	0,791	0,315	0,375
Max ²	0,976	1,097	1,195	0,562	0,609
VM ³	0,871	0,911	0,992	0,454	0,447
SD ⁴	0,059	0,086	0,102	0,044	0,050
N ⁵	100	100	100	100	100
Rank	HVB ⁶ A	HVB A	HVB A	Sub. B ⁷	Sub. B

¹Valor mínimo da reflectância da vitrinita;²Valor máximo da reflectância da vitrinita;³Valor médio da reflectância da vitrinita;⁴Desvio padrão;⁵Número de medidas de reflectância da vitrinita;⁶Betuminoso alto volátil;⁷Sub-betuminoso;*Valores em Vol.%.

Tabela 4.3. Resultados da determinação da composição das cinzas referente às amostras de carvões minerais.

Metais	CMSC-01		CMSC-04		CMRS-01		CMRS-02	
	ppm	SD ¹						
Si ²	10,02	0,4	11,6	1	11,8	0,6	7,3	0,6
Al	27440	1116	13491	1245	34773	2120	37674	1578
Fe	6531	299	7172	289	14558	1414	3268	128
Ca	3359	108	5073	183	3823	223	11712	1140
Na	999	16	2376	24	1502	18	976	15
K	6803	115	7355	217	3849	173	3702	165
Ti	3536	166	2378	151	2839	137	2568	156
Mg	408	24	860	48	459	26	677	23
As	53,8	6,5	43,9	4,6	56	3,6	72,8	5,2
Cd	< 0,22	-	< 0,22	-	< 0,22	-	< 0,22	-
Co	11,3	1,7	9,9	1,1	15,6	1,8	9,1	1,7
Cr	66,2	4,7	61,8	5,6	38,4	3	61,8	3,5
Cu	19,2	1,8	15,5	1,6	24,3	2,7	21,1	1,8
Mo	< 1,4	-	< 1,4	-	< 1,4	-	< 1,4	-
Mn	111	6	159	8	271	12	89,9	1,2
Ni	30,4	3,1	35	2,6	30,5	2,6	31,8	3,5
Pb	< 3,7	-	< 3,7	-	< 3,7	-	< 3,7	-
Zn	175	6	115	7	30,9	1,6	44,2	2,2
Hg	0,195	9	0,108	8	0,297	12	0,425	3,2

¹SD-Desvio padrão; ²(%).

As cinzas desempenham um papel crítico na injeção para combustão ou gaseificação devido ao seu teor, composição e temperaturas de fusão. Dos resultados de fusibilidade das cinzas (Tabela 4.1) foram encontrados valores superiores a 1500°C. Com relação à temperatura de deformação foram encontrados valores de 1240 °C até valores superiores a 1520 °C. Quando o ponto de fusão das cinzas é baixo, ou está na faixa de temperatura de operação dos equipamentos, ocasiona a deposição de cinzas no equipamento na forma de escória. Van Dyk, Keyser e van Zyl (2001) estudaram gaseificação de carvões da África do Sul(sub-betuminosos) e encontraram valores de temperatura de fusão de cinzas inferior a 1350°C e de temperatura de deformação inicial superior a 1300°C.

A transformação da matéria mineral e a formação de escória estão diretamente relacionadas com as propriedades do carvão e seus impactos para adequação do carvão como matéria-prima para um tipo específico de gaseificação. Os resultados de mineralogia (Tabela 4.1) mostraram que os carvões foram constituídos de quartzo (SiO₂) e

caolinita($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) em 100 % das amostras, plagioclásio ($(\text{Na,Ca})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) apenas na amostra CMSC-04, ílita ($\text{K}_{1,5}\text{Al}_4(\text{Si}_{6,5}\text{Al}_{1,5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$) nas amostras CMSC-01, CMSC-02, CMSC-04 e CMRS-01, pirita (FeS_2) nas amostras CMSC-01, CMSC-04 e CMRS-01, gipso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) apenas na amostra CMSC-02, calcita (CaCO_3) nas amostras CMSC-02, CMSC-04, CMRS-01 e CMRS-02.

Alguns compostos presentes na escória proveniente do carvão (SiO_2 , CaO , óxidos de ferro) podem penetrar profundamente em materiais refratários (especialmente aplicáveis para certos gaseificadores de fluxo de arraste) e, eventualmente, resultarem fendas que conduzem a perda de material (COLLOT, 2006). Conforme estudos de caracterização das camadas de carvões brasileiros realizados por Kalkreuth *et al.* (2006) e (2010), quartzo e caolinita são os minerais predominantes nos carvões minerais brasileiros.

Da composição petrográfica (Tabela 4.3), de acordo com a norma ISO 7404/5-1984, os carvões minerais provenientes do estado do Rio Grande do Sul foram classificados como sub-betuminosos B, e os carvões do estado de Santa Catarina foram classificados como betuminosos alto volátil A.

Na Tabela 4.2 pode-se observar que na amostra CMSC-01 os macerais do grupo das inertinitas foram predominantes, com o teor de 30%, seguido de vitrinita (26,4%) e liptinita (4%). Na amostra CMSC-02, os macerais do grupo das inertinitas foram predominantes, com o teor de 39,2 %, seguido de vitrinita (34,6 %) e liptinita (6,2 %). Na amostra CMSC-04, os macerais do grupo das inertinitas foram predominantes, com o teor de 49,2%, seguido de vitrinita (21,6%) e liptinita (3,6%).

Na amostra CMRS-01, os macerais do grupo das vitrinitas foram predominantes, com o teor de 32,6%, seguido de inertinita (22%) e liptinita (8,4%). Na amostra CMRS-02 os macerais do grupo das vitrinitas foram predominantes, com o teor de 50,8%, seguido de inertinita (30%) e liptinita (7,2%). A matéria mineral predominante em todas as amostras foi argila, seguida de quartzo e pirita. Quantidades pouco expressivas de carbonato foram encontradas.

Os resultados de composição petrográfica indicam que as amostras sub-betuminosas podem ser mais reativas que as betuminosas, devido ao maior teor de vitrinita e liptinita.

Dos resultados de composição das cinzas (Tabela 4.3), entre os elementos maiores, a maior ocorrência foi de Al, Fe, K, Na e Ca. Comparando os carvões betuminosos, a amostra CMSC-04 apresentou maior teor de Fe, Na, K e Mg do que a amostra CMSC-01. A amostra

CMSC-01 apresentou maior teor de Ti do que a amostra CMSC-04. A presença destes metais pode atuar como possível catalisador da reação.

Já entre os carvões sub-betuminosos, a amostra CMRS-02 apresentou maiores teores de Al e Ca do que a amostra CMRS-01, enquanto que a amostra CMRS-01 apresentou maiores teores de Fe, Na, K e Ti do que a amostra CMRS-02. Czechowski e Kidawa (1991) e Sekineet *al.* (2006) concluíram que os elementos Ca, K e Na aumentaram consideravelmente as taxas de reação do *char* (efeito catalítico) e que os minerais associados aos macerais afetam a porosidade. Foram encontrados valores de Si variando entre 7,3 e 11,6 %. A amostra CMRS-02 apresentou o menor valor (7,3 %). Estes valores confirmam a elevada quantidade de cinzas que possuem as amostras de carvões minerais nacionais e a natureza ácida das mesmas.

É importante investigar o comportamento dos elementos traços durante o beneficiamento e utilização do carvão, bem como prever o comportamento da sua liberação para o meio ambiente (SUAREZ-RUIZe CRELLING, 2009). Com relação aos elementos traços (Tabela 4.3), as maiores ocorrências foram de As, Cr, Mn, Ni e Zn. Embora os elementos traços se mobilizem durante a gaseificação, eles não são liberados diretamente para a atmosfera após a gaseificação, uma vez que o sistema é fechado, e estes elementos podem ser recuperados (SUAREZ-RUIZe CRELLING, 2009).

A Tabela 4.4 apresenta uma comparação dos elementos traços encontrados nas amostras de carvões minerais brasileiros e amostras de carvões minerais provenientes dos Estados Unidos.

Tabela 4.4. Valores médios para os elementos traços encontrados nas amostras de carvões minerais brasileiros, betuminosos e sub-betuminosos, e amostras de carvões dos Estados Unidos.

Metais	Betuminosos	Sub-betuminosos	U.S. ^a
	Ppm		
As	56,83	64,40	24,00
Cd	0,22	0,22	0,50
Co	10,10	12,35	6,00
Cr	63,27	50,10	15,00
Cu	18,60	22,70	16,00
Mo	1,40	1,40	3,30
Mn	119,97	180,45	43,00
Ni	32,40	31,15	14,00
Pb	3,70	3,70	11,00
Zn	111,40	37,55	53,00
Hg	0,12	0,17	0,17

^a Bragg *et al.*, 1997 apud Kalkreuth *et al.*, 2010

Comparado aos carvões dos Estados Unidos, os carvões brasileiros apresentaram altas concentrações dos elementos traços considerados de riscos ambientais, como As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e Zn.

Segundo Kalkreuth *et al.* (2010), os rendimentos substancialmente mais elevados de cinzas dos carvões brasileiros poderiam diluir efetivamente as concentrações dos elementos traços. A maioria dos elementos poderia ser concentrada nas cinzas de fundo dos processos de conversão.

4.2 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PIRÓLISE

Os resultados de porcentagem de perda de voláteis nos testes de pós-devolatilização realizados a 1000°C são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Perda de matéria volátil nos ensaios de pós-devolatilização das amostras de *char* (%).

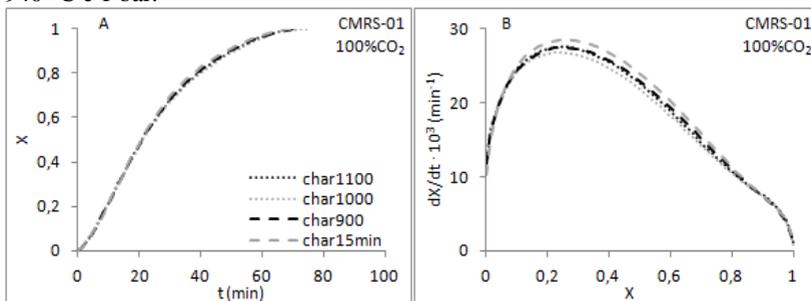
Char900	Char1000	Char1100	Char15min*
2,5	2,6	1,8	1,8

* A amostra Char 15 min foi pirolisada a 900°C e tempo de residência de 15 min; já as demais amostras tiveram tempo de residência de 5 min.

Verificou-se uma pequena variação na massa e também que as perdas de matéria volátil apresentaram valores próximos a 2 %, os quais não são considerados valores significativos de perda de massa.

Os resultados de conversão de carbono em função do tempo e taxa de reação aparente (dX/dt) em função da conversão para as reações de gaseificação com CO₂ das amostras (Char1100, Char1000, Char900 e Char15min) a 940 °C e 1 bar são mostrados na Figura 4.1.

Figura 4.1. (A) Conversão de carbono em função do tempo e (B) Taxa de reação aparente em função da conversão, para as reações de gaseificação com CO₂ a 940 °C e 1 bar.



Verificou-se na Figura 4.1 (A) que a massa de carbono foi completamente consumida em um tempo de reação inferior a 80 min, para todas as amostras.

Os resultados de taxa de reação aparente em conversão de 20 % de carbono são apresentados na Tabela 4.6. O valor de 20 % de conversão foi escolhido para a comparação dos valores de taxa de reação, pois este valor se aproxima do máximo valor de taxa de reação (ou seja, da reatividade máxima).

Tabela 4.6. Taxa de reação aparente a 20 % de conversão para as reações de gaseificação com CO₂ a 940 °C e 1 bar.

Amostra	$dX/dt_{X=20\%} \cdot 10^3 \text{ (mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$
char1100	27,31
char1000	26,64
char900	27,19
char15min	28,10

De acordo com a Figura 4.1 (B) e a Tabela 4.6, as amostras apresentaram valores de reatividades muito semelhantes, independentemente da temperatura de pirólise ou do tempo de residência.

Wu *et al.* (2009) estudaram a gaseificação com CO₂ de carvões minerais, onde os *chars* foram preparados em diferentes condições. Nos experimentos com pirólise lenta, à pressão atmosférica e temperaturas entre 950-1400 °C, eles observaram que os *chars* produzidos na menor temperatura apresentaram maior reatividade em atmosfera de CO₂.

Radovic, Walker e Jenkins (1983) estudaram o efeito da temperatura em *char* proveniente de linhito, e encontraram que o

*char*pirolisado em temperaturas mais elevadas apresentou uma diminuição na reatividade.

As temperaturas de pirólise deveriam ser iguais ou superiores às temperaturas de reações, para evitar, durante a reação, uma pós-devolatilização que conduziria a uma alteração na estrutura original dos *chars*. Os resultados de pós-devolatilização dos *chars* também mostraram que não há diferenças significativas, ou seja, que não ocorreram alterações na estrutura do *char*.

De acordo com os dados apresentados e com dados da literatura (WUet *al.*, 2009;RADOVIC, WALKER e JENKINS, 1983) optou-se por pirolisar as amostras (a serem utilizadas nos testes de gaseificação) na temperatura de 900 °C e tempo de residência de 5 min.

4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS DE CHAR

Para avaliar o comportamento das amostras pirolisadas, ou seja, dos *chars* produzidos a partir dos carvões minerais, suas propriedades físico-químicas e estruturais foram determinadas pela análise imediata, elementar, estrutura porosa e massa específica. Os resultados das análises estão apresentados na Tabela 4.7 e 4.8.

Estes resultados serão discutidos juntamente com os resultados obtidos nas reações de gaseificação com vapor d'água nos próximos itens, associando, assim, as taxas de reação das amostras às suas características físico-químicas.

Tabela 4.7. Análises de caracterização dos chars provenientes dos carvões minerais em estudo.

