

2300985

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA.

PROJETO MECÂNICO

ESTUDO PRELIMINAR SOBRE GASEIFICAÇÃO

Autor: Sung Chun Im  
nº USP 9128718

Orientador: Prof. Dr. Clemente Greco

1983

## SUMÁRIO

1. Introdução
2. Processos de gaseificação
  - 2.1. Considerações fundamentais
  - 2.2. Classificação do gaseificador
    - 2.2.1. Tipo do leito
    - 2.2.2. Quanto ao movimento relativo entre corrente de gases e corrente do combustível
3. Estudo de equilíbrio de gaseificação
  - 3.1. Estudo de constante de equilíbrio
  - 3.2. Composição do gás no equilíbrio
  - 3.3. Composição do gás em equilíbrio incompleto
  - 3.4. Balanço térmico
4. Influência dos principais fatores do processo
  - 4.1. Influência da umidade contida no ar de combustão
  - 4.2. Influência de pré-aquecimento do ar
  - 4.3. Influência de recirculação de gás de exaustão
  - 4.4. Influência de perda de calor externa
  - 4.5. Influência da temperatura
  - 4.6. Influência da pressão
  - 4.7. Influência de oxigênio
  - 4.8. Influência de vapor d'água

5. Estudo cinético da gaseificação

6. Alguns esquemas de produção de gás

7. Bibliografia.

## 1. INTRODUÇÃO

Em decorrência da crise energética, a procura de combustíveis alternativos tornou-se um assunto importante na atualidade.

Entre as alternativas, os equipamentos genericamente conhecidos por gasogênios ou gaseificadores podem preencher os requisitos necessários à substituição. Estes podem operar conforme o tipo de instalação, com combustíveis sólidos de origem mineral (carvão, lenhito, etc.) ou vegetal (lenha, carvão vegetal e biomassa em geral) representando estas fontes renováveis de energia.

A gaseificação, processo muito usado no passado, de modo geral tem sido, religada quase completamente a um plano secundário desde a década de 50 devido ao baixo preço de petróleo e seus derivados; além disso, a utilização de derivados de petróleo vem apresentando facilidades de instalação, maior capacidade de geração de energia por unidade instalada, além de maior facilidade de abastecimento de combustíveis. Com a atual conjuntura energética, a gaseificação de carvão (por exemplo), apresenta inúmeras vantagens comparadas com o seu emprego direto nas indústrias. Entre elas:

- o carvão gaseificado pode substituir os derivados de petróleo, em todos os equipamentos projetados para queima desses combustíveis com investimentos mais baixos que os requeridos para as modificações que são necessárias para utilização direta do carvão;
- baixo custo de transporte através de canalizações;
- maior facilidade de controle da combustão;
- significativo aumento no rendimento térmico operacional do processo;

- melhor qualidade de produto final, resolvendo os problemas de produção.

A gaseificação do carvão gera um gás constituído basicamente de  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  e  $CH_4$ , cuja proporção depende da tecnologia adotada. O anterior tratamento e purificação desse gás será determinado de acordo com a utilização pretendida.

Assim, o gás de carvão pode ser utilizado como combustível industrial ou residencial, quer sob a forma de um gás natural substituto, quer como um gás de médio poder calorífico, ou ainda usinas geradoras de energia elétrica e em alguns centros industriais, como um gás de baixo poder calorífico.

E ainda empregado como agente redutor em metalurgia e como matéria-prima básica para síntese de produtos químicos, tais como amônia, metanol, etc.

Sendo assim, tanto pelas vantagens que ela apresente quanto a sua diversidade de utilização, a gaseificação deve ser desenvolvida e utilizada mais ativamente. Visando esta importância, este trabalho tem por objetivo, mostrar os principais aspectos básicos.. referente a gaseificação, estudando os principais parâmetros e suas influências no processo e por último, tratando-se da transformação química das partículas sólidas através de modelos simples.

## 2. PROCESSOS DE GASEIFICAÇÃO

### 2.1. Considerações fundamentais

A gaseificação é um processo que transforma as substâncias orgânicas de um combustível por intermédio de agentes, tais como calor ( $T = 800^{\circ}\text{C}$ ), vapor, oxigênio e hidrogênio, obtendo-se como produto final uma mistura de gases de determinada composição ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ ).

Ao contrário de processo de combustão, a qual acontece com o oxigênio em excesso ou em estequiométrico, a gaseificação acontece com o carbono em excesso, especialmente considerando o processo em contracorrente. O processo em contracorrente o ar exigido é teórico (estequiométrico) e neste caso, o tempo de residência do combustível pode ser infinita. Sendo assim, o processo de gaseificação não pode ser considerado como combustão incompleta pois ele inclui os processos de oxidação e redução, as quais, fisicamente são associados com o nível do leito ou espaço de reação.

O calor necessário para as reações, que são predominantemente endotérmicas, é fornecida pela queima parcial do combustível ou de fontes externas. De acordo com a escolha do processo de gaseificação podem-se obter, utilizando carvão, diferentes gases combustíveis, como gás pobre, gás d'água, gás de síntese ou gás forte como mostra a figura 1.

As reações que se passam em um gerador de gás diferem muito dependendo do seu modo de operação e do tipo e forma do combustível. São de importância fundamental, as reações na zona de queima ou de reação conforme a figura 2.

<u>Processo</u>	<u>Classe do gás</u>	<u>Composição do gás</u>	<u>Aplicação dos gases</u>
Ar e vapor →	gás combustível (gás de gerador)	- CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	- gás combustível industrial
Ar e vapor → baixa pressão	gás combustível	- ídem anterior, mas com maior % CH <sub>4</sub>	- gás combustível para centrais térmicas de turbinas a gás.
Oxigênio e vapor	- gás de síntese - gás redutor	CO, H <sub>2</sub> , (N <sub>2</sub> )	- síntese de amoníaco - síntese do metanol - produção de H <sub>2</sub> - gás redutor
Oxigênio e vapor a baixa pressão	- gás de cidade - substituição do gás natural	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	→ gás de cidade
Vapor e calor de reator de alta temperatura	- gás redutor - gás de cidade - substituto do gás natural	CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , (N <sub>2</sub> )	→ gás para redes de gasoduto

Figura 1 - Procedimentos possíveis para gaseificação do carvão

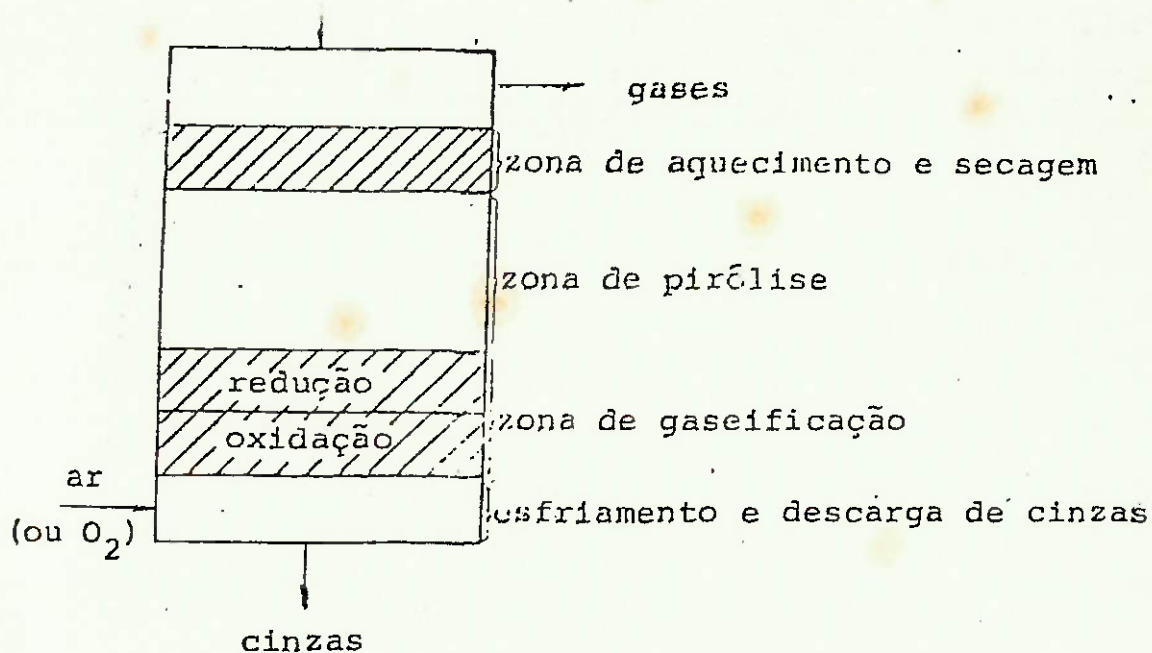
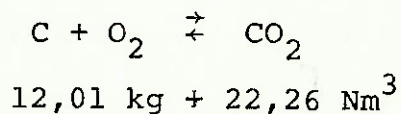


Figura 2 - Principais zonas de um gaseificador em contra-corrente.