Amostra	Char CMSC-01	Char CMSC-02	Char CMSC-04	Char CMRS-01	Char CMRS-02
Análise imediata					
CZ (% , b.s. ¹)	59,7	42,6	54,4	56,0	41,8
MV (% , b.s.)	3,8	6,7	5,7	6,9	6,9
CF (% , b.s.)	36,5	50,7	39,9	37,1	51,3
Análise Elementar					
C (% , b.s.)	33,5	50,1	42,0	41,1	51,8
H (% , b.s.)	0,5	0,5	0,6	0,5	0,8
N (% , b.s.)	1,9	0,9	1,6	0,4	2,1
S (% , b.s.)	1,2	1,1	1,2	1,5	0,7
O (% , b.s.)	3,20	4,8	0,2	0,5	2,8
Massa específica					
Massa específica aparente (g·cm ⁻³)	0,53	0,52	0,77	0,59	0,50
Massa específica real (g·cm ⁻³) ± SD ²	2,13±0,01	2,21±0,01	2,75±0,06	2,97±0,04	2,12±0,01

¹b.s - base seca; ²SD – desvio padrão

Tabela 4. 8. Estrutura porosa dos chars.

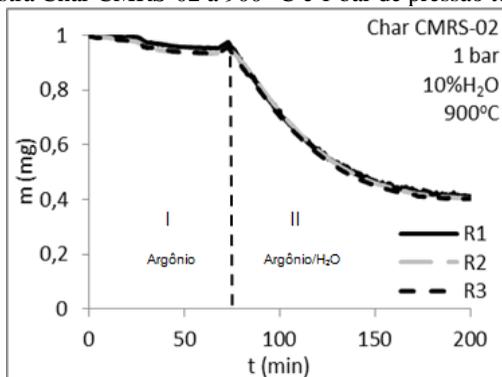
	Char CMSC-01	Char CMSC-02	Char CMSC-04	Char CMRS-01	Char CMRS-02
Area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)					
Área superficial (BET)	2,17	3,08	8,27	22,68	18,22
ÁreaMicroporosa (Plot-t)	1,10	0,86	2,90	17,19	12,77
Área superficial externa (Plot-t)	1,07	2,21	5,36	5,49	5,44
Área superficial (BJH)	1,61	2,42	3,68	3,56	3,92
Volume ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)					
Volume de microporos (Plot-t)	0,0005	0,0003	0,0013	0,0079	0,0059
Tamanho do poro (Å)					
Diâmetro médio do poro	148,17	150,12	83,23	45,78	48,48

4.4 GASEIFICAÇÃO

4.4.2 Reprodutibilidade dos experimentos

Os perfis termogravimétricos das reações com a amostra Char CMRS-02 são mostrados na Figura 4.2.

Figura 4.2. Perfil termogravimétrico para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMRS-02 a 900 °C e 1 bar de pressão total.



Observou-se que os três experimentos apresentaram perfis termogravimétricos semelhantes. No período I, quando a amostra é aquecida em atmosfera inerte, as perdas de massa variaram entre 5,28 e 6,64 %. Este resultado mostrou a homogeneidade da amostra e corroborou com os resultados de análise imediata, onde a amostra Char CMRS-02 possui aproximadamente 6 % de matéria volátil residual. O mesmo ocorreu para as demais amostras.

Os resultados de conversão de carbono em função do tempo para as reações de gaseificação com vapor d' água das amostras em estudo a 900 °C e 1 bar são mostrados na Figura 4.3. A partir destes resultados de reatividade calculou-se a média entre os valores, o desvio médio e o desvio padrão dos valores.

Os dados de reatividade em 20 % de conversão do carbono são apresentados na Tabela 4.9.

Figura 4.3. Conversão de carbono em função do tempo para as reações de gaseificação com vapor d'água das amostras a 900 °C e 1 bar de pressão total.

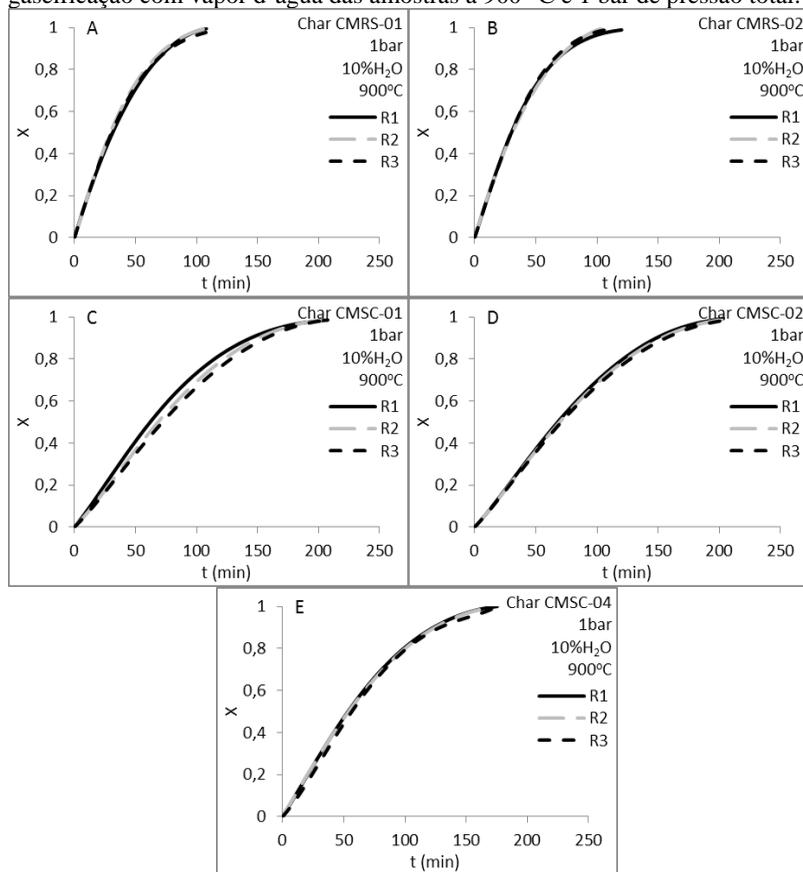


Tabela 4.9. Taxa de reação aparente 20 % de conversão para as reações de gaseificação com vapor d' água a 900 °C e 1 bar de pressão total.

Experimento	$dX/dt_{X=20\%} \cdot 10^3 \text{ (mg} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$				
	CMRS-01	CMRS-02	CMSC-01	CMSC-02	CMSC-04
R1	16,87	17,38	8,48	7,76	9,71
R2	17,87	16,83	7,73	7,53	9,59
R3	17,16	17,42	7,30	7,42	9,47
Média	17,52	17,38	7,73	7,53	9,59
Desvio Médio	±0,36	±0,25	±0,43	±0,13	±0,08
Desvio padrão (SD)	±0,51	±0,33	±0,60	±0,18	±0,12

O valor de desvio padrão encontrado para as três corridas entre as amostras em estudo variou entre 0,12 e 0,60, o que pode ser tomado como uma pequena variação entre os experimentos. Estes valores de desvios encontrados serão utilizados como o erro das medidas de reatividade para cada amostra no decorrer do estudo.

4.4.3 Determinação das condições experimentais para as reações de gaseificação com vapor d'água

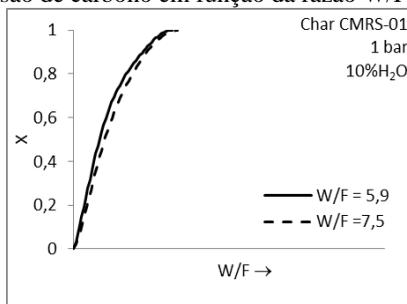
Em muitas reações heterogêneas, a velocidade global de reação pode ser limitada por transferência de massa externa, difusão interna nos poros e reação química. Para determinar as condições experimentais para as reações de gaseificação garantindo regime cinético foram avaliadas condições experimentais a fim de eliminar qualquer efeito de transferência de massa externa e difusão interna nos poros para as reações em estudo.

Para avaliação de transferência de massa externa, reações de gaseificação com vapor d'água foram realizadas com diferentes vazões de gás e com a faixa granulométrica da amostra, a massa e a temperatura constantes. Para avaliar o efeito de difusão interna nos poros, foi calculado o critério de Weisz-Prater para reações entre diferentes temperaturas. E, por fim, para confirmar a ausência destes dois efeitos foi calculado o fator de efetividade para garantir que as reações ocorreriam em regime cinético.

Para avaliação dos efeitos de transferência de massa externa, reações de gaseificação com vapor d'água foram realizadas com a amostra Char CMRS-01, faixa granulométrica <0,1 mm, 100 mg, diferentes razões W/F_{A0} , a 925°C e 1 bar de pressão total.

Foram realizados experimentos a diferentes velocidades lineares (razão W/F_{A0}), quando as curvas não coincidem o efeito de transferência de massa externa são significativos e pode estar influenciando a taxa de reação. Se as curvas coincidirem o efeito de transferência de massa provavelmente não influencia a taxa de reação. Foram realizados experimentos com duas razões W/F_{A0} e os resultados da conversão estão mostrados na Figura 4.4.

Figura 4.4. Conversão de carbono em função da razão W/F_{A0} a 925 °C e 1 bar.



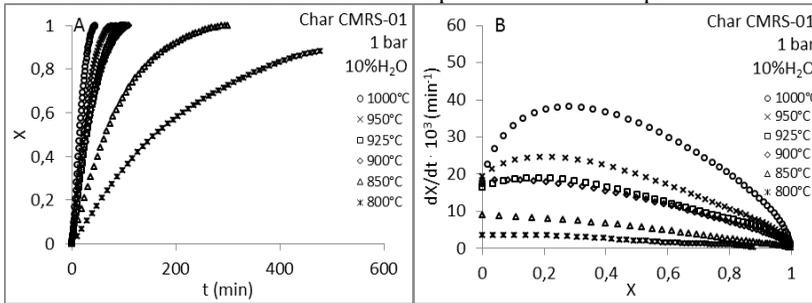
De acordo com a Figura 4.4 observa-se que as curvas são praticamente coincidentes, logo, afirma-se que o efeito de transferência de massa externa não está influenciando a taxa de reação, ou seja, as reações estão dentro da faixa de Regime I. Dessa forma, selecionou-se a vazão de $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ para a realização dos experimentos posteriores.

Com a determinação das condições operacionais (massa de 100mg e vazão de gás de $300 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$), garantiu-se a eliminação dos efeitos de transferência de massa externa nas reações de gaseificação. A utilização desta vazão de $300 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ também foi uma vantagem em relação à análise dos produtos gasosos. Assim, foi reduzida a diluição dos produtos com o gás inerte (argônio).

Para avaliar o efeito de difusão interna nos poros, foi utilizado o critério de Weisz-Prater. Para esta avaliação, foram utilizados experimentos de gaseificação com massa de 100 mg, faixa granulométrica $< 0,1 \text{ mm}$, vazão de agente gaseificante de $300 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$ e temperatura entre 800 e 1000 °C. Assim, avaliaram-se as condições operacionais a fim de garantir condições em Regime I para os experimentos.

A aplicação deste critério foi realizada nos experimentos de gaseificação da amostra Char CMRS-01 em diferentes temperaturas. Os resultados de conversão de carbono em função do tempo e a taxa de reação em função da conversão para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMRS-01 entre 800 e 1000 °C são mostrados na Figura 4.5.

Figura 4.5. (A) Conversão de carbono em função do tempo e (B) Taxa de reação em função da conversão para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMRS-01 em diferentes temperaturas e 1 bar de pressão total.



A Tabela 4.11 apresenta os valores do parâmetro de Weisz-Prater para as reações de gaseificação com massa de 100 mg, faixa granulométrica < 0,1 mm, vazão de agente gaseificante de 300 mL_N·min⁻¹ e temperatura entre 800 e 1000 °C.

Tabela 4.101. Valores da difusividade efetiva, parâmetro de Weisz-Prater, $\eta\phi^2$ e fator de efetividade para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMRS-01.

Temperatura (°C)	$D_{\text{eff}} \cdot 10^3$ (cm ² ·s ⁻¹)	C_{WP}	$\eta\phi^2$	η
800	3,70	0,00090	0,006	1
850	3,78	0,00233	0,019	1
900	3,87	0,00466	0,057	1
925	3,91	0,00500	0,074	1
950	3,95	0,00693	0,125	0,98
1000	4,03	0,01198	0,373	0,9

Destes resultados, pode-se garantir ausência de difusão interna nos poros (Regime II) para valores muito menores que a unidade. Uma vez garantida a ausência de difusão nos poros, também é eliminada a possibilidade de efeitos de transferência de massa externa (Regime III), pois já estamos avaliando o regime II. É importante ressaltar que o regime III é observado em temperaturas superiores a 1300 °C (LAURENDEAU, 1978; WALKER, RUSINKO e AUSTIN, 1959), o que confirma a eliminação dos efeitos de transferência de massa externa.

A Tabela 4.11 também apresenta os resultados de $\eta\phi^2$ e fator de efetividade (η) calculado pelo método gráfico proposto por Mehta e Aris (1971).

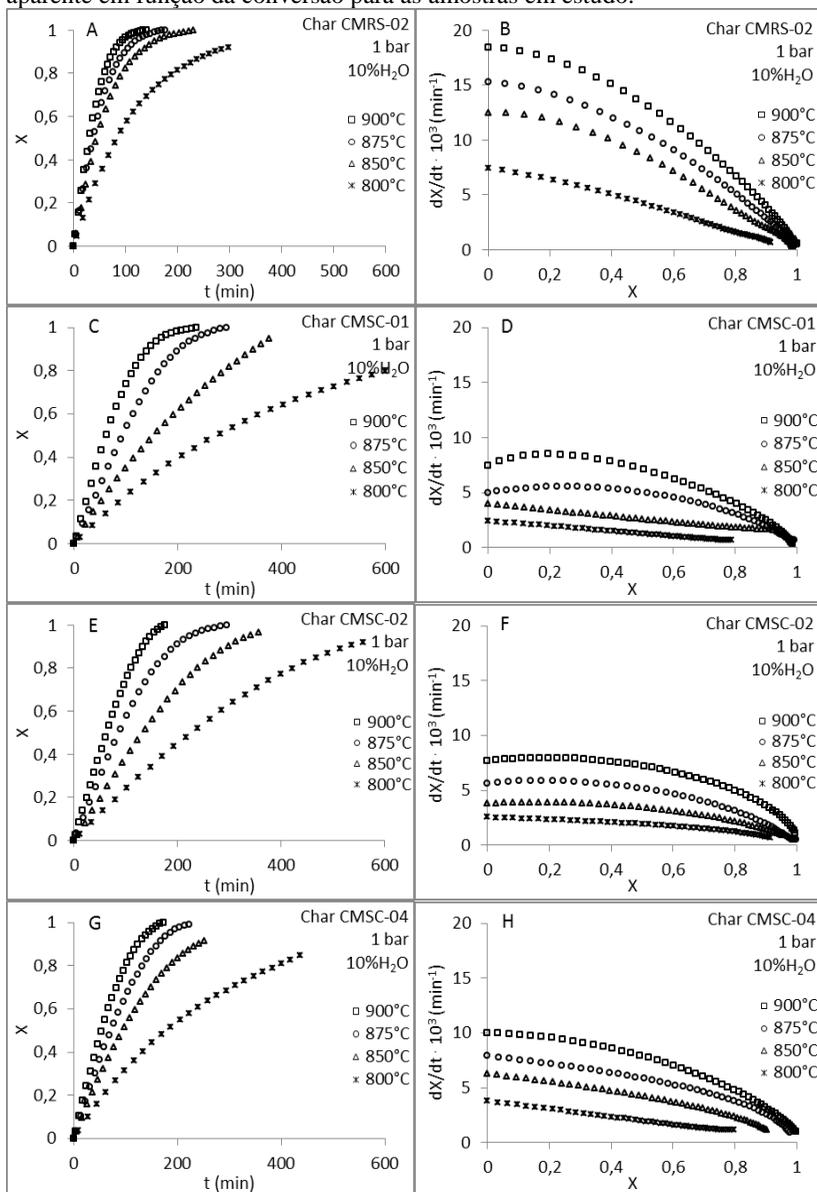
Os resultados da avaliação de transferência de massa externa nas reações e do critério de Weisz-Prater somados ao fator de efetividade garantem que o Regime I controla as reações em temperaturas inferiores a 900 °C com vazão de agente gasificante $300 \text{ mL}_N \cdot \text{min}^{-1}$, 100 mg de amostra e faixa granulométrica $< 0,1 \text{ mm}$. Vale ressaltar com 100 mg é formada uma fina camada de amostra no cadinho e que o tamanho das partículas é muito pequeno o que também contribui para as condições em regime cinético.

4.4.4 Avaliação do efeito da temperatura sobre a taxa de reação de gaseificação com vapor d'água

Existem diversos parâmetros que podem afetar o processo de gaseificação e a temperatura é um dos mais importantes (TABA *et al.*, 2012). Neste item, foi avaliado o efeito da temperatura sobre a taxa de reação para os *chars* produzidos a partir dos carvões minerais.

Os resultados de conversão de carbono em função do tempo e taxa de reação aparente (dX/dt) em função da conversão, em temperaturas entre 800 e 900°C, são mostrados na Figura 4.6.

Figura 4.6. Conversão de carbono em função do tempo e taxa de reação aparente em função da conversão para as amostras em estudo.



Verifica-se na Figura 4.6 que para as amostras Char CMRS-02, provenientes de carvão sub-betuminoso, a massa de carbono foi completamente consumida, em um tempo de reação de 272, 230, 160 e 140 min, para as temperaturas de 800,850, 875 e 900°C, respectivamente.

Verifica-se que, para as amostras Char CMSC-01, Char CMSC-02 e Char CMSC-04, provenientes de carvões betuminosos, a massa de carbono foi completamente consumida em um tempo de reação de 236, 177 e 160 min na temperatura de 900 °C, respectivamente. Observa-se também que nas temperaturas de 800, 875 e 850 °C, a amostra Char CMSC-04 também teve sua massa de carbono completamente consumida em menor tempo do que as amostras Char CMSC-01 e Char CMSC-02.

Os resultados de taxa de reação aparente em conversão de 20% de carbono são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.112. Taxa de reação aparente a 20 % de conversão para as reações de gaseificação com vapor d'água entre 900 e 800 °C e 1 bar.

Amostra	$dX/dt \cdot 10^3 \text{ (mg}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\text{)}$			
	900°C	875°C	850°C	800°C
Char CMRS-02	17,39±0,33	14,19±0,33	11,84±0,33	6,41±0,33
Char CMSC-01	8,48±0,60	5,53±0,60	3,41±0,60	1,97±0,60
Char CMSC-02	7,97±0,18	5,88±0,18	3,84±0,18	2,27±0,18
Char CMSC-04	9,59±0,12	7,22±0,12	5,59±0,12	3,01±0,12

Destes resultados foi observado que a taxa de reação depende fortemente da temperatura, o que foi observado para todas as amostras.

Da Figura 4.6 pode ser verificado que para a faixa de temperatura estudada, o perfil da curva X em função de *t* depende fortemente das propriedades específicas de carvão, sendo que a amostrasub-betuminosa apresentou uma taxa de conversão mais elevada, provavelmente relacionada com o *rank* mais baixo. Também pode ser observado que o efeito da temperatura sobre a taxa de reação foi mais pronunciado para as amostras betuminosas. Miura, Hashimoto e Silveston (1989) estudaram a reatividade de 68 carvões e encontraram que carvões de baixo *rank* apresentaram reatividade superior a carvões de alto *rank*.

Assim como foi calculado o parâmetro de Weisz-Prater e fator de efetividade para a amostra Char CMRS-01 no item 4.4.3, eles também foram calculados para todas as amostras. As Tabelas 4.13, 4.14 e 4.15 apresentam os valores de difusividade efetiva, parâmetro de Weisz-Prater e fator de efetividade, respectivamente.

Tabela 4.123. Valores da difusividade efetiva para as reações de gaseificação com vapor d'água das amostras em estudo.

T (°C)	$D_{\text{eff}} 10^3 (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$			
	Char CMRS-02	Char CMSC-01	Char CMSC-02	Char CMSC-04
800	3,92	1,19	1,21	6,71
850	4,01	1,22	1,23	6,87
875	4,05	1,23	1,25	6,95
900	4,09	1,24	1,26	7,03

Tabela 4.134. Valores do parâmetro de Weisz-Prater para as reações de gaseificação com vapor d'água das amostras em estudo.

T (°C)	C_{WP}			
	Char CMRS-02	Char CMSC-01	Char CMSC-02	Char CMSC-04
800	0,00110	0,00011	0,00016	0,00048
850	0,00230	0,00023	0,00030	0,00105
875	0,00286	0,00046	0,00047	0,00143
900	0,00362	0,00067	0,00064	0,00208

Tabela 4. 145. Valores $\eta\phi^2$ e fator de efetividade para as reações de gaseificação com vapor d'água das amostras em estudo.

T (°C)	$\eta\phi^2 / \eta$			
	Char CMRS-02	Char CMSC-01	Char CMSC-02	Char CMSC-04
800	0,010/1	0,001/1	0,002/1	0,003/1
850	0,030/1	0,003/1	0,010/1	0,009/1
875	0,038/1	0,015/1	0,015/1	0,006/1
900	0,053/1	0,016/1	0,021/1	0,036/1

Destes resultados pode-se confirmar a eliminação dos efeitos difusivos nestas reações de gaseificação com vapor d'água para todas as amostras em estudo. As diferenças entre a reatividade das amostrassero discutidas com maiores detalhes no item 4.4.6 onde serão aplicados modelos cinéticos.

4.4.6 Avaliação dos modelos cinéticos e determinação dos parâmetros cinéticos para as reações de gaseificação com vapor d'água

Foram avaliados dois modelos cinéticos, homogêneo e núcleo não reagido, para determinação das constantes da taxa de reação e

parâmetros cinéticos das amostras em estudo. Os modelos foram aplicados às reações de gaseificação com vapor d'água em temperaturas entre 800 a 900°C, fração mássica de vapor d'água de 10 % e pressão total do sistema de 1 bar.

A faixa de 5 a 80% de conversão para o ajuste dos modelos foi escolhida por dois motivos. Primeiramente quando um modelo cinético é avaliado, se define uma faixa de conversão, pois é muito difícil um modelo teórico se ajustar até 100% de conversão. Geralmente são utilizados intervalos entre 20 a 70%. Segundo motivo: quando ocorre a troca de atmosfera dentro do reator (argônio para argônio/vapor d'água) ela não é instantânea. Logo, optou-se por desconsiderar os primeiros 5% de conversão.

Os resultados da aplicação dos modelos, entre conversões de 5 e 80% para a amostra Char CMRS-02, são mostrados na Figura 4.7 (A) e (B). Destas aplicações, foram determinadas as constantes das taxas de reação para cada temperatura com os dois modelos. O gráfico de Arrhenius é mostrado na Figura 4.7 (C). Os resultados das constantes das taxas de reação estão apresentados na Tabela 4.16. Para o restante das amostras em estudos as figuras e tabelas estão no Apêndice A.

Figura 4.7. (A) Modelo homogêneo (MH); (B) Modelo do núcleo não reagido (MNRR); (C) Gráfico de Arrhenius para determinação dos parâmetros cinéticos para as reações de gaseificação da amostra Char CMRS-02 em diferentes temperaturas e 1 bar.

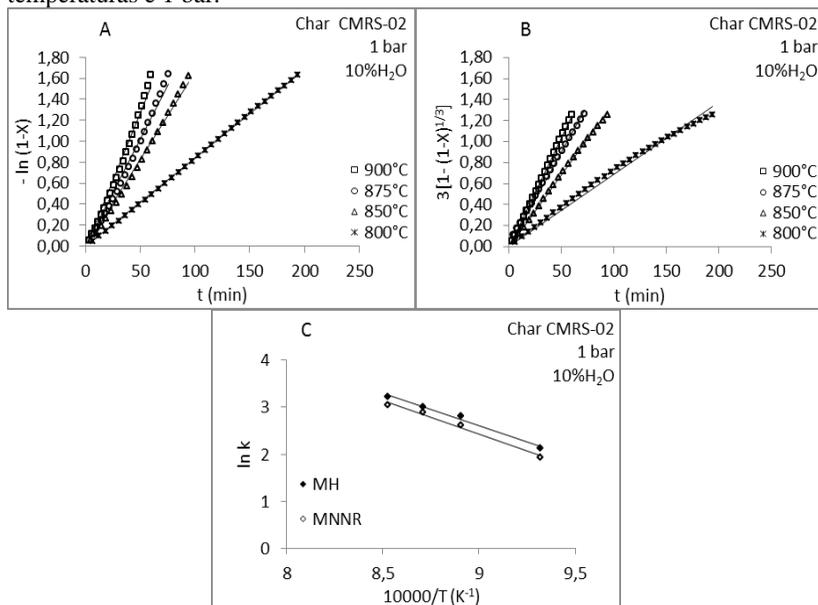


Tabela 4.156. Constante da taxa de reação calculada para o modelo homogêneo (k_{MH}) e modelo do núcleo não reagido (k_{MNRR}) para as reações de gaseificação da amostra Char CMRS-02.

T (°C)	Modelos			
	$-\ln(1-X)$		$3[1-(1-X)]^{1/3}$	
	$k_{MH} \cdot 10^3 (\text{min}^{-1})$	R	$k_{MNRR} \cdot 10^3 (\text{min}^{-1})$	R
900	25,30±0,038	0,9847	20,90±0,004	0,9993
875	20,40±0,033	0,9882	18,10±0,004	0,9950
850	16,60±0,021	0,9931	13,70±0,013	0,9989
800	8,40±0,005	0,9996	6,90±0,026	0,9906

Dos valores apresentados na Tabela 4.17, os que possuem melhores coeficientes de correlação são aqueles provenientes do ajuste do modelo do núcleo não reagido, os quais variaram entre 0,9950 e 0,9993. O modelo homogêneo apresentou valores entre 0,9847 e 0,9996. O mesmo comportamento foi observado para as demais amostras.

Embora os valores de coeficiente de correlação provenientes dos dois modelos cinéticos avaliados sejam próximos, optou-se por adotar o modelo do núcleo não reagido como o modelo que descreve as reações de gaseificação dos carvões nacionais com vapor d'água. A escolha deste modelo deve-se a descrição do fenômeno físico que ocorre nas reações.

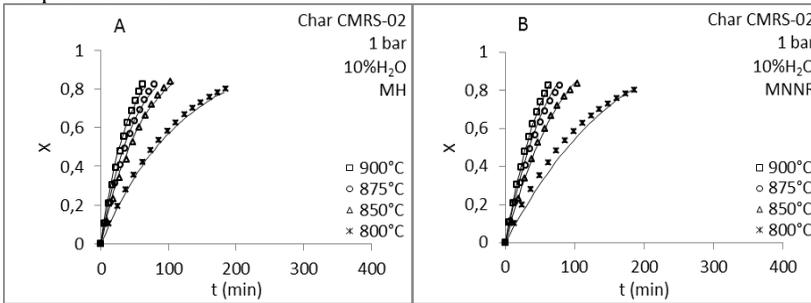
O modelo do núcleo não reagido ajustou-se muito bem aos dados experimentais. Isto pode ser explicado porque o modelo não considera as alterações físicas durante a reação e assume que a reação ocorre na superfície externa da partícula movendo-se gradualmente para dentro do sólido, deixando uma camada de cinzas. Embora os carvões estudados possuam altos teores de cinzas, as camadas de cinzas não interferiram na constante da taxa de reação. As partículas em estudo apresentaram baixos valores de área superficial e volume de poros, como pode ser observado (Tabela 4.8), fato que contribui para o bom ajuste do modelo.

Os valores das constantes das taxa de reação apresentados na Tabela 4.17 evidenciam novamente que as reações de gaseificação de carvões nacionais dependem fortemente da temperatura.

Mühlen, van Heek e Jüntgen(1985) observaram um perfil constante para a taxa de reação para conversões entre 30 e 70 % para reações de gaseificação com carvões alemães. José (1989) encontrou um perfil constante para a conversão de 10 a 70% na gaseificação de carvão vapor brasileiros. Neste estudo foi encontrado um perfil constante para taxa de reação para a conversão de 5-80%.

Este resultado pode ser confirmado na Figura 4.8, a qual mostra uma comparação entre os dados de conversão experimentais e conversões preditos por modelo. Nesta figura são apresentados resultados somente até 80 % de conversão, pois o modelo foi ajustado até este valor de conversão. Acima deste valor o modelo apresenta desvios.

Figura 4.8. Ajuste: (A) Modelo homogêneo; (B) Modelo do núcleo não reagido para as reações de gaseificação da amostra Char CMRS-02 em diferentes temperaturas e 1 bar.