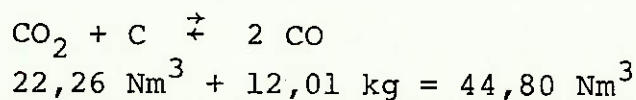
O processo de gaseificação pode ser descrito pelas seguintes reações químicas básicas entre o carvão e o oxigênio do ar e o vapor d'água:

- Combustão de carvão na zona de oxidação

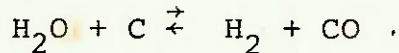


$$\Delta H = -97.000 \text{ kcal/kmol}$$

- Gaseificação na zona de redução, a redução de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  para  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$



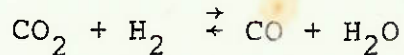
$$\Delta H = +38.200 \text{ kcal/kmol}$$



$$22,4 \text{ Nm}^3 + 12,01 \text{ kg} = 22,43 \text{ Nm}^3 + 22,40 \text{ Nm}^3$$

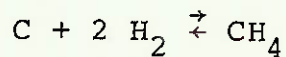
$$\Delta H = +28.200 \text{ kcal/kmol}$$

Das duas equações anteriores, resultam:



$$\Delta H = +10.000 \text{ kcal/kmol}$$

- Reação de formação de metano na zona de redução:



$$12,01 \text{ kg} + 44,86 \text{ Nm}^3 = 22,38 \text{ Nm}^3$$

$$\Delta H = -21.100 \text{ kcal/kmol}$$

Obs.: -as reações exotérmicas fornecem energia ( $\Delta H$  é negativo)

-as reações endotérmicas recebem energia ( $\Delta H$  é positivo)

-as condições normais de temperatura e pressão são  $0^\circ\text{C}$  e 1 atm.

Acima da zona de reação, no caso do coque ou de carvão vegetal é baixo teor de matéria volátil, ocorre apenas uma secagem. Com combustível betuminoso, lenha ou carvão vegetal de alto teor de matéria volátil, além da secagem verifica-se ainda uma pré-destilação e um craqueamento parcial dos produtos da pré-destilação.

## 2.2. Classificação do gaseificador

### 2.2.1. Tipo de leito

Definido em função da forma de contato entre os reagentes, distinguem-se três tipos básicos:

- leito fixo;
- leito de arraste;
- leito fluidizado.

Na figura 3, tem-se esses tipos de gaseificadores

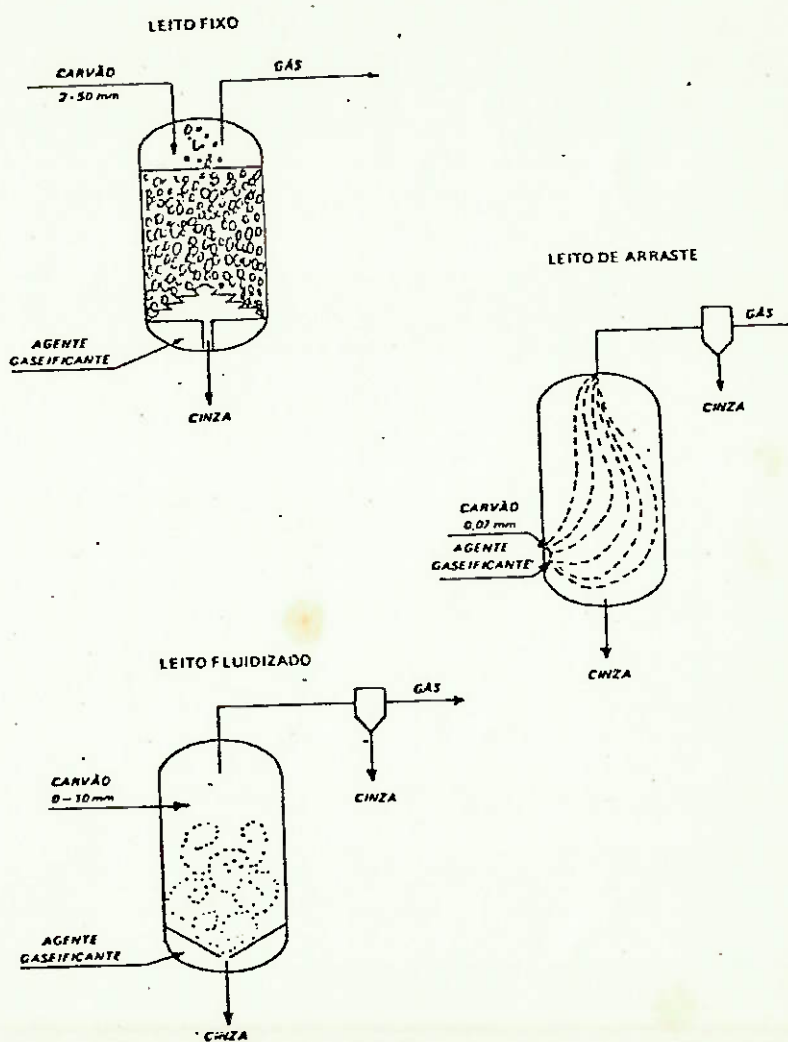


Figura 3 - Tipos de leito de gaseificadores

### 2.2.2. Quanto ao movimento relativo entre corrente de gases e corrente do combustível

- Concorrente: o ar é insuflado de cima para baixo no mesmo sentido que é introduzido o combustível. A coluna de combustível é aquecida pelo calor radiante e pelo calor conduzido de baixo para cima, secando e predestilando o combustível. Descendo, o ar na zona de reação sofre simultaneamente gaseificação e craqueamento sobre a grelha. Esse tipo de gaseificação sõ é apropriado para madeira, rejeitor vegetais e briquetes de linhito, sendo geralmente usado apenas em pequenos aparelhos.
- Contra-corrente: a saída dos gases está na parte superior. Este tipo de gerador, geralmente dotado na grelha rotativa, pode trabalhar com praticamente todos os tipos de combustível. Possui, via de regra, camisa d'água para obtenção do vapor d'água e evita depósito de escória nas paredes da cuba. O gás resultante neste tipo de gaseificação contém toda matéria volátil do combustível e umidade. A figura 2 mostra esse tipo de gaseificador.

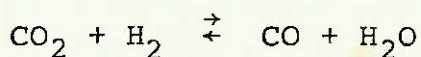
### 3. ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE GASEIFICAÇÃO

Para estudo desta seção, adotemos a reação homogênea de gás d'água (shift reação) como exemplo, generalizando todas as reações de gaseificação. Após o estudo do equilíbrio, mostramos os resultados desse estudo, de outras reações básicas da gaseificação.

A reação química ocorre como consequência de colisões entre as moléculas de vários reagentes. Por isso a velocidade da reação é proporcional a concentração deles. Porém, uma pequena fração de

colisão ocorridos com a energia acima da média e que atinge o equilíbrio devido a temperatura e não pela concentração. Este fator pode ser expresso pelo fator de proporcionalidade K ( 1).

Da equação



temos:

$$v = K |\text{CO}_2| |\text{H}_2|$$

$$v' = K |\text{CO}| |\text{H}_2\text{O}|$$

que são as velocidades de reação

No equilíbrio, temos:

$$v = v' \rightarrow K |\text{CO}_2| |\text{H}_2| = K' |\text{CO}| |\text{H}_2\text{O}|$$

$$\text{e } K_c = \frac{K}{K'} = \frac{|\text{CO}| |\text{H}_2\text{O}|}{|\text{CO}_2| |\text{H}_2|}$$

sendo  $K_c$  o constante de equilíbrio (depende somente da temperatura).

Admitido gás ideal, temos:

$$K_c = K_p (RT)^{\Sigma v} = K_x \frac{(RT)^{\Sigma v}}{p}$$

onde:  $K_p$  = constante de equilíbrio de pressão

$K_x$  = constante de equilíbrio molar

$v$  = soma de quantidade molar dos membros da equação  
(+) direita e (-) esquerda.

Obs.2.: | | expressa concentração molar.