A Figura 4.8 apresenta os dados experimentais na forma de conversão em função do tempo com o respectivo ajuste dos modelos, representados pelas linhas contínuas. Dos dados mostrados na Figura 4.8 observa-se que o modelo do núcleo não reagido foi o modelo que melhor descreveu o comportamento dos carvões durante a gaseificação nas condições estudadas, para uma faixa de grau de conversão de 5 a 80%. Os resultados do ajuste dos modelos para as demais amostras estão no Apêndice A.

Observamos que somente para a amostra Char CMRS-02 na temperatura de 800 °C o modelo homogêneo apresentou melhor ajuste do que o modelo do núcleo não reagido, pois a 800 °C a reação para esta amostra foi mais lenta, provavelmente permitindo que o agente gaseificante se difundisse nos poros. Comportamento semelhante foi encontrado por Schmal, Monteiro e Castellan (1982) em estudos sobre gaseificação de carvões sub-betuminosos com vapor d'água, onde o modelo homogêneo se ajustou bem a temperaturas inferiores a 800 °C.

Na literatura existem dois estudos sobre a gaseificação do carvão brasileiro com vapor d'água, sub-betuminoso (JOSÉ, 1989) e betuminoso (SCHMAL, MONTEIRO e CASTELLAN, 1982). Ambos os estudos mostraram que o modelo do núcleo não reagido descreveu bem o comportamento das reações.

A Tabela 4.17 apresenta os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial para todas as amostras em estudo calculado a partir do modelo do núcleo não reagido.

Tabela 4.167. Parâmetros cinéticos calculados pelo modelo do núcleo não reagido para as reações de gaseificação das amostras em estudo.

Amostras	$3[1-(1-X)^{1/3}]$		R
	E_a (kJ.mol ⁻¹)	k_o (min ⁻¹)	
Char CMRS-02	119±0,077	4,55.10 ³	0,9837
Char CMSC-01	170±0,114	4,10.10 ⁵	0,9827
Char CMSC-02	139±0,088	1,65.10 ⁴	0,9843
Char CMSC-04	136±0,041	1,51.10 ⁴	0,9964

Foram encontrados valores de energia de ativação entre 119 e 170,73 kJ.mol⁻¹ e fator pré-exponencial entre 4,10.10⁵ e 4,55.10³min⁻¹. Assim, os valores determinados neste estudo estão dentro da faixa determinada pela literatura (CHAN e PAPIC,1976;SCHMAL,MONTEIROe CASTELLANN, 1982; JOSÉ, 1989; WU *et al.*2006; EVERSON *et al.* 2006; LIU *et al.* 2010). Dos valores de energia de ativação encontrados confirma-se novamente que as reações de gaseificação de carvões nacionais com vapor d'água, nas condições estudadas, estão dentro do regime cinético (Regime I).

Equações cinéticas foram determinadas a fim de calcular a constante da taxa de reação de acordo com os parâmetros cinéticos encontrados pelo modelo de núcleo não reagido (Tabela 4.18).

Tabela 4.18. Equações da constante da taxa de reação para as amostras, determinadas pelo modelo do núcleo não reagido, para as reações de gaseificação com vapor d'água.

Amostra	Equações cinéticas (min ⁻¹)
Char CMRS-02	$k = 4,55 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{119000}{R \cdot T}\right)$
Char CMSC-01	$k = 4,10 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{170000}{R \cdot T}\right)$
Char CMSC-02	$k = 1,65 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{139000}{R \cdot T}\right)$
Char CMSC-04	$k = 1,51 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{136000}{R \cdot T}\right)$

A Tabela 4.19 apresenta os valores da constante da taxa de reação calculados pelo modelo que melhor descreveu as reações, o modelo do núcleo não reagido.

Tabela 4.19. Constante da taxa de reação calculada pelo modelo do núcleo não reagido para as reações de gaseificação com vapor d' água das amostras.

T (°C)	$k_{\text{calc}} \cdot 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$			
	Char CMRS-02	Char CMSC-01	Char CMSC-02	Char CMSC-04
900	20,90±0,004	10,40±0,017	10,30±0,032	11,90±0,016
875	18,10±0,004	7,50±0,028	7,90±0,023	9,50±0,054
850	13,70±0,013	4,10±0,049	4,90±0,024	6,60±0,005
800	6,90±0,026	2,10±0,016	2,80±0,016	3,30±0,016

Dos resultados apresentados, verificou-se que para os carvão sub-betuminoso os valores da constante da taxa foram superiores aos encontrados para os carvões betuminosos.

Estes resultados corroboram os resultados apresentados no item 4.4.4, onde foram discutidas taxas de reação aparente. Em relação a reatividade em ordem decrescente tem-se: Char CMRS-02 > Char CMSC-04 > Char CMSC-02 > Char CMSC-01.

A partir destes resultados, foi possível observar que o carvão sub-betuminoso é mais reativo que os carvões betuminosos, o que pode ser relacionado ao conteúdo vitrinita e liptinita, uma vez que altos teores destes macerais aumentam a taxa de reação. Comparando o conteúdo de vitrinita, pode-se notar que o carvão sub-betuminoso apresenta teores de vitrinita entre 50,8% enquanto que os betuminosos apresentam teores entre 21 e 34 %. Consequentemente a amostra com maior teor de vitrinita e liptinita apresenta maior razão H/C o que influencia na taxa de reação. Messenböcket *al.* (2000), em suas pesquisas com carvões ricos em vitrinita e liptinita, encontraram que altos teores destes macerais aumentam a taxa de reação em reações de gaseificação com vapor d' água.

Os carvões em estudo são carvões com diferentes *ranks* e também diferente formação geológica, sendo os carvões de menor *rank* os mais reativos.

Com relação à formação geológica dos carvões em estudo, estudos realizados por Kalkreuth *al.* (2006) e (2010) com carvões nacionais mostraram que os carvões sub-betuminosos tiveram a sua formação devido ao sistema deposicional denominado lagoa-barreira enquanto que o sistema deposicional dos carvões betuminosos era do tipo estuário-barreira.

Walker (1981), Jenkins, Nandi e Walker (1973) e Solano, Mahajan e Walker (1979), em estudos sobre a reatividade de *chars* com ar e H₂O, concluíram que a reatividade do *char* geralmente aumenta com

a diminuição do *rank* da amostra na presença de uma atmosfera de gás oxidante. Assim como Fung e Kim (1983) e van Heek e Müllen (1985) em seus estudos de gaseificação com carvões também encontraram que a reatividade é dependente do *rank* do carvão, onde quanto maior o *rank* do carvão menor é a reatividade.

Quanto maior é o *rank*, maior é o grau de coalificação do carvão e maior a aromaticidade de carbono, isto é, maior é a fração de carbono em anéis aromáticos. Por isso, é mais difícil de ocorrer a reação do carbono com o agente gaseificante, diminuindo a reatividade (MIKNIS, 1995).

Entre as propriedades dos carvões minerais o que mais influenciou na reatividade foi o *rank* do carvão.

Comparando os carvões betuminosos, a amostra CMSC-04 apresentou maior teor de Fe, Na, Mg e K do que a amostra CMSC-01 e também maior área superficial, o que poderia ser atribuído a maior reatividade para a amostra Char CMSC-04.

Outra comparação válida neste estudo está relacionada aos tipos de amostras, pois tem-se amostras de carvões minerais do tipo carvão energético 4500 e 5200. As amostras Char CMRS-02 e Char CMSC-02 são amostras do tipo 5200, ou seja, possuem um teor de cinzas muito semelhante. Foi observado que o Char CMRS-02 possui reatividade superior ao Char CMSC-02, evidenciando que o *rank* do carvão influenciou significativamente na reatividade.

Já as amostras Char CMSC-01 e Char CMSC-04 são amostras do tipo 4500. Foi observado que o Char CMSC-04 possui reatividade superior ao Char CMSC-01. Este fato que pode ser atribuído a maiores quantidades de Fe, Na, Ca, Mg e K encontrados na amostra Char CMSC-04, os quais podem estar catalisando a reação e também ao valor de área superficial, o qual foi aproximadamente 3 vezes superior ao da amostra Char CMSC-04. Para melhor averiguação da diferença entre essas amostras deveria ser realizados estudos de demineralização.

4.4.7 Avaliação do efeito da pressão total do sistema sobre a taxa da reação

As Figuras 4.9 e 4.10 mostram o efeito da pressão total do sistema sobre a conversão e constante da taxa de reação, respectivamente.

A gaseificação de *char* com vapor d'água a alta pressão tem sido estudada por uma ampla faixa de tipos de carvão a temperatura de 700 a 1000 °C usando vários tipos de equipamentos (BLACKWOOD e MCGRORY, 1958; COPE, SMOOT e HEDMAN, 1989; GOYAL; ZABRANSKY e REHMAT, 1989; HÜTTINGER e NATTERMANN, 1994; AHN *et al.* 2001; TREMEL *et al.* 2012).

Figura 4.9. Efeito da pressão total do sistema sobre a conversão em função do tempo de reação a 900°C.

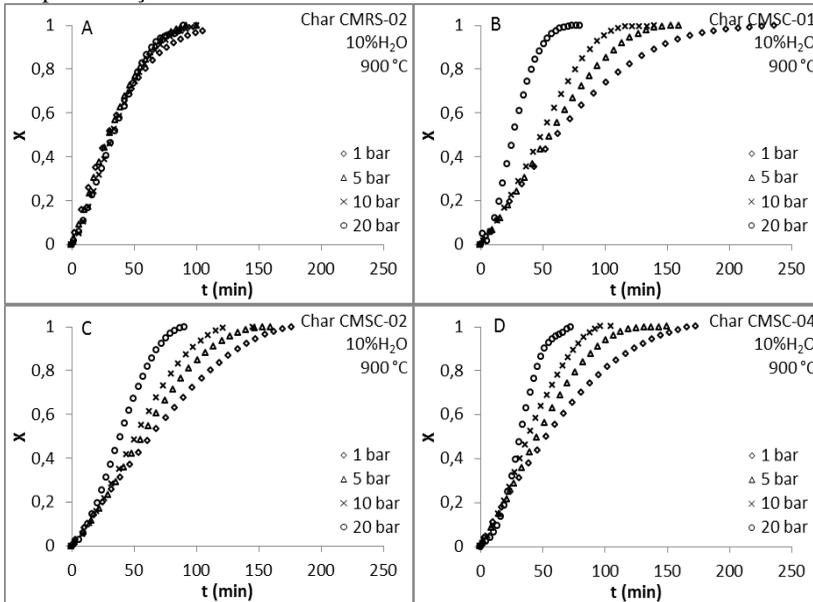
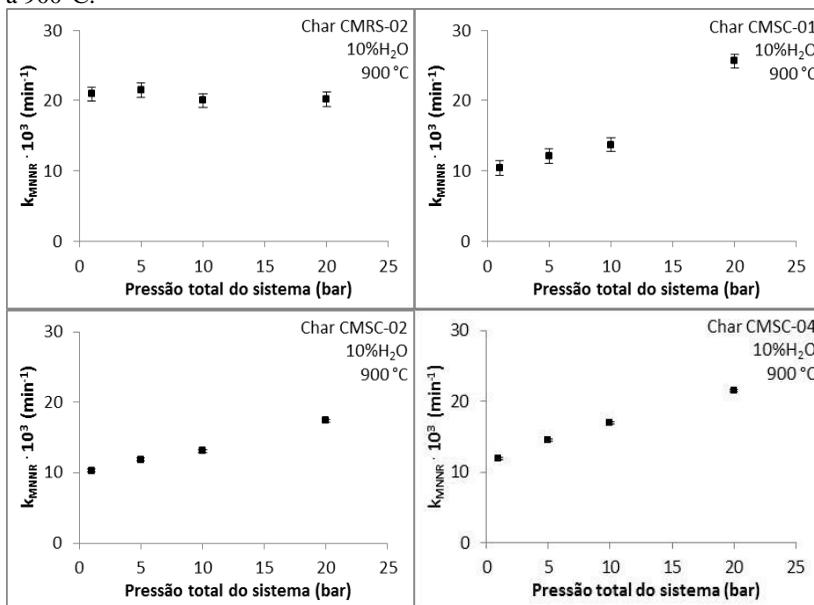


Figura 4.10. Constante da taxa de reação em função da pressão total do sistema a 900°C.



Neste estudo o efeito da pressão total do sistema sobre a taxa de reação foi mais significativo para as amostras betuminosas do que para a amostra sub-betuminosa. Assim como o efeito da temperatura, o efeito da pressão total do sistema foi mais significativo para as amostras betuminosas, uma vez que o *rank* do carvão tem mais influência sobre a taxa de reação.

A amostra sub-betuminosa não apresentou aumento na taxa o que pode ser atribuído a sobreposição do efeito do *rank* do carvão sobre o efeito da pressão total do sistema.

A dependência da pressão para as reações de gaseificação com vapor d'água foi também investigada por Mühlen, van Heek e Jüntgen (1985) utilizando uma termobalança a pressões de até 70 bar. Os resultados mostraram um aumento linear na taxa de reação.

Shaet *al.* (1990) mediram as taxas de reação de gaseificação de sete *chars* preparados a partir de carvões variando o *rank* de linhito a betuminoso, usando uma termobalança pressurizada. As taxas de reação aumentaram com o aumento da pressão até 10 bar.

Goyal, Zabransky e Rehm (1989) estudaram a cinética de gaseificação de *chars*, preparados a partir de carvões betuminosos, com

vapor d'água e mistura vapor d'água-hidrogênio, em uma faixa de temperatura de 925-1038 °C e pressões de 4-28 bar. Eles observaram que a pressão total não apresentou efeitos significativos sobre a taxa de reação. Outros autores como Messenböck, Dugweel e Kandiyoti (1999), Messenböck *et al.* (2000), Li e Xiao(1993) e Ahnet *et al.* (2001) estudaram o efeito da pressão total do sistema sobre a taxa de reação e encontraram os mesmos efeitos.

O efeito da pressão sobre a taxa de gaseificação pode variar de acordo com o *rank* do carvão. Li e Xiao (1993) mediram a taxa de gaseificação com vapor para três *chars* provenientes de carvões chineses e encontraram que a reatividade diminuía como o aumento do *rank*. Isso corrobora os resultados obtidos nesta investigação, onde a amostra sub-betuminosa foi mais reativa do que as amostras betuminosas.

4.4.8 Distribuição dos produtos das reações de gaseificação com vapor d'água em diferentes temperaturas

Os produtos das reações de gaseificação foram analisados em temperaturas entre 800 e 900°C e 1 bar e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.11e 4.14.

Figura 4.11. A composição dos produtos para a amostra Char CMRS-02.

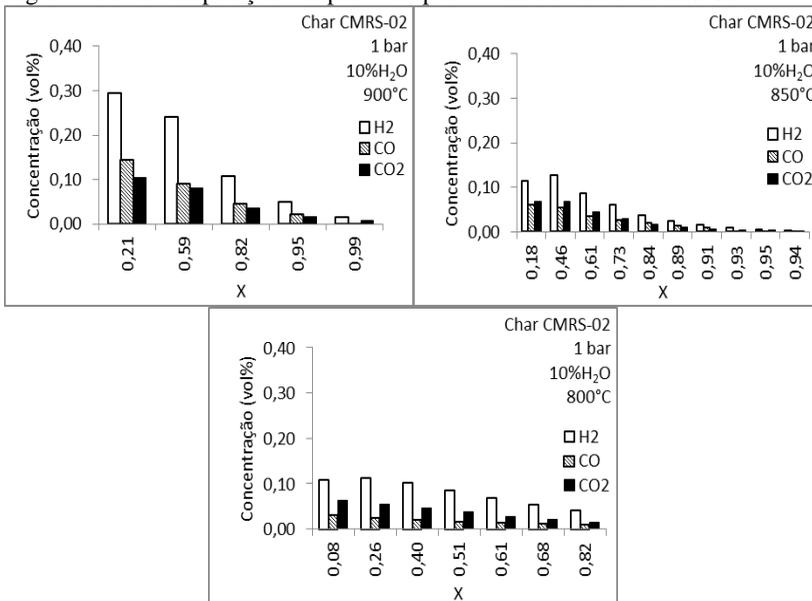


Figura 4.12. A composição dos produtos para a amostra Char CMSC-01.

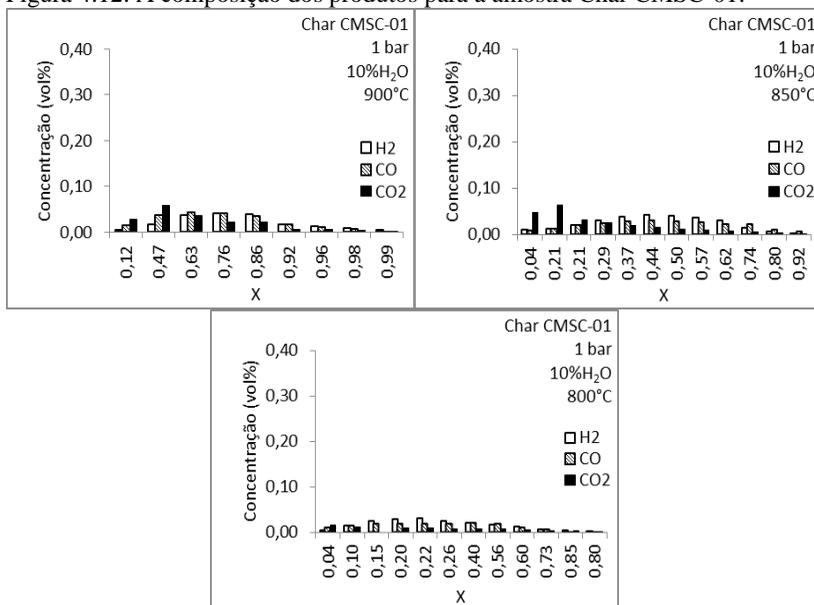


Figura 4.13. A composição dos produtos para a amostra Char CMSC-02.

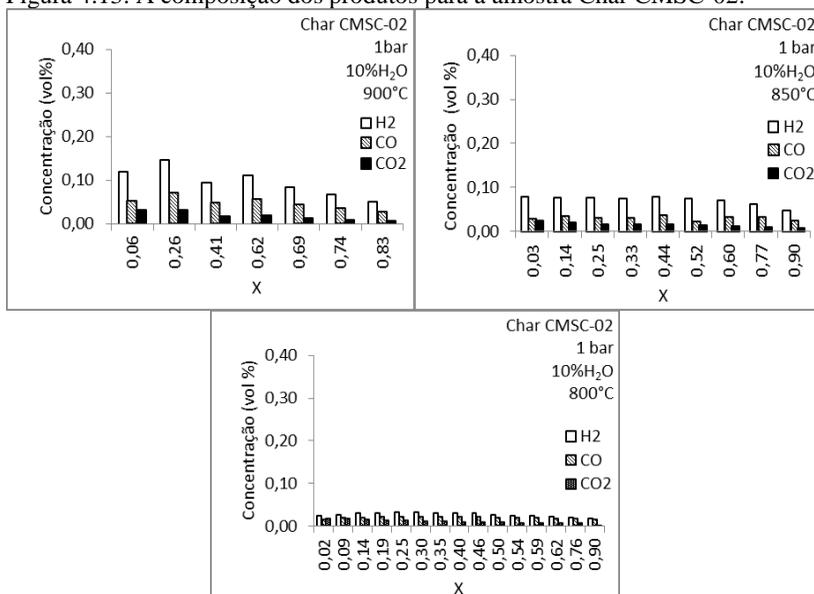
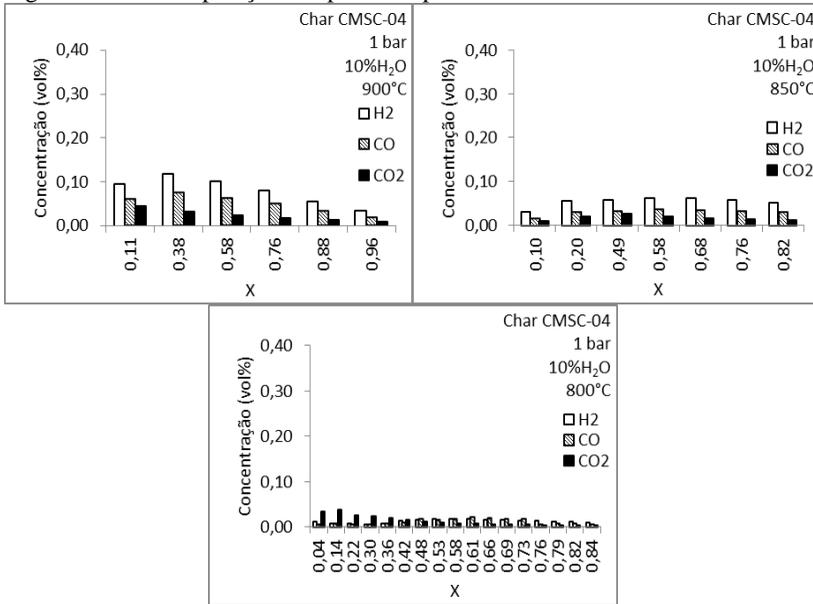


Figura 4.14. A composição dos produtos para a amostra Char CMSC-04.

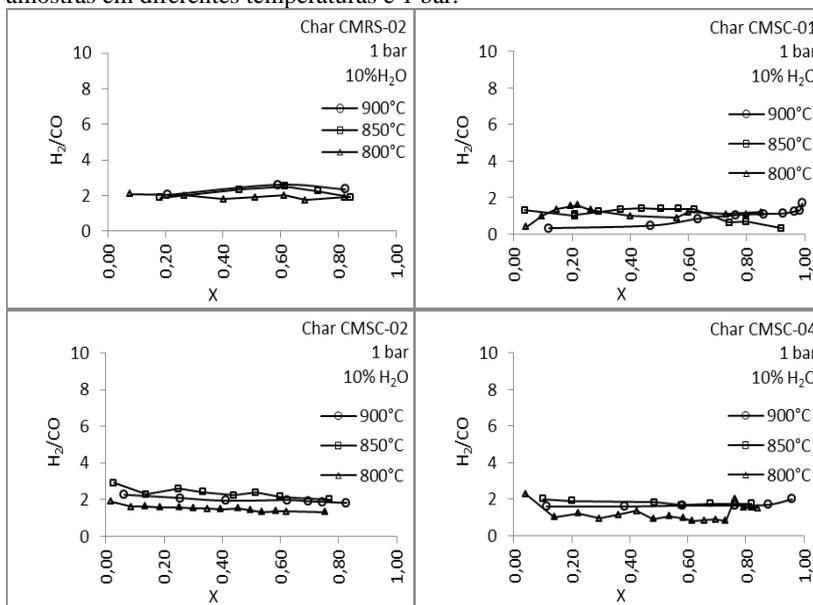


Como pode ser visto nas figuras, o hidrogênio, o monóxido de carbono e dióxido de carbono foram produzidos e um aumento da temperatura de reação aumenta claramente a concentração de todos os gases analisados. Não foi produzido o CH₄. Fermosoet *al.* (2010), Huang *et al.* (2003) e Kim, Lee e Kim (1997) em pesquisas com gaseificação de carvões com vapor d'água encontraram o mesmo efeito da temperatura sobre a produção de gás.

Em geral, a taxa de reação e a composição dos produtos gasosos dependem da reatividade do carvão e das condições de gaseificação. Dos resultados da distribuição dos produtos apresentados nas Figuras 4.11 a 4.14 pode-se confirmar novamente que o carvão mais reativo (CMRS-02) apresentou maior produção dos gases H₂, CO e CO₂ do que os carvões menos reativos (CMSC-01, CMSC-02 e CMSC-04). Fung e Kim (1983) estudaram reações de gaseificação com amostras de carvões do tipo semi-antracito, betuminoso, sub-betuminoso e linhito. Eles observaram em suas pesquisas que o carvão sub-betuminoso produzia uma quantidade de hidrogênio superior a carvões de maior *rank*.

A razão H₂/CO com relação à variação da temperatura para as amostras em estudo é mostrada na Figura 4.15.

Figura 4.15. A razão H_2/CO das reações de gaseificação com vapor d'água das amostras em diferentes temperaturas e 1 bar.



Estes resultados mostraram que a razão H_2/CO se manteve praticamente constante com o aumento da temperatura para todas as amostras. A amostra Char CMRS-02 apresentou valores médios de 2. Já as amostras Char CMSC-01, Char CMSC-02 e Char CMSC-04 apresentaram valores de 1,5, 2 e 2, respectivamente.

Segundo Caoet *al.* (2008) um gás de síntese com uma razão estequiométrica (H_2/CO) de 2 ou compreendido entre 1 e 2 é geralmente usado na síntese de combustíveis líquidos.

Estudos realizados por van Dyk, Keyser e Coertzen (2008) com carvões com alto teor de cinzas gaseificações utilizando gaseificadores Sasol-Lurgi obtiveram produtos gasosos com razão H_2 / CO de 1,7 a 2,0, sendo esta adequada para a síntese de Fischer-Tropsch, produzidos diretamente sem a necessidade da utilização da reação de *shift* para ajustar a razão H_2/CO , fato que apresenta vantagens significativas com relação aos custos.

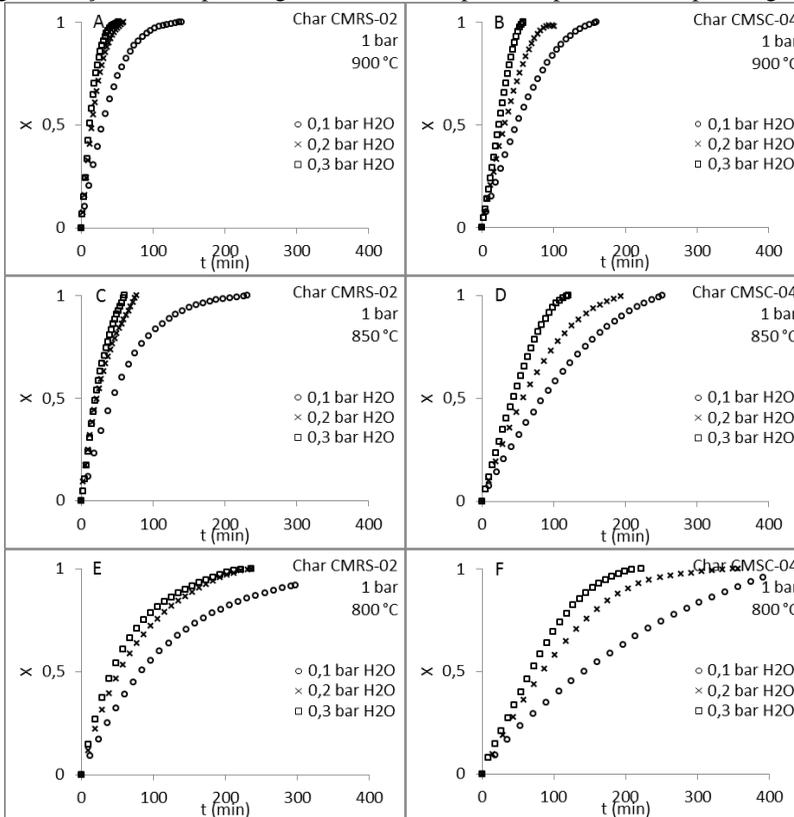
Para razão H_2/CO deste estudo foi encontrado valor entre 1,5 e 2 para os *chars* em estudo. É um resultado significativo, pois essa proporção é necessária para síntese de Fischer-Tropsch para a produção para combustíveis líquidos, razão está produzida diretamente da reação

gás-água sem a utilização de catalisadores e reação de shift para aumentar a razão H_2/CO .

4.4.9 Avaliação do efeito da pressão parcial do vapor d'água sobre a taxa da reação

O efeito da pressão parcial do vapor d'água sobre a taxa de reação foi avaliado variando a pressão parcial de vapor d'água de 0,1 a 0,3 bar a temperaturas de 800 a 900°C e 1 bar, os resultados obtidos estão mostrados na Figura 4.16.

Figura 4.16. Conversão de carbono em função do tempo para as reações de gaseificação com vapor d'água em diferentes pressões parciais de vapor d'água.