Na equação considerada: temos:

$$\Sigma v = 0$$

conseqüentemente  $(RT)^{\Sigma v} = 1$  e  $K_c = K_p = K_x$

trocando para pressão parcial

$$K_p = \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}}$$

Analogamente, temos seguintes resultados para outras equações consideradas.

Para Boudonard reação  $(CO_2 + C \rightleftharpoons 2 CO)$

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{(v_{CO})^2 \cdot P^2}{(v_{CO_2}) \cdot P^2} = \frac{(v_{CO})^2 \cdot P}{(v_{CO_2})}$$

onde: v = volume parcial

P = pressão total

Obs. 3: a concentração da fase sólida |C| é constante com a variação da temperatura, desse modo, ela não afeta no equilíbrio.

Para reação gás d'água heterogênea

$$(H_2O + C \rightleftharpoons H_2 + CO)$$
$$K_p = \frac{P_{H_2} + P_{CO}}{P_{H_2O}} = \frac{v_{H_2} \cdot v_{CO}}{v_{H_2O}} : P$$

Para reação de formação de metano ( $C + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$ )

$$K_p = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} = \frac{v_{CH_4}}{(v_{H_2})^2} \cdot P^{-1}$$

t°C	Boudouard Reação		Reação Gás d'agua Heterogênea		Formação de Metano
	$K_{pB}$	$K'_{pB}$	$K_{pW}$	$K'_{pW}$	$K_{pM}$
350	0.0000068	147,833	0.0001404	7123.5	55.511
400	0.0000810	12,342	0.0009538	1048.4	16.393
450	0.0006866	1,456.3	0.0050255	198.99	5.5944
500	0.0044016	227.19	0.021512	46.487	2.2019
550	0.022448	44.547	0.077520	12.900	0.96592
600	0.094715	10.558	0.24179	4.1358	0.46357
650	0.340925	2.9332	0.66776	1.4976	0.23992
700	1.07266	0.93226	1.6618	0.60176	0.13237
750	3.00907	0.33233	3.7830	0.26434	0.077154
800	7.64633	0.13078	7.9688	0.92549	0.047156
850	17.8366	0.056064	15.698	0.063702	0.030336
900	38.6164	0.025896	29.166	0.034286	0.019845
950	78.3033	0.012772	51.477	0.019426	0.013540
1000	149.886	0.0066717	86.826	0.011517	0.0095072
1050	272.62	0.0036681	140.73	0.0071060	0.0068505
1100	473.83	0.0021105	220.18	0.0045412	0.0050527
1150	790.88	0.0012646	333.86	0.0029953	0.0038056
1200	1272.7	0.0007857	492.50	0.0020305	0.0029237
1250	1982.4	0.0005044	708.85	0.0014107	0.0022859
1300	2998.7	0.0003335	998.14	0.0010019	0.0018168
1350	4415.1	0.0002265	1378.2	0.0007256	0.0014660
1400	6346.3	0.0001575	1870.7	0.0005345	0.0011998
1450	8923.8	0.0001121	2500.4	0.0003999	0.0009950
1500	12299	0.0000813	3296.2	0.0003034	0.0008354

Tabela 1 - Constante de Equilíbrio

### 3.1. Estudo de Constante de Equilíbrio

Como vimos pela seção anterior, a constante de equilíbrio de pende da pressão e temperatura.

As figuras 4 e 5 mostram as constantes de equilíbrio de Boudonard e a reação de formação de metano em função da temperatura.

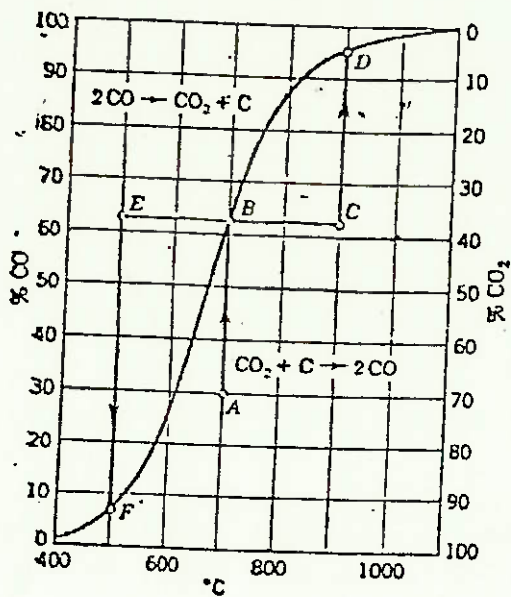


Fig. 4 - Equilíbrio da reação de Boudouard (1 atm)

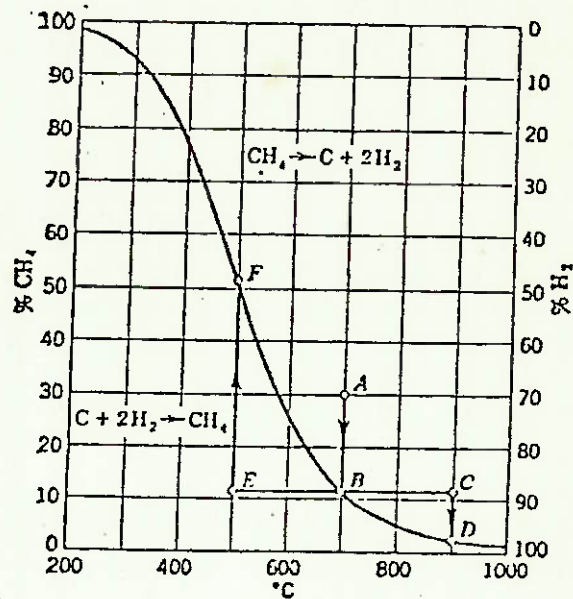


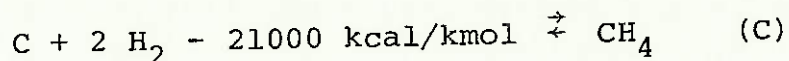
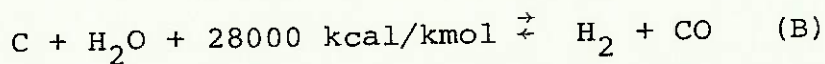
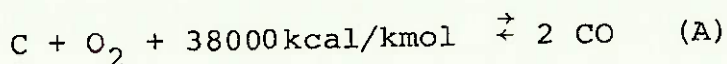
Fig. 5 - Equilíbrio da reação de formação de metano (1 atm)

Para 1 atm, a composição de gás de 63% CO e 37% CO<sub>2</sub> corresponde a temperatura de 700°C. Se na mesma temperatura, a composição estiver de 30% CO e 70% CO<sub>2</sub>, a reação desloca para direção de formação de CO (ponto A da figura 4) até atingir o equilíbrio. Se tivermos uma composição de 63% CO e 37% CO<sub>2</sub> e aquecermos a 900°C, 1 atm o equilíbrio se desloca na direção de formação de CO até atingir a composição de equilíbrio nesta temperatura ou seja 95% CO e 5% CO<sub>2</sub> (ponto C da figura 4).

Todo sistema químico tende a estabelecer e manter o equilíbrio, assim, a constante de equilíbrio é uma consideração importante para determinar quando um sistema está em equilíbrio ou em que direção a reação deslocará em ordem de atingir o equilíbrio.

De acordo com o princípio de mínima resistência (princípio de Le Chatelier-Brauris), o comportamento da reação pode ser avaliado pela variação de entalpia. Esse princípio diz que um sistema em equilíbrio tende a contragir às mudanças de condições externas. Assim um aumento de pressão causa um deslocamento na direção de menor pressão que é o lado da equação de menor número de moles. Um aumento na temperatura causa um deslocamento na direção de absorção de calor de modo a reduzir a temperatura.

Assim analisando as equações (A), (B) e (C)



O aumento de temperatura na reação (A) que é endotérmica, favorece a formação de CO e com o aumento de pressão favorece a formação de CO<sub>2</sub>. Na reação (B) que é endotérmica, o deslocamento de reação seguiu de maneira análoga a reação (A). Na reação (C) o aumento da temperatura favorece a formação de H<sub>2</sub> e o aumento de pressão favorece a formação de metano.

Nas figuras 6, 7 e 8 tem-se as constantes de equilíbrio isobáricas e isotermas para as reações: Boudonard, do gás d'água heterogênea e da formação de metano.

8

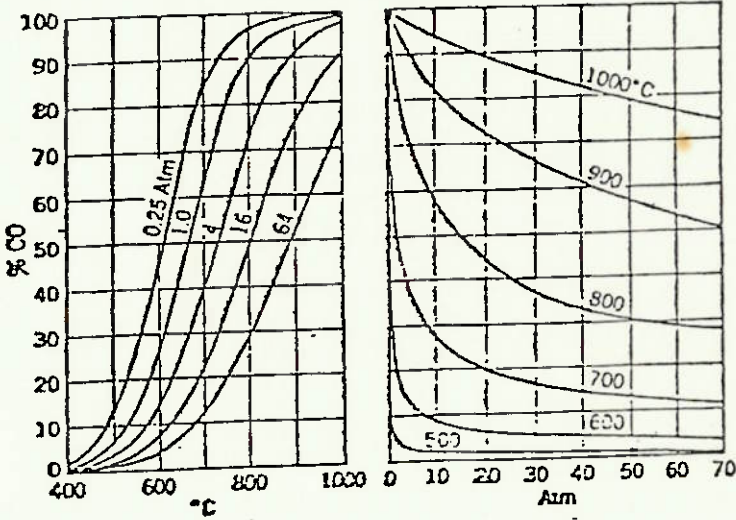


Fig. 6 - Isotermase isobaras da reação de Boudouard

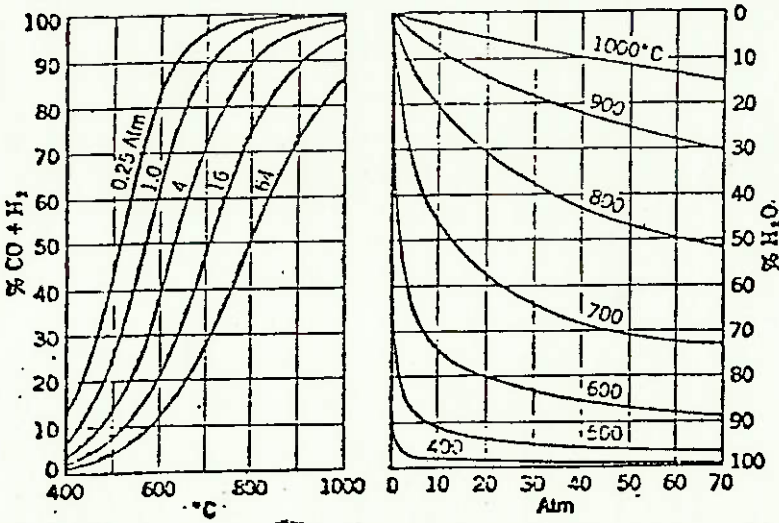


Fig. 7 - Isotermas e isobaras da reação do gás d'água

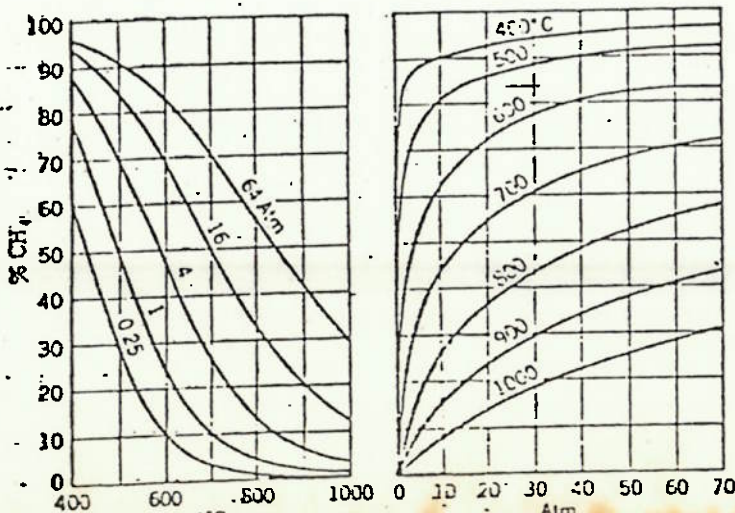


Fig. 8 - Isotermas e isobaras da reação de formação de metano

Para determinar a constante de equilíbrio pode-se usar o método termodinâmico. Porém, como as constantes podem ser obtidas facilmente nos manuais termodinâmicos, deixemos isso a cargo do leitor (no capítulo, Introdução ao Equilíbrio de Fases e Químico, do livro Van Wylen mostra detalhadamente sobre este assunto).

### 3.2. Composição do gás no equilíbrio

A previsão da composição do gás que deixa a zona de reação de um gaseificador, para dada condição de pressão e temperatura, podemos realizar através da utilização das constantes de equilíbrio, das reações principais e da equação de balanço de material.

Para estudo dessa previsão, assumimos seguintes hipóteses:

- gás é ideal, portanto, podemos aplicar a lei de Dalton  
( $\sum p_i = P$ )
- as constantes de equilíbrio das reações principais são conhecidas ( $k_{pB}$ ,  $k_{pw}$  e  $k_{pm}$ )  
onde  $k_{pB}$ ,  $k_{pw}$  e  $k_{pm}$  são, respectivamente as constantes de equilíbrio de reação Boudonard, da reação heterogênea de gás d'água e da reação de formação de metano
- elementos básicos que formam o combustível são: C, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>
- as reações de enxofre e a formação de amônia ( $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ ) são desprezadas
- todo nitrogênio que entra na zona de reação sai na forma de N<sub>2</sub> nos gases efluentes

- todo carbono e hidrogênio do combustível passam a  $\text{CO}_2$  e água na zona de oxidação
- não considerar os resíduos e poeiras escapadas.

Assumidas essas hipóteses, temos 8 equações e 8 incognitas.

As incognitas são:

- $v_{\text{CO}}$ ,  $v_{\text{CO}_2}$ ,  $v_{\text{H}_2}$ ,  $v_{\text{CH}_4}$  e  $v_{\text{N}_2}$
- M → quantidade de agente gaseificadora ( $\text{Nm}^3/\text{Nm}^3$  de gás produzido)
- F → quantidade de combustível ( $\text{kg}/\text{Nm}^3$  de gás produzido)

Obs.: a temperatura de reação (aquela em que o equilíbrio das reações principais estabelece) é uma incognita adicional que pode ser determinado com o balanço térmico.

As 8 equações são:

$$(1) \quad P \cdot k'_{\text{pB}} = \frac{v_{\text{CO}_2}}{(v_{\text{CO}})^2}$$

$$(2) \quad P \cdot k'_{\text{pw}} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{v_{\text{H}_2} \cdot v_{\text{CO}}}$$

$$(3) \quad P \cdot k'_{\text{pm}} = \frac{v_{\text{CH}_4}}{(v_{\text{H}_2})^2}$$

$$(4) \quad v_{\text{CO}} + v_{\text{CO}_2} + v_{\text{H}_2} + v_{\text{H}_2\text{O}} + v_{\text{CH}_4} + v_{\text{N}_2} = 1$$

(5) Balanço de massa de carbono

$$F \cdot C_F + M \cdot C_M = C_G$$

onde

$C_F$  → carbono contido no combustível

$C_F = C$  para combustível sólido

$C = 1$  se o carvão puro.

$$C_M \rightarrow v'_{CO} + v'_{CO_2} + v'_{CH_4} + n v'_{C_n H_m} \quad (\text{C contido no agente})$$

Em muitos casos  $C_M = 0$ , pois agente é o ar e % em volume de  $CO_2$  contida nele é 0,03%.

$$C_G \rightarrow v_{CO} + v_{CO_2} + v_{CH_4} \quad (\text{volume parcial do gás produzido})$$

Sendo assim, temos

$$F \cdot C_G + M \cdot C_M = v_{CO} + v_{CO_2} + v_{CH_4}$$

onde

$$C_F = \frac{22.416}{12.01} C = 1.8664 C = \frac{C}{0,5358}$$

(6) Balanço de massa de hidrogênio

$$F \cdot H_F + M \cdot H_M = v_{H_2} + v_{H_2O} + 2 v_{CH_4}$$

onde

$$H_F = \frac{22.416}{2.016} h + \frac{22.416}{18.016} w = 11.121 h + 1.244 w$$

$h$  → hidrogênio contido no combustível

$w$  → umidade contida no combustível

(7) Balanço de massa de oxigênio

$$\text{onde } O_F = \frac{22.416}{32.000} \cdot O + \frac{22.416}{36.032} w = 0,7005 O + 0,6221 w$$

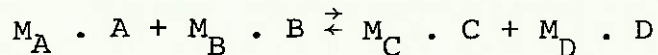
(8) Balanço de massa de nitrogênio

$$\text{onde } N_F = \frac{22.416}{28.016} = 0,8001 w$$

A solução desse sistema é inconveniente e é demorado. Para isso, existem métodos de solução gráfica e alguns de numérica tais como; método de Newton, Taylor pelo desenvolvimento em série e o método de traingulo de S. Transtel etc. Deixamos a cargo do leitor a resolução desse sistema.