Dos resultados da Figura 4.16 observa-se que a massa de carbono foi completamente consumida para a pressão parcial de 0,1, 0,2 e 0,3 em

um tempo de reação de aproximadamente 140, 59 e 52 min, respectivamente, para a amostra Char CMRS-02 a 900°C. Já para a amostra Char CMSC-04 a massa de carbono foi completamente consumida para a pressão parcial de 0,1, 0,2 e 0,3 em um tempo de reação de aproximadamente 160, 100 e 58 min, respectivamente.

Verifica-se que a taxa de conversão aumenta à medida que aumenta a pressão parcial de vapor, confirmando que a pressão do agente oxidante influencia a gaseificação, como observado por outros autores (AHN *et al.* 2001; HÜTTINGER e NATTERMANN 1994; EVERSON *et al.* 2006, SONG *et al.* 2011). Vale ressaltar que para a amostra Char CMRS-02 não houve variação significativa na taxa de conversão quando a pressão parcial de vapor variava de 0,2 para 0,3 bar.

Li e Xiao (1993) estudaram a reatividade da gaseificação de três *chars* provenientes de carvões chineses com vapor d'água. Os resultados indicam que, com o aumento da pressão, a velocidade da reação aumenta. Este efeito é associado ao fato de que o aumento da pressão parcial de vapor d'água aumenta o número de moléculas de vapor difundindo e sendo adsorvida sobre a superfície do *char*, assim acelerando a reação entre o vapor d'água e o carbono.

Sue *et al.* (1991) em suas pesquisas com gaseificação com vapor d'água utilizando carvões de diferentes *ranks*, observaram que para a amostra de antracito a taxa de reação aumentava linearmente com o aumento da pressão e a amostra sub-betuminosa aumentava inicialmente e depois permanecia constante. O mesmo foi observado neste estudo onde a amostra betuminosa aumentou linearmente com o aumento da pressão e a amostra sub-betuminosa aumentou inicialmente e depois permaneceu constante, o que pode ser atribuído a sobreposição de efeitos, sendo o efeito do *rank* mais pronunciado que o efeito da pressão parcial de vapor d'água. Estes resultados mostram novamente que entre as propriedades dos carvões o que mais influenciou na reatividade foi o *rank* do carvão.

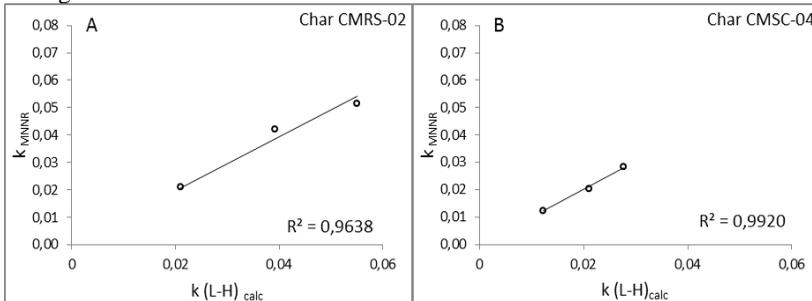
Na Tabela 4.20 estão apresentados os parâmetros do modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) calculados para as reações das amostras Char CMRS-02 e Char CMSC-04, conforme Eq (2.16) apresentada no Capítulo 2.

Tabela 4.170. Parâmetros do modelo de Langmuir-Hinshelwood calculados, para a temperatura de 900°C, e diferentes pressões parciais de vapor d'água.

	Char CMRS-02	Char CMSC-04
k_1 ($\text{min}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)	$0,23 \pm 0,15$	$0,15 \pm 0,12$
K_2 (bar^{-1})	$0,81 \pm 0,15$	$1,97 \pm 0,12$

A Figura 4.17 apresenta uma comparação entre as constantes de reação k medidas pelo modelo do núcleo não reagido e as calculadas pelo modelo de Langmuir - Hinshelwood (L-H). Encontraram-se valores do coeficiente de correlação entre 0,96 e 0,99. Com estes resultados, pode-se afirmar que o modelo de Langmuir-Hinshelwood descreve bem as reações de gaseificação nas condições estudadas, considerando a dependência com a pressão parcial de vapor d'água. Pode-se observar na Figura 4.17 que o Char CMRS-02 apresenta maior taxa de reação que a amostra Char CMSC-04, fato atribuído ao *rank* do carvão, uma vez que o carvão CMRS-02 é de menor *rank*.

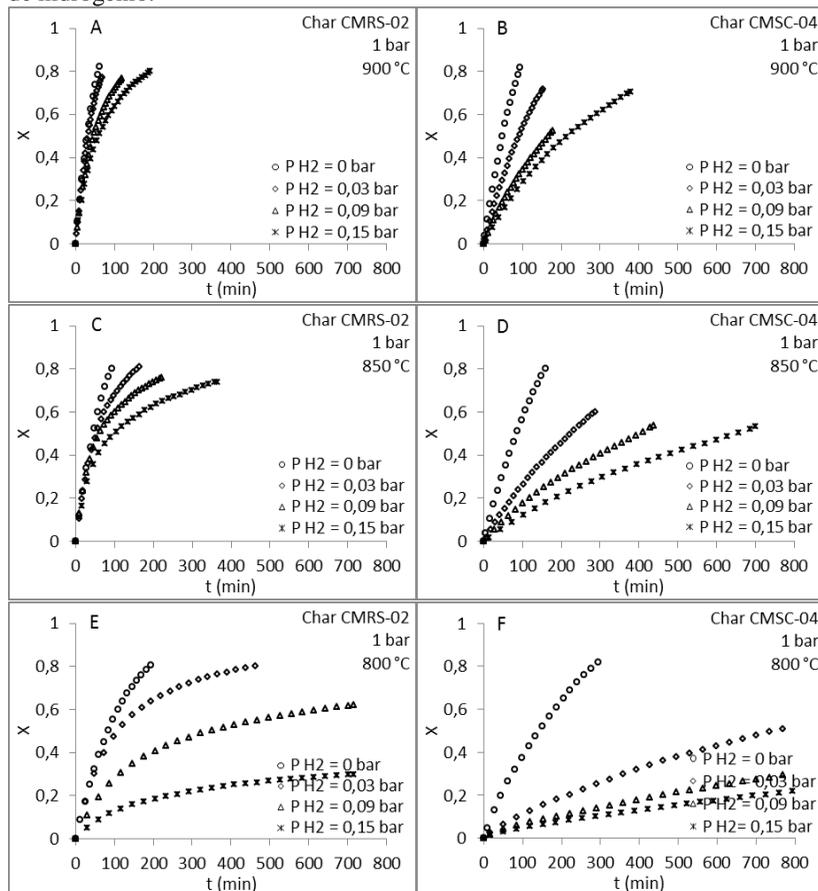
Figura 4.17. Comparação entre as constantes de reação k medidas pelo modelo do núcleo não reagido com a calculada pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood para as reações com diferentes pressões parciais de vapor d'água e hidrogênio.



4.4.10 Avaliação do efeito do H_2 sobre a taxa de reação de gaseificação com vapor d'água e mecanismo da reação

A Fig. 4.18 mostra os perfis de conversão para reações em temperaturas entre 800 e 900 °C e pressões parciais de hidrogênio de 0,0,03, 0,09 e 0,15 bar e 1 bar de pressão total e fração mássica de vapor d'água de 10 %.

Figura 4.18. Conversão de carbono em função do tempo para as reações de gaseificação com vapor d'água em diferentes temperaturas e pressões parciais de hidrogênio.



Assim, pode-se verificar que o aumento da pressão parcial de hidrogênio na reação diminui a taxa de conversão dos *chars*. Isso indica claramente que o hidrogênio inibe significativamente as reações de gaseificação dos carvões com vapor d'água a temperaturas entre 800 e 900 °C. Este fato é geralmente atribuído a adsorção do hidrogênio em sítios ativos, diminuindo os sítios ativos disponíveis para adsorção de vapor d'água, conforme Gasdby, Hinshelwood e Sykes (1946) e Johnstone, Chen e Scott (1952).

José (1989) e Huang *et al.* (2010) em estudos sobre o efeito do hidrogênio sobre a taxa de reação na gaseificação de carvões com vapor d'água encontraram a mesma tendência, ou seja, que o hidrogênio inibe fortemente as reações.

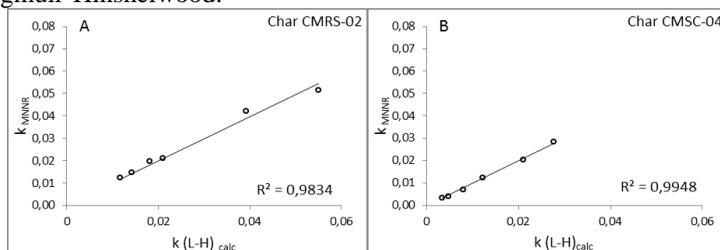
Na Tabela 4.21 estão apresentados os parâmetros do modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) calculados para as reações das amostras Char CMRS-02 e Char CMSC-04, conforme Equação (2.15) apresentada no Capítulo 2.

Tabela 4.181. Parâmetros do modelo de Langmuir-Hinshelwood calculados para a temperatura de 900°C.

	Char CMRS-02	Char CMSC-04
k_1 (min ⁻¹ .bar ⁻¹)	0,23±0,15	0,15±0,12
K_2 (bar ⁻¹)	0,81±0,15	1,97±0,12
K_3 (bar ⁻¹)	5,75±0,15	21,70±0,12

A Figura 4.19 apresenta uma comparação entre as constantes de reação k medidas pelo modelo do núcleo não reagido com as calculadas pelo modelo de Langmuir - Hinshelwood (L-H). Encontraram-se valores de coeficiente de correlação entre 0,98 e 0,99. Com estes resultados, pode-se afirmar que o modelo de Langmuir-Hinshelwood descreve bem as reações de gaseificação considerando a dependência com a pressão parcial de vapor d'água e incluindo o efeito da inibição pelo hidrogênio.

Figura 4.19. Comparação entre as constantes de reação k medidas pelo modelo do núcleo não reagido com a calculada pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood.



Não foi estabelecido o mecanismo para as reações, pois as informações obtidas neste estudo não foram suficientes.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi avaliado o potencial de gaseificação decarvões minerais de Santa Catarina e do Rio Grande do Sul com vapor d'água. Os carvões foram previamente pirolisados e os resíduos carbonosos resultantes (*char*) foram gaseificados em uma termobalança a temperaturas entre 800 e 900 °C e a pressões entre 1 e 20 bar.

As amostras de carvão dos diferentes *ranks* e origens e os respectivos *chars* foram caracterizados quanto às suas propriedades físico-químicas, estruturais e petrográficas (carvão), as quais foram relacionadas as taxas específicas de reação.

Para determinação dos parâmetros cinéticos, importante no projeto de reatores, foram avaliados o modelo homogêneo e o modelo do núcleo não reagido, sendo este último o que melhor descreveu o comportamento dos carvões durante as reações de gaseificação para as condições estudadas, para uma larga faixa de grau de conversão.

A cinética das reações associada às propriedades dos carvões são importantes para a escolha do processo mais adequado de gaseificação desses carvões.

O gás de síntese gerado com uma razão H_2/CO entre 1,5 e 2,0 mostrou potencial de utilização na síntese Fischer-Tropsch (desejável é 2) para a produção de combustíveis líquidos, podendo também ser utilizado como gás combustível e gás redutor em processo siderúrgico.

Os carvões brasileiros estudados possuem alto teor de matéria mineral quando comparados com outros carvões minerais comercialmente utilizados, mas, com base nos dados da literatura e nos resultados obtidos neste trabalho é possível afirmar que esses carvões possuem potencial para ser utilizados em processos industriais de gaseificação.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se a cinética de gaseificação de carvões nacionais com vapor d'água a temperatura entre 800 e 900 °C e pressões entre 1 e 20 bar.

Seguem as conclusões desta tese:

1. Os carvões estudados apresentaram alto teor de cinzas, variando entre 32 e 45,5 %;
2. A partir das análises de composição petrográfica, os carvões foram classificados como sub-betuminoso B (CMRS-01 e CMRS-02) e betuminoso alto-volátil A (CMSC-01, CMSC-02 e CMSC-04);
3. As amostras sub-betuminosas apresentaram alto teor de vitrinita (entre 32,6 e 50,8 %) quando comparadas com as betuminosas (21,6 e 34,6 %);
4. O modelo cinético do núcleo não reagidodescreve o comportamento dos carvões minerais durante a gaseificação, para a faixa de conversão de 5 a 80 %, para todas as condições de temperatura e pressão estudadas;
5. Para esses carvões e para a faixa de temperatura estudada entre 800 e 900 °C, a 1 bar de pressão total, os valores de energia de ativação foram de 119 a 170 kJ·mol⁻¹ e os valores de fator pré-exponencial entre 4,10·10⁵ e 4,55·10³ min⁻¹, respectivamente;
6. Com base nestes parâmetros foi determinada a reatividade desses carvões: CMRS-02 > CMSC-04 > CMSC-02 > CMSC-01. A maior reatividade para o carvão CMRS-02 foi atribuída principalmente ao *rankdo* carvão e ao teor de vitrinita;
7. Com o aumento da temperatura, da pressão total e parcial do vapor d'água, teve-se um correspondente aumento da taxa de reação. Este aumento foi mais pronunciado para o carvão sub-betuminoso, devido à sua maior reatividade, do que para os carvões betuminosos;
8. A dependência das pressões parciais de vapor d'água e hidrogênio para as condições estudadas foi descrita pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood. Uma comparação entre os valores medidos e calculados mostraram bom ajuste;

9. O aumento da concentração de hidrogênio resultou numa diminuição da taxa de reação devido ao efeito de inibição;
10. Da análise de distribuição dos produtos gasosos observou-se que o carvão sub-betuminoso (CMRS-02) apresentou maior concentração de H_2 , CO e CO_2 nos produtos da reação do que os carvões betuminosos (CMSC-01, CMSC-02 e CMSC-04);
11. Para a razão H_2/CO no gás gerado foi encontrado valores entre 1,5 e 2, apresentando um resultado importante, pois uma razão de 2 é desejada para síntese de Fischer-Tropsch para a produção para combustíveis líquidos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros tem-se:

- realizar um estudo cinético da gaseificação de carvões nacionais com vapor d'água a altas temperaturas e a altas pressões, avaliando efeito da temperatura, pressão parcial dos reagentes e produtos, e estabelecendo o mecanismo das reações;
- realizar um estudo para verificar o possível efeito catalítico por metais das reações de gaseificação dos carvões nacionais com vapor d'água;
- realizar um estudo cinético de gaseificação com vapor d'água comparando outros carvões nacionais e carvões internacionais;
- realizar um estudo da cogaseificação de carvões nacionais com biomassa com vapor d'água.