### 3.3. Composição do gás em equilíbrio incompleto

Consideremos a reação entre H e B, cujos produtos são C e D. De acordo com a reação



as velocidades de deslocamento são:

$$V_1 \rightarrow K_1 \cdot M_A \cdot A \cdot M_B \cdot B$$

$$V_2 \rightarrow K_2 \cdot M_C \cdot C \cdot M_D \cdot D$$

Se a reação está em equilíbrio

$$V_1 = V_2$$
$$\text{e } K_P = \frac{K_1}{K_2} = \frac{(p_C)^{M_C} \cdot (p_D)^{M_D}}{(p_A)^{M_A} \cdot (p_B)^{M_B}}$$

A expressão  $(\bar{\pi}\rho)^M = \frac{(p_C)^{M_C} \cdot (p_D)^{M_D}}{(p_A)^{M_A} \cdot (p_B)^{M_B}}$

é chamado de coeficiente de ação de massa; em equilíbrio, ele é igual ao constante de equilíbrio.

As materiais iniciais de reação não são convertidas completamente a correspondentes de condição de equilíbrio. As pressões parciais ou volumes parciais de gases são diferentes e  $(\bar{\pi}\rho)^M$  não é igual ao constante de equilíbrio.

Chamando-se X, o grau de aproximação ao equilíbrio, a condição não-equilíbrio resulta:

$$(\bar{\pi}\rho)^M = X \cdot K_p \quad \text{onde } 0 < X < 1$$

Dessa maneira, temos:

$$X_B \cdot K_{p_B} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad (\text{reação Boudonard})$$

$$X_W \cdot K_{p_W} = \frac{P_{CO} P_{H_2}}{P_{H_2O}} \quad (\text{reação heterogênea de gás d'água})$$

$$\text{e } X_M \cdot K_{p_M} = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \quad (\text{formação de metano})$$

Em geral  $X_B \neq X_W \neq X_M$ .

$$X_B < 1 \cdot X_W < 1 \cdot X_M < 1$$

Nesses caso o tratamento matemático da reação fica extremamente difícil. Transtel e Reauter procuraram evitar estas inconveniências assumindo as hipóteses de que todas as reações homogêneas atingem o equilíbrio completo e as de heterogêneas aproximam ao equilíbrio, portanto  $X \rightarrow 1$ . Assumindo isso, temos:

$$X_B - X_W = X_M \quad 1.$$

Para determinar o grau de aproximação (X), é usado a comparação de valor entre calculado e da experiência.

Para determinar  $X_B$  e  $X_W$ , as experiências são suficientes no qual a formação de metano é insignificante. Nestes casos, a aproximação com o cálculo onde  $X_B = X_W = 1$  é excelente, sendo assim a suposição é justificada satisfatoriamente.

Para determinar  $X_M$ , a experiência não é satisfatória devido os seguintes fatores:

- 1) Nova formação de metano é extremamente pouco mesmo no equilíbrio;
- 2) O metano formado pelas matérias voláteis do combustível é geralmente maior que nova formação de metano;
- 3) Determinação analítica de baixo conteúdo de metano é difícil e pouco preciso.

A temperatura de zona de reação na face limite, a qual controla a análise de gás produzido, resulta de balanço térmico.

A determinação exata de balanço térmico é difícil e a temperatura exerce uma influência forte na composição do gás. Além disso, o balanço térmico do reator inteiro inclui a perda de calor externa. Neste caso, a camisa de vapor é estendida acima da zona de reação, e o calor introduzido na camisa pelo reator é aproximadamente 1% do calor trocado pelo combustível. A dedução é de 0,8% do calor introduzido de material mineral.

Para achar a proximidade do equilíbrio, devemos assegurar os diferentes valores de X correspondente a toda temperatura de reação. Pelos inúmeros cálculos com três diferentes valores de  $X_M$  (com  $X_B = X_W = 1$ ) e três diferentes perda de calor externa, podemos achar valores favoráveis pela 0,8% de perda de calor externa e pela  $X_M = 0,24$ .

A tabela 2 mostra o resultado do cálculo com essas suposições sendo que a temperatura de reação é 671,5°C determinada graficamente.

$t_R$	650°	675°	700°	671.5°C
$x_{B \rho B} PK'$	58.664	32.564	18.645	35.294
$x_{W \rho W} PK'$	29.952	18.756	12.035	19.998
$x_{M \rho M} PK'$	1.15162	0.84914	0.63538	0.88528
%CO	6.06	8.04	10.43	7.74
%CO <sub>2</sub>	21.55	21.04	20.28	21.12
%H <sub>2</sub>	23.33	25.85	28.29	25.50
%H <sub>2</sub> O	42.36	38.97	35.51	39.46
%CH <sub>4</sub>	6.27	5.68	5.08	5.76
%N <sub>2</sub>	0.43	0.42	0.41	0.42
	100.00	100.00	100.00	100.00
F kg/Nm <sup>3</sup>	0.1815	0.1862	0.1918	0.1855
M Nm <sup>3</sup> /Nm <sup>3</sup>	0.8531	0.8306	0.8063	0.8338
Hg kcal/Nm <sup>3</sup>	261.7	269.7	276.9	---
Hi,g kcal/Nm <sup>3</sup>	1318.7	1392.8	1476.4	---
Q <sub>t</sub> kcal/Nm <sup>3</sup>	300.5	262.8	222.0	---

Tabela 2 - Gaseificação de carvão a 20 atm

( $X_B = X_W = 1; X_M = 0,24; Q_{ext} = 0,8\%$ )

A tabela seguinte mostra a comparação de produção de gás, calculada e medida.

<u>Calculado</u>		<u>Medido</u>
Gás de desvolatização	0.07579 Nm <sup>3</sup> /lb comb.	-----
Gás de gaseificação	5.39113 Nm <sup>3</sup> /lb C <sub>fixo</sub>	-----
Gás de gaseificação (seco)	2.76033 Nm <sup>3</sup> /lb comb.	-----
Após a perda de 4.5% C		
Gás final	2.83612 Nm <sup>3</sup> /lb comb.	-----
Após dedução de 1% na camisa	2.80776 Nm <sup>3</sup> /lb comb.	-----
Após retirada de 2% CO <sub>2</sub>	1.88429 Nm <sup>3</sup> /lb comb.	1.880 Nm <sup>3</sup> /lb
Composição do gás (Base seco)		
12.58 % CO		14.36 % CO
33.99 % CO <sub>2</sub>		31.30 % CO <sub>2</sub>
43.02 % H <sub>2</sub>		42.89 % H <sub>2</sub>
5.68 % CH <sub>4</sub>		9.65 % CH <sub>4</sub>
0.73 % N <sub>2</sub>		1.04 % N <sub>2</sub>
		0.27 % H <sub>2</sub> S
		0.24 % C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>
		0.25 % O <sub>2</sub>
<hr/> 100.00 %		<hr/> 100.00 %

Tabela 3 - Comparação dos valores calculados e medidos (p=20 atm abs.) do gaseificação de semi-antracito

A perda de carbono é de 4,5% no resíduo e na cinza e a perda de 1% pelo gás de escape. O gás puro (após lavagem de 2% de CO<sub>2</sub> sob pressão) é aproximadamente 67,11% de gás seco. Medindo esse gás após lavagem, o resultado de comparação com o do calculado mostra uma correspondência satisfatória como podemos observar pela tabela 3. O gás final é composto de 97.33%

de gás de processo de gaseificação e apenas 2,67 de desvalorização.

O conteúdo de CO calculado é levemente mais baixa. Este fato pode ser atribuído a temperatura de reação levemente mais alta. Isto é perfeitamente possível pelo fato de que alguns itens de balanço material não são exatos tal como a entalpia do carbono sólido.

O conteúdo de CO<sub>2</sub> calculado é maior pela mesma razão de CO ser baixa. No entanto, mesmo na temperatura de reação a 690°C ( $Q_{ext} = 10\%$ ), pode resultar o conteúdo de CO<sub>2</sub> alta. Em valor absoluto, é possível que alguns CO<sub>2</sub> já tenha levado pelo pré-resfriamento após o qual o gás bruto é analisado.

O conteúdo de H<sub>2</sub> é bem equivalente entre dois métodos, especialmente quando não consideramos H<sub>2</sub>S medido. De 43,02% de H<sub>2</sub> no gás final 40,97% é devido a gaseificação e 2,05% devido a desvalorização.

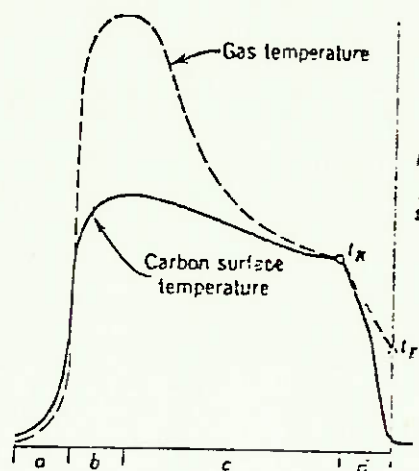
O conteúdo de CH<sub>4</sub> não pode ser usado como o critério de comparação, pois ele foi o ponto de partida para determinação de  $X_M$ .

O conteúdo de N<sub>2</sub> de 0,73% é baixo, comparando com 1,04% medido. Essa diferença podemos explicar facilmente pelo fato de ter considerado o carbono puro. Considerando o N<sub>2</sub> contido no combustível (aproximadamente 1%) e a pequena formação de NH<sub>3</sub> no gás, o conteúdo de N<sub>2</sub> calculado pode corresponder perfeitamente o de medido.

### 3.4. Balanço térmico

Como mencionado anteriormente que a composição do gás em equilíbrio é determinada para temperatura de reação conhecida. Porém essa, temperatura é uma incognita que pode ser determinada através de balanço térmico.

A seguir, mostramos a variação de temperatura no reator



- a - zona de cinza
- b - zona de oxidação
- c - zona de redução
- d - zona de pré-aquecimento
- $t_R$  - temperatura de reação
- $t_e$  - temperatura do gás de saída

Figura 9 - Avariação de temperatura no reator

Partindo da zona de pré-aquecimento, o combustível sólido é atingido a temperatura de reação que é a temperatura de superfície do carvão no final da zona de redução. Durante toda zona de reação, a temperatura de superfície de carvão é pouco desviado da  $t_R$ , devido o gás formado na fase limite que controla essa temperatura. Na zona de oxidação, a temperatura de superfície atinge ao máximo. Em adição ao processo de troca de calor e massa pela convecção, o valor máximo é influenciado pela radiação entre o plano de combustão (o lugar de reação onde entre o oxigênio e a fase limite) e a superfície do carvão. Na zona de cinza, a troca de calor ocorre entre o ar e a cinza; abaixando a temperatura do material descarregado e aumentando a temperatura do ar que entra.

A figura seguinte mostra a temperatura da superfície em relação a temperatura do gás ao redor (em %). As curvas foram traçadas baseando a seguinte hipótese, as partículas do com-

bustível são esféricas. Na faixa de temperatura a  $700^{\circ}\text{C}$ , os seguintes dados são considerados para o coque a alta temperatura:

- a condutibilidade térmica  $k = 1,957 \text{ kcal/m.h.}^{\circ}\text{C}$  (a  $350^{\circ}\text{C}$ )
- calor específico  $c_p = 0,3494 \text{ kcal/kg.}^{\circ}\text{C}$
- densidade  $\rho_s = 950 \text{ kg/m}^3$
- difusividade térmica  $\alpha = 0,005896 \text{ m}^2/\text{h}$

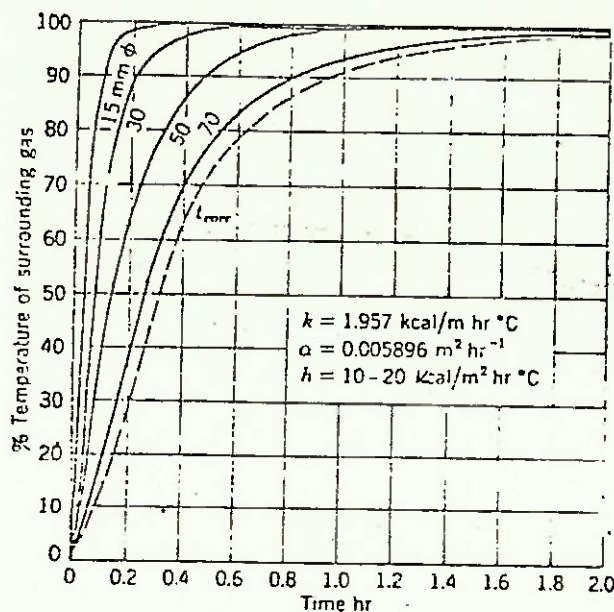


Figura 10 - Temperatura da superfície de partículas esféricas do coque aquecido pelo gás ao redor

Os coeficientes de troca de calor são assumidos de 20 a  $11,7 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{h.}^{\circ}\text{C}$  para o diâmetro esférico de 15 a 70 mm, correspondendo ao tamanho médio das partículas para diferentes grelhas industriais de coque.

O equilíbrio de temperatura no final de zona de redução ( $t_R$ ) nunca pode ser atingida devido a pequena diferença de temperatura existente na superfície de troca. Consequentemente, há uma diferença de temperatura do gás e da superfície de combustível. Se este fato é assumido, a temperatura do gás não se iguala a da superfície na altura  $h$  da zona de redução e sim a  $h + \Delta h$  num plano localizado acima de  $h$ .

Este fato não tem importância, porque  $h$  ou  $h + \Delta h$  serve simplesmente para determinar a perda de calor externa na zona de reação e a determinação dessa perda é feita pela medição que tem erro de alguns milímetros ou até mesmo centímetros.

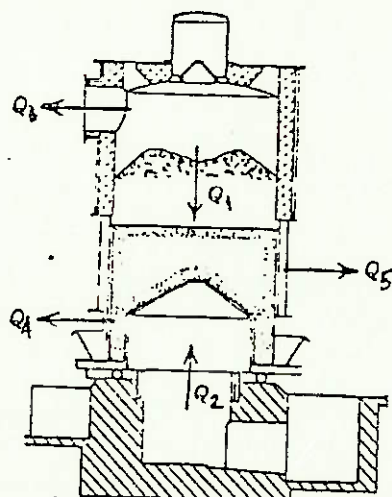
Com o esquema da figura 11 podemos analisar o balanço térmico:

Calor que entra

1. poder calorífico do combustível,  $H_i$  (kcal/kg)
2. entalpia sensível do combustível após pré-aquecimento,  $H_c$  (kcal/kg)
3. entalpia sensível da agente gaseificadora,  $H_m$  (kcal/Nm<sup>3</sup>)

Calor que sai

4. poder calorífico do gás produzido,  $H_{r,G}$  kcal/Nm<sup>3</sup>
5. entalpia sensível do gás produzido,  $H_G$  kcal/Nm<sup>3</sup>
6. entalpia sensível de cinza,  $H_s$  kcal/kg
7. perda de calor externa pela radiação e convecção,  $Q_{ext}$



$$\begin{aligned} Q_1 &= H_i + H_c \\ Q_2 &= H_m \\ Q_3 &= H_{r,G} + H_G \\ Q_4 &= H_s \\ Q_5 &= Q_{ext} \end{aligned}$$

Figura 11 - Esquema de zona de reação de um gerador de gases para o estudo de balanço térmico

Desprezando a cinza contida no combustível, conseqüentemente desprezando seu pré-aquecimento temos,

$$F \cdot H_i + F \cdot H_c + M \cdot H_M = H_{i,G} + H_G - Q_{ext}$$

A perda de calor externa é influenciada principalmente pela temperatura de gás, particularmente, na zona de oxidação onde a temperatura é alta.

Quando se usa a camisa d'água ou de vapor, também devemos considerar a perda. Para o gerador com grleha rotativa de produção normal com camisa d'água,  $Q_{ext}$  é aproximadamente de 8 a 8% para pequeno gerador de alta produção é de 9 a 10% para gerador de alta produção com camisa d'água é de 4 a 5% ou menos.

Para a solução gráfica de balanço térmico, a entalpia sensível do gás produzido em função da temperatura deve a curva

$$F \cdot H_i - Q_{ext} + F \cdot H_c + M \cdot H_M - H_{i,G} = \Sigma Q$$

A figura 12 mostra o balanço térmico e a composição do gás em função da temperatura de reação.