REFERÊNCIAS

ADSCHIRI, T.; SHIRAHA, T.; KOJIMA, T.; FURUZAWA, P. **Prediction of CO₂ gasification rate of char in fluidized bed gasifier.** *Fuel*, v. 65, p. 1688- 1693, 1986.

AHN *et al.* **Gasification kinetics of an Indonesian sub-bituminous coal-char with CO₂ at elevated pressure.** *Fuel*, v. 80, p. 1651-1658, 2001.

ANÚARIO MINERAL BRASILEIRO - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL: **Anuário Mineral Brasileiro**, 2010. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 01 jun. 2011.

ASTM E 1131-03 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL: **Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.** 2004.

ASTM D5373 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL: **Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal.** 1993.

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 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.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis- Practical Design and Theory.** Estados Unidos: Elsevier, 2010.

BHATIA, S. K.; PERLMUTTER, D. D. **A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control.** AIChE Journal, v. 26, p. 379-386, 1980.

BLACKWOOD J.D.; MCGRORY F., **The carbon-steam reaction at high pressure,** Aust J Chem, v.11, p. 16-33, 1958.

BRAGG, L.J.*et al.* **U.S. Geological Survey Coal Quality (COALQUAL) Database: Version 2.0.** U. S. Geological Survey Open-File Report, p. 97-134, 1997.

BEAMISH, B.B.; SHAW, K.J; RODGERS, J.N. **Thermogravimetric determination of the carbon dioxide reactivity of char from some New Zealand coals and its association with the inorganica geochemistry of the parent coal.** Fuel Processing Technology, v. 53, p. 243-253, 1998.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E.N. **Transport phenomena.** Nova York: John Wiley & Sons, 2 ed. 2007.

BORBA, R. F. **Carvão Mineral-Balanco Mineral Brasileiro.** p. 1-19, 2001.

BP **STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY,** 2011. Disponível em: <www.bp.com>. Acesso em: 05 jun. 2011.

CAO Y.*et al.* **Synthesis Gas Production with an Adjustable H₂/CO Ratio through the Coal Gasification Process: Effects of Coal Ranks And Methane Addition.** Energy & Fuels, v. 22, p.1720-1730, 2008.

CANO, T.M. **Carvão mineral: DNPM,** 2009. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 20 mai. 2011.

CAVALCANTI, V.M.M. **Plataforma continental: a última fronteira da mineração brasileira** – Brasília: DNPM, 2011. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em: 15 jun. 2011.

CHAN, E. M.; PAPIC, M. M. **Gasification of hat creek coal.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 54, p. 645-646, 1976.

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

COPE R. F.; SMOOT, L. D.; HEDMANP. O., **Effects of pressure and coal rank on carbon conversion in an entrained-coal gasifier.** *Fuel*, v. 68, p. 806-808, 1989.

CZECHOWSKI, F.; KIDAWA, H. **Reactivity and susceptibility to porosity development of coal maceralchars on steam and carbon dioxide gasification.** *Fuel Processing Technology*, v. 29, p.57-73. 1991.

DALAI, A.K.; DAVIS, B.H. **Fischer Tropsch synthesis: a review of water effects on performances of unsupported Co catalysis.** *Applied Catalysis A General*, v. 348, p. 1-15, 2008.

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

DUTTA, S.; WEN, C. Y.; BELT, R. **Reactivity of Coal and Char. 1.** *In Carbon Dioxide Atmosphere.* *Ind. Eng. Chem., Process Des.Dev.*, v. 16, p. 20-30, 1977.

ELLIOT, M. A. **Chemistry of Coal Utilization, Second Supplementary Volume.** Nova York : Wiley-Interscience, 1981.

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.

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

FERMOSO, J. *et al.* **High-pressure gasification reactivity of biomass chars produced at different temperatures.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 85, p. 287-293, 2009.

FERMOSO, J. *et al.* **Co-gasification of diferente rank coals with biomass.** *Chemical Engineering Journal*, v.161, p. 276-284, 2010.

FOGLER, H. S. **Elementos da engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio De Janeiro: LTC, 2009.

FUNG, D. P. C.; KIM, S. D. **Laboratory gasification study of Canadian coals**. *Fuel*, v. 62, p. 1337-1340, 1983.

GADSBY, J.; HINSHELWOOD, C.N; SYKES, K. W. The kinetics of the reaction of the steam-carbon system. *Proc. Roy. Soc.*, v. 187, p. 129-150, 1946.

GARCIA, R. **Combustíveis e combustão industrial**. Rio De Janeiro: Editora Interciencia Ltda., 2002.

GASIFICATION TECHNOLOGIES COUNCIL, 2011. Disponível em: <http://www.gasification.org/page_1.asp?a=85>. Acesso em: 06 jun. 2011.

GOMES, A.P., *et al.* **Carvão fóssil- Estudos avançados**. v.12, 1998.

GÓMEZ-BAREA, A.; OLLERO, P. e FERNÁNDEZ-BACO, C. **Diffusional Effects in CO₂ Gasification Experiments with Single Biomass Char Particles. 1. Experimental Investigation**. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 2202-2210, 2006.

GOYAL, A.; ZABRANSKY, R. F.; REHMAT, A. **Gasification Kinetics of Western Kentucky Bituminous Coal Char**. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 28, p. 1767-1778, 1989.

HIGMAN, C.; BURGT, M. D. **Gasification, second Edition**. Estados Unidos: Elsevier. 2008.

HILL, C. G. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design**. John Wiley & Sons, 1977.

HUANG, J. *et al.* **Coal gasification characteristic in a pressurized fluidized bed**. *Energy Fuel*, v. 17, p. 1474-1479, 2003.

HUANG, Z. *et al.* **Kinetic studies of char gasification by steam and CO₂ in the presence of H₂ and CO**. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 843-847, 2010.

HÜTTINGER, K.J.; NATTERMANN, C. **Correlations between coal reactivity and inorganic matter content for pressure gasification with steam and carbon dioxide.** Fuel, v.73, p. 1682-1684, 1994.

HÜTTINGER, K.J.; MERDES, W.F. **The carbon-steam reaction at elevated pressure: formations of product gases and hydrogen inhibitions.** Carbon, v. 30, p. 883-894, 1992.

INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK 2011-U.S. **Energy Information Administration (EIA).** Disponível em: <<http://www.eia.gov/forecasts/ieo/world.cfm>>. Acesso em: 15 ago. 2012.

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

ISO 7404/3 - International Standard: **Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite - Part 3: Method of determining maceral group composition.** 1984.

ISO 7405/5 - International Standard: **Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite - Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite.** 1984.

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

JHONSTONE, H.F; CHEN, C.Y; SCOTT, D.S. **Kinetics of the Steam Carbon Reaction in Porous Graphite Tubes.** Ind. And Eng. Chem, v. 44, p. 1564-1569, 1952.

JOSÉ, H.J. **Zur Reaktivität von Koksen aus Santa Catarina-Steinkohle, Brasilien, bei der Vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxid.** Tese, RWTH Aachen, Alemanha, 1989.

JENKINS R.G.; NANDI S.P.; WALKER P.L. **Reactivity of heat-treated at 500°C.** Fuel, v. 52, p. 288-293, 1973.

JÜNTGEN, H. **Reactivities of carbon to steam and hydrogen and applications to technical gasification processes - A review Original.** Carbon, v.19, p. 167-173, 1981.

JÜNTGEN, H. **Application of catalysts to coal gasification processes: Incentives and Perspectives.** Fuel, v. 63, p. 234-238, 1983.

JÜNTGEN, H.; VAN HEEK, K. H. **Kinetics and Mechanism of Catalytic Gasification of Coal Erdöl und Kohle.** PetrochemievereinigtmitBrennstoffchemie, v.38, p.22-24, 1985.

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

KALKREUTH, W. *et al.* **Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin:2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil.**International Journal of Coal Geology, v. 84, p. 213-236, 2010.

KASAOKA, S.; SAKATA, Y.; TONG, C. **Kinetic evaluation of the reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with steam.** Int. Chem. Eng., v. 25, p. 160-175, 1985.

KIM, Y.; LEE, J.; KIM, S.D. **Coal gasification characteristics in an internally circulating Fluidized bed with draught tube.**Fuel, v. 76, p. 1067-1073, 1997.

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

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**, second edition. New York: John Wley and Sons, Inc., 1987.

LI S.; XIAO X. **Gasification reactivity of three Chinese coal chars with steam at elevated pressure.**Fuel, v. 72, p. 1351-1353, 1993.

LIU, H. *et al.* **High-temperature gasification reactivity with steam of coal chars derived under various pyrolysis conditions in a fluidized bed.** Energy Fuels, v. 24, p.68-75, 2010.

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

LUSSIER, M. G.; ZHANG, Z.; MILLER, D. J. **Characterizing rate inhibition in steam/hydrogen gasification via analysis of adsorbed hydrogen.** Carbon, v. 36, p. 1361-1369, 1998.

MÜHLEN H.J.;VAN HEEK K.H.;JÜNTGEN H. **Kinetic studies of steam gasification of char in the presence of H₂, CO₂ and CO.** Fuel, v.64, p. 944-949, 1985.

MANI,T.; MAHINPEY, N.; MURUGAN, P. **Reaction kinetics and mass transfer studies of biomass char gasification with CO₂.** Chemical Engineering Science, v. 66, p. 36-41, 2011.

MEHTA, B. N.; ARIS, R. **Communications on the theory of diffusion and reaction—VII The isothermal pth order reaction.** Chemical Engineering Science, v. 26, p.1699-1712, 1971.

MESSENBÖCK R. C.; DUGWELL, D.R.; KANDIYOTI R. **CO₂ and steamgasification in a high-pressure wire-mesh reactor: the reactivity of Daw Mill coal and combustion reactivity of its chars.** Fuel, v. 78, p. 781-783, 1999.

MESSENBÖCK, R.C. *et al.* **Factors governing reactivity in low temperature coal gasification. Part 1.An attempt to correlate results from a suite of coals with experiments on maceral concentrates.** Fuel, v. 79, p.109-121, 2000.

MIKNIS F.P. **Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales.** NATO ASI Series C, 455, Kluwer, Dordrech, 1995.

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

MIURA, K.; HASHIMOTO, K.; SILVESTON, P.L. **Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity.**Fuel, V. 68, p. 1461-1475, 1989.

MOLINA, A.; MONDRAGÓN, F. **Reactivity of coal gasification with steam and CO₂.**Fuel, v. 77, p. 1831-1839, 1998.

MÜHLEN, H.-J., van HEEK, K.H; JÜNTGEN, H. **Kinetic studies of steam gasification of char in the presence of H₂, CO₂ and CO.**Fuel, v. 64, p. 944-949, 1985.

OLLERO, P. *et al.* **The CO₂ gasification kinetics of olive residue.** Biomass and Bioenergy, v. 24, p. 151-161, 2003.

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

PENG, F.F; LEE, I.C.; YANG, R.Y.K. **Reactivities of in situ and ex situ coal chars during gasification in steam at 1000-1400 °C.** Fuel Processing Technology, v. 41, p. 233-251, 1995.

PLANO DECENAL DE EXPANSÃO DE ENERGIA 2020. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília, 2011.

POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P.. **The properties of gases and liquids.** 5. ed. Nova York: Mcgraw-hill, 2001.

RADOVIC, L.R.; WALKER, P.L.; JENKINS, R.G. **Effect of lignite pyrolysis conditions on calcium oxide dispersion and subsequent char reactivity.**Fuel, v. 62, p. 209-212, 1983.

RELATÓRIO SETORIAL 2008: CEDRIC – Centro de documentação e rede de informação do carvão, 2008.

REZAIYAN, J.; CHEREMISINOFF, N. P. **Gasification.Technologies.A Primer for Engineers and Scientists.** Taylor & Francis Group, LLC. 2005.

ROBERTS, D. G. **Intrinsic reaction kinetics of coal chars with oxygen, carbon dioxide and steam at elevated pressures.** Tese, DepartamentofChemicalEngineering, Universityof Newcastle, 2000.

ROADMAP TECNOLÓGICO PARA PRODUÇÃO, USO LIMPO E EFICIENTE DO CARVÃO MINERAL NACIONAL: 2012 A 2035. BRASÍLIA: CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2012. Disponível em: <<http://www.cgee.org.br/busca/ConsultaProdutoNcomTopo.php?f=1&idProduto=7877>>. Acesso em: 21 out. 2013.

RUBOTHERM. **FlowDiagramofDynTHERM.** Disponível em: <<http://www.rubotherm.de/tgaline.php>>. Acesso em: 07 nov. 2012.

SCHMAL, M.; MONTEIRO, J.L.F.; CASTELLAN, J.L. **Kinetics of coal gasification.** Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, v. 21, p. 256-266, 1982.

SEKINE, Y.; ISHIKAWA, K.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M.; AKIMOTO, A. **Reactivity and structural changes of coal char during steam gasification.** Fuel, v. 85, p.122-126, 2006.

SHA, X.Z.; CHEN, Y.G.; CAO, J.; YANG, Y.M.; REN D.Q. **Effects of operating pressure on coal gasification.** Fuel, v. 69, p. 656-659, 1990.

SOLANO, A.L.; MAHAJAN, O.P.; WALKER, P.L. **Reactivity of heat treated coals in steam.** Fuel, v. 58, p. 327-332, 1979.

SONG, B.; ZHU, X. MOON, W. YANG, W. **Steam gasification os low rank coal chars in a thermobalance reactor and a fluidized bed reactor.** 2010 ECI Conference on The 13th International Conference on Fluidization - New Paradigm in Fluidization Engineering, p. 1-8, 2011.

SUÁREZ-RUIZ, I.; CRELLING, J.C. **Applied coal petrology: the role of petrology in coal utilization.** Estados Unidos: Elsevier. 2009.

SUE T.A. *et al.* **Steam gasification in a pressurized spouted bed reactor.** Fuel Processing Technology, v. 27, p. 67-81, 1991.

SPEIGHT, J.G. **Handbook of coal analysis**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 222 p., 2005.

VAMVUKA, D. **Gasification of coal**. Energy exploration and exploitation, v. 17, p. 515-581, 1999.

VAN DYK, J. C.; KEYSER, M. J.; VAN ZYL, J. W. **Suitability of feedstocks for the Sasol-Lurgi fixed bed dry bottom gasification process**. Gasification Technologies Conference, Gasification Technologies Council, Arlington, VA, USA, 2001.

VAN DYK, J. C.; KEYSER, M. J.; COERTZEN, M. **Syngas production from South African coal sources using Sasol-Lurgigasifiers**. International Journal of Coal Geology, v. 65, p.243-253, 2006.

VAN HECK, K. **Kinetics of Coal Pyrolysis as Basis for the Design of Industrial Reactors**. German Chemical Engineering, v. 7, p.319-327, 1984.

VAN HECK, K. H.; MÜHLEN, H-J. **Aspects of coal properties and constitution important for gasification**. Fuel v. 64, p. 1405-1414, 1985.

TABA, L. E.; IRFAN, M.F.; DAUD, W. A. M. W.; CHAKRABARTI, M. H. **The effect of temperature on various parameters in coal, biomass, and CO-gasification: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16 , p. 5584-5596, 2012.

TREMEL, A.; HASELSTEINER, T.; KUNZE, C.; SPLIETHOFF, H. **Experimental investigation of high temperature and high pressure coal gasification**. Applied Energy, v. 92p. 279-285, 2012.

WALKER P.L., **Structure of coals and their conversion to gaseous fuels**, Fuel, v.60 , p. 801-802, 1981.

WALKER, P.L.; RUSINKO, F.; AUSTIN, L.G. Gas reactions of carbon. Adv. in Catalysis, v. 11, p. 133-221, 1959.

WEN, C.Y. **Noncatalytic heterogeneous solid-fluid reaction models**. Industrial and Engineering Chemistry, v. 60, p. 34-54, 1968.

WILLIAMS, A. *et al.* **Combustion and gasification of coal: Applied energy technology series**. Nova York: Taylor & Francis, 2000.

WORLD COAL ASSOCIATION, 2011. Disponível em: <<http://www.worldcoal.org/coal/uses-of-coal/>>. Acesso em: 10 mar. 2011.

WORLDWIDE GASIFICATION DATABASE, 2010. Disponível em: <<http://www.netl.doe.gov>>. Acesso em: 03 jun. 2011.

WU, S. *et al.* **The reactivity and kinetics of Yanzhou coal chars from elevated pyrolysis temperatures during gasification in steam at 900-1200°C**. Process Safety and Environmental Protection, v. 84, p. 420-428, 2006.

WU, Y.; WU, S.; GAO, J. **A Study on the Applicability of Kinetic Models for Shenfu Coal Char Gasification with CO₂ at Elevated Temperatures**. Energies, v. 2, p. 545-555, 2009.

WU, Y. *et al.* **Differences in physical properties and CO₂ gasification reactivity between coal char and petroleum coke**. Process Safety and Environmental Protection, v. 87, p. 323-330, 2009.

YAGI, S.; KUNII, D. **Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds**. Symposium (International) on Combustion, v. 5, p. 231-244, 1955.

YE, D.P.; AGNEW, J.B.; ZHANG, D.K. **Gasification of a South African low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies**. Fuel, v. 77, p. 1209-1219, 1998.

YOON, S.J. *et al.* **Thermogravimetric study of coal and petroleum coke for co-gasification**. Korean Journal of Chemical Engineering, v. 24, p. 512-517, 2007.

ZHU, W.; SONG, W.; LINA, W. **Catalytic gasification of char from co-pyrolysis of coal and biomass**. Fuel Processing Technology, v. 89, p. 890-896, 2008.

ZHANG, Y.; ASHIZAWA M.; KAJITANI S.; MIURA K. **Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars.** Fuel, v. 87, p.475-481, 2008.

ZOU, J.H. **Modeling reaction kinetics of petroleum coke gasification with CO₂.** Chemical Engineering and Processing, v. 46, p. 630-636, 2007.

APÊNDICE A

A.1 Aplicação dos modelos e gráfico de Arrhenius.

Figura A.1.1 (A) Modelo do homogêneo; (B) Modelo do núcleo não reagido; (C) Gráfico de Arrhenius para determinação dos parâmetros cinéticos para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMSC-01 em diferentes temperaturas e 1 bar.

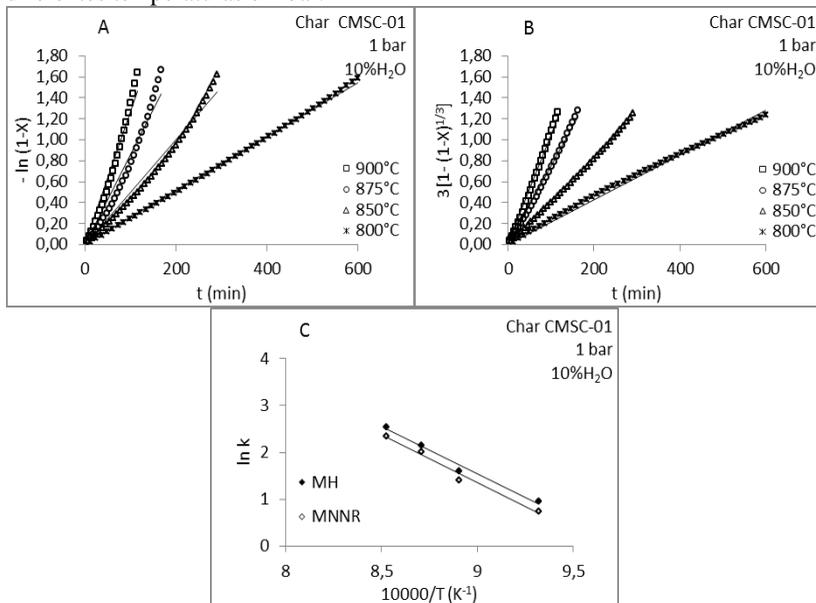


Figura A.1.2. (A) Modelo do homogêneo; (B) Modelo do núcleo não reagido; (C) Gráfico de Arrhenius para determinação dos parâmetros cinéticos para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMSC-02 em diferentes temperaturas e 1 bar.

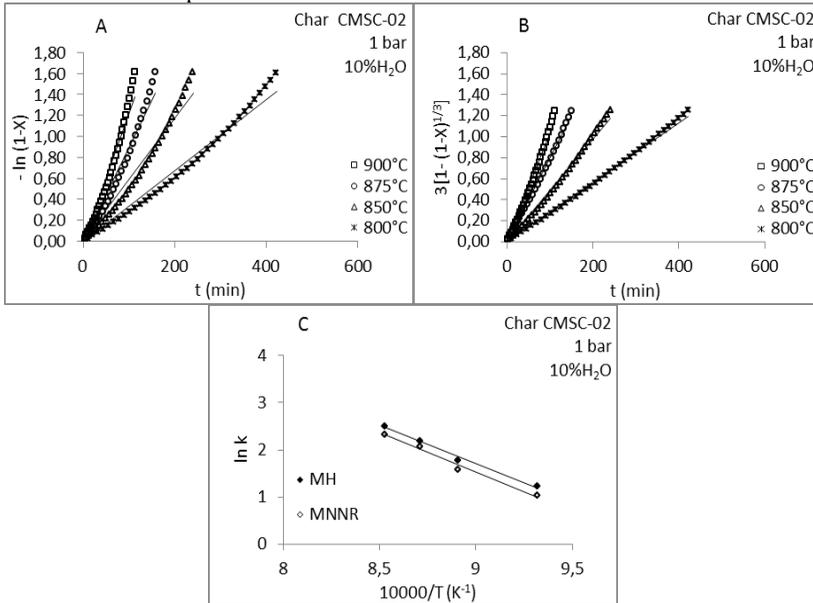
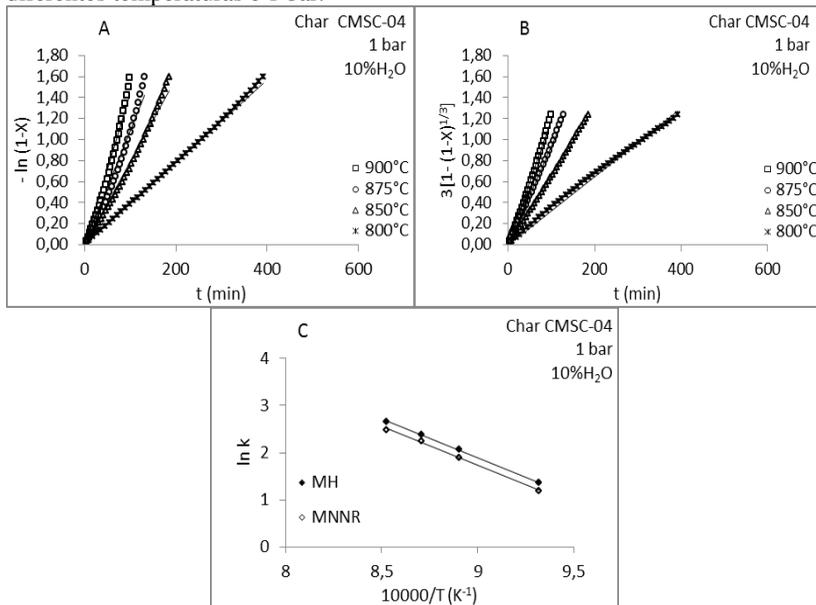


Figura A.1.3. (A) Modelo do homogêneo; (B) Modelo do núcleo não reagido; (C) Gráfico de Arrhenius para determinação dos parâmetros cinéticos para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMSC-04 em diferentes temperaturas e 1 bar.



A.2 Constante da taxa de reação calculada, modelo homogêneo e modelo do núcleo não reagido, para as reações de gaseificação.

Tabela A.2.1. Constante da taxa de reação calculada para o modelo homogêneo e modelo do núcleo não reagido para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMSC-01.

T (°C)	Modelos			
	- ln (1-X)		3[1-(1-X) ^{1/3}]	
	$k_{MH} \cdot 10^3 (\text{min}^{-1})$	R	$k_{MNNR} \cdot 10^3 (\text{min}^{-1})$	R
900	12,60±0,056	0,9677	10,40±0,017	0,9920
875	8,60±0,072	0,9559	7,50±0,028	0,9935
850	5,00±0,050	0,9795	4,10±0,049	0,9980
800	2,60±0,011	0,9989	2,10±0,016	0,9946

Tabela A.2.2. Constante da taxa de reação calculada para o modelo homogêneo e modelo do núcleo não reagido, para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMSC-02.

T (°C)	Modelos			
	- ln (1-X)		3[1-(1-X) ^{1/3}]	
	$k_{MH} \cdot 10^3 (\text{min}^{-1})$	R	$k_{MNNR} \cdot 10^3 (\text{min}^{-1})$	R
900	12,40±0,079	0,9541	10,30±0,032	0,9844
875	9,00±0,063	0,9622	7,90±0,023	0,9958
850	5,90±0,064	0,9625	4,90±0,024	0,9893
800	3,40±0,053	0,9746	2,80±0,016	0,9959

Tabela A.2.3. Constante da taxa de reação calculada para o modelo homogêneo e modelo do núcleo não reagido para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMSC-04.

T (°C)	Modelos			
	- ln (1-X)		3[1-(1-X) ^{1/3}]	
	$k_{MH} \cdot 10^3 (\text{min}^{-1})$	R	$k_{MNNR} \cdot 10^3 (\text{min}^{-1})$	R
900	14,30±0,053	0,9734	11,90±0,016	0,9952
875	10,80±0,054	0,9736	9,50±0,054	0,9981
850	7,90±0,039	0,9857	6,60±0,005	0,9995
800	3,90±0,013	0,9988	3,30±0,016	0,9944

A.3 Ajuste dos dados experimentais aos modelos.

Figura A.3.1. Ajuste: (A) Modelo homogêneo; (B) Modelo do núcleo não reagido para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMSC-01 em diferentes temperaturas e 1 bar.

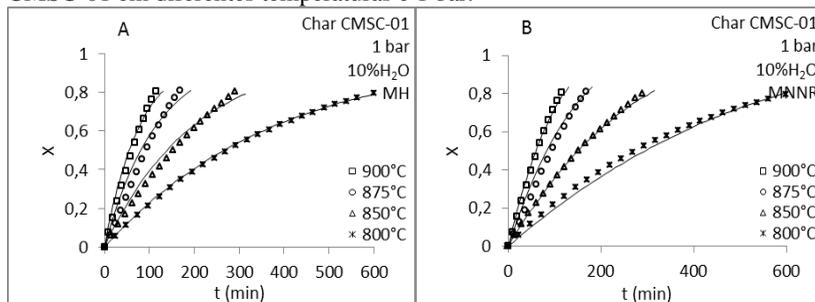


Figura A.3.2. Ajuste: (A) Modelo homogêneo; (B) Modelo do núcleo não reagido para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMSC-02 em diferentes temperaturas e 1 bar.

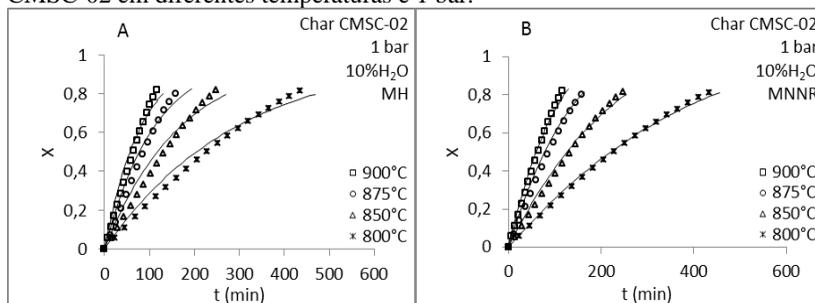


Figura A.3.3. Ajuste: (A) Modelo homogêneo e (B) Modelo do núcleo não reagido para as reações de gaseificação com vapor d'água da amostra Char CMSC-04 em diferentes temperaturas e 1 bar.