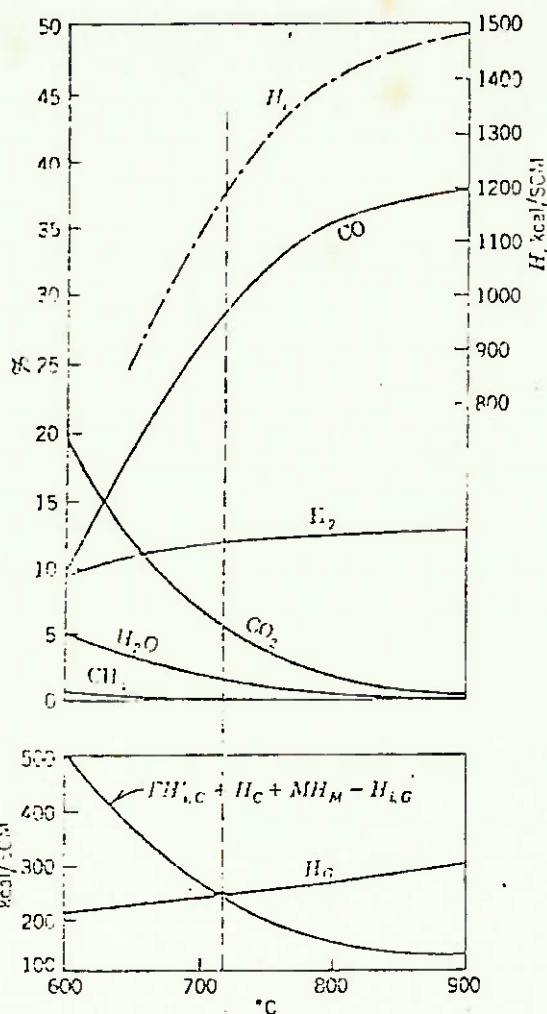


Figura 12 - Diagrama H - t e composição do gás em função da temperatura de reação

#### 4. INFLUÊNCIA DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS NO PROCESSO

##### 4.1. Influência da umidade contida no ar de combustão

A influência do processo de gaseificação é caracterizada pelo poder calorífico inferior do gás produzido e também pelo calor contido no gás isto é, calor gerado pela umidade de combustível gaseificado. As figuras 13 e 14 mostram a influência da umidade da agente gaseificadora na composição do gás produzido e no calor gerado. O calor sensível mostra a tendência similar do poder calorífico inferior, mas ele permanece cons-

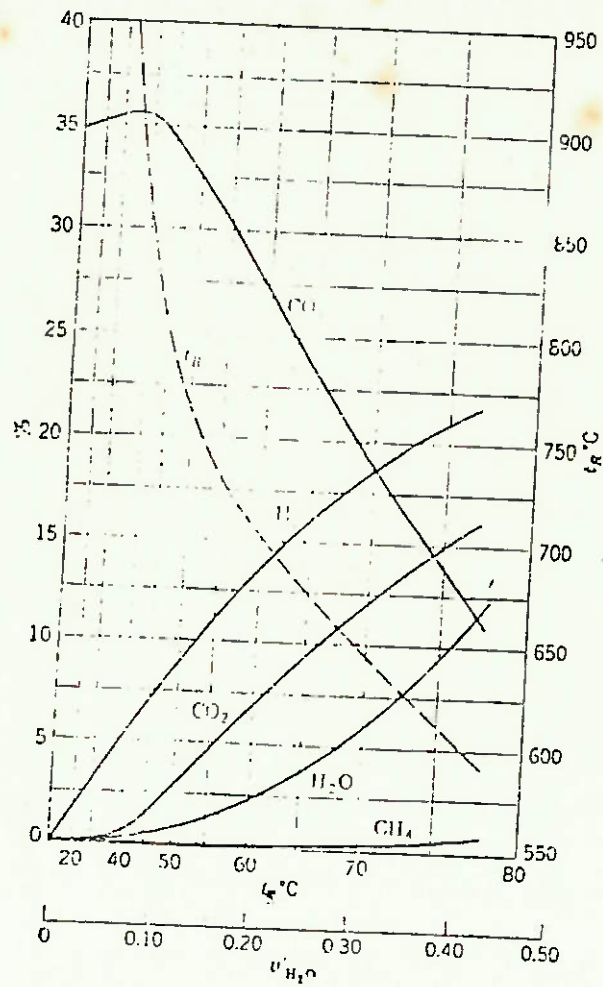


Figura 13 - Influência da umidade relativa do comburente na temperatura de reação e composição dos gases

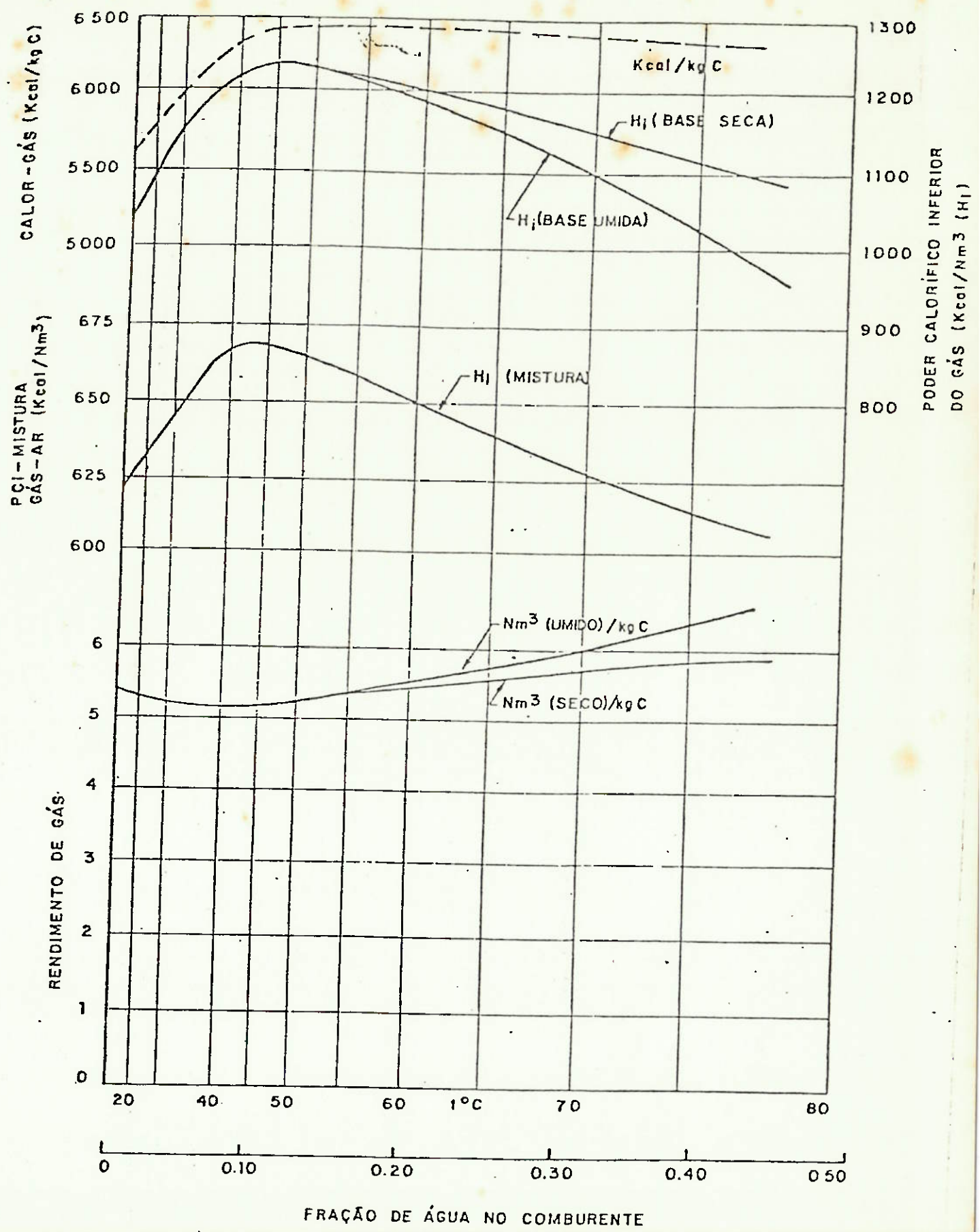


Figura 14 - Características dos gases de carvão em função da umidade relativa do comburente

tante após seu ponto máximo é atingido na faixa de 0,10% ou correspondente a uma temperatura de saturação da ordem de 40°C ~50°C.

A adição de vapor no ar de combustão fornece, principalmente, o controle de escória, o combustível e matéria mineral mínima necessária para operação segura. Se o gás quente é usado deve-se tornar acidado para não atingir o ponto de orvalho do vapor e do vapor de alcatrão possivelmente contida no gás. O ponto de orvalho para diferentes quantidades de umidade contidas no combustível é mostrado na figura 15.

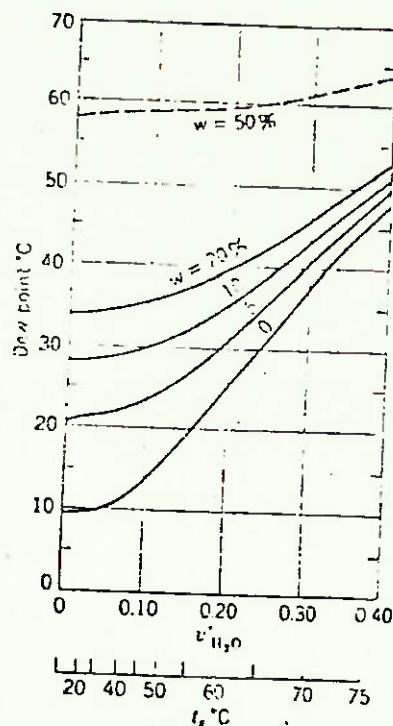


Figura 15 - Ponto de orvalho do gás para diferentes umidades contidas no ar de combustão ( $v'_{H_2O}$ ) e do combustível ( $w\%$ )

#### 4.2. Influência de pré-aquecimento do ar

O pré-aquecimento do ar de combustão aumenta a temperatura de reação e melhora a qualidade do gás produzido. Porém, ao adicionar o vapor, o efeito de pré-aquecimento é contínuo. Por essa razão, esses dois fatores devem ser ajustados para certa temperatura de reação e para temperatura máxima que deve ser mantida na zona de oxidação e para obter o máximo poder calorífico do gás produzido para dado combustível e a condição de operação. A figura 16 mostra essas características.

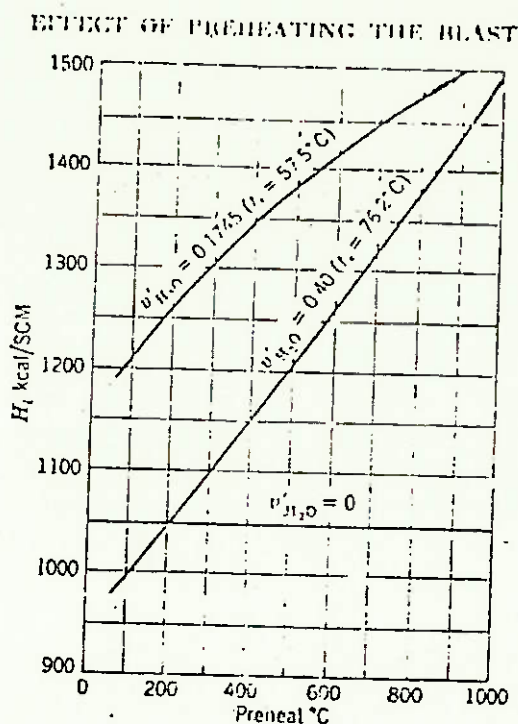


Figura 16 - Influência de pré-aquecimento no poder calorífico do gás produzido

Como podemos observar pela figura 16, o pré-aquecimento não influencia na gaseificação de carbono com o ar seco.

Para temperatura de saturação de  $57,5^{\circ}\text{C}$ , o aumento de  $100^{\circ}\text{C}$  pelo pré-aquecimento resulta uma melhoria de  $35 \text{ kcal/Nm}^3$  de poder calorífico do gás produzido. Para alto grau de saturação de ar ( $v'_{\text{H}_2\text{O}} = 40\%$ ;  $t_s = 76,2^{\circ}\text{C}$ ) o aumento médio é dobro. Chegando aproximadamente de  $70 \text{ kcal/Nm}^3$ .

Para uso simultâneo desses dois fatores podemos ter seguintes observações. Para  $t_s = 76,2^{\circ}\text{C}$  e temperatura de pré-aquecimento  $t_M = 450^{\circ}\text{C}$  o mesmo valor de poder calorífico é atingido para  $t_s = 57,5^{\circ}\text{C}$  sem pré-aquecimento. A tabela seguinte mostra um aumento de 8,8% na produção de gás ou o poder calorífico contido.

$t_s$	$t_M$	$t_R$	$H_1$ (úmido)	Produção	Calor-Gás
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	kcal/Nm <sup>3</sup>	Nm <sup>3</sup> /kg	kcal/kg
57.5	57.5	716	1187	5.432	6448
76.2	450	641.5	1187	5.91	7045

Tabela 4 - Comparação entre baixa saturação com alto pré-aquecimento

O uso de pré-aquecimento deve ser estudado juntamente com a adição de vapor no ar tanto no custo de instalação quanto ao rendimento na produção do gás.

#### 4.3. Influência de recirculação de gás de combustão

O  $\text{CO}_2$  tem efeito de reduzir a temperatura máxima, impedindo a formação de escória. Embora ser útil, o custo de instalação é muito caro comparando com a água para obter o mesmo efeito. A recirculação de gases de combustão que contém tanto  $\text{CO}_2$  quanto vapor proporciona satisfatoriamente a redução de temperatura com o custo de instalação aceitável. Porém esses gases também contém grau de quantidade de nitrogênio, cuja introdução na câmara aumenta sua pressão interna. A vantagem considerável no gerador pequeno é a eliminação ou a redução de água necessária para a reação. Outra vantagem é a possível utilização de entalpia de gás de combustão.

A tabela 5 compara dois processos mostrando as diferenças entre gaseificação "úmida" e "seca" com recirculação de gases de combustão. As condições de operação são exatamente iguais.

Combustível: Carvão;  $Q_{ext} = 10.7\%$ ;  $t_R = 700^\circ\text{C}$

Adição de Vapor

$t_s = 56.7^\circ\text{C}$   
 $v'_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1681$   
 $v'_{\text{O}_2} = 0.1747$   
 $v'_{\text{N}_2} = 0.6572$   
 $t_M = 56.7^\circ\text{C}$

Adição de 0.5 Nm<sup>3</sup> de Gás de Exaustão por Nm<sup>3</sup> de ar seco

$v'_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0531$   
 $v'_{\text{CO}_2} = 0.0464$   
 $v'_{\text{N}_2} = 0.7584$   
 $v'_{\text{O}_2} = 0.7584$   
 $t_M = 100^\circ\text{C}$

Composição do Gás

<u>Úmido</u>	<u>Seco</u>	<u>Úmido</u>	<u>Seco</u>	
26.69	27.20	24.78	24.93	%CO
6.64	6.77	5.73	5.76	%CO <sub>2</sub>
11.64	11.86	3.95	3.97	%H <sub>2</sub>
1.87	---	0.59	---	%H <sub>2</sub> O
0.04	0.04	0.00	0.00	%CH <sub>4</sub>
53.12	54.13	64.95	65.34	%N <sub>2</sub>
<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>	%

Poder Calorífico do Gás

1109	1130	850	855	kcal/Nm <sup>3</sup>
------	------	-----	-----	----------------------

Produção de Gás

5.593	7.033	Nm <sup>3</sup> /kg
-------	-------	---------------------

Calor-Gás

6203	5978
------	------

Eficiência

76.77%	73.95%
--------	--------

Poder Calorífico da mistura Gás-Ar

Se os gases de combustão são adicionados ao ar de combustão seco, o poder calorífico do gás produzido decresce aproximadamente de 24%, e o calor contido apenas de 3,6%. A eficiência é mantida ao próximo, mas o fator importante, referindo-se a saída de motor de combustão interna, é o poder calorífico da mistura gás-ar que entra no motor. Ele cai de 12,8% a 505 kcal/Nm<sup>3</sup>, cujo valor é apenas 63% de padrão de operação prática de gasolina (800 kcal/Nm<sup>3</sup>).

Em alguns casos de prática, a pequena proporção de gases de combustão é útil dependendo a natureza do combustível utilizado, mais em princípio, a operação de ar de combustão úmida é mais recomendável que o uso de recirculação de gases de combustão.

#### 4.4. Influência de perda de calor externa

A influência de perda de calor externa é contrária ao preaquecimento de ar de combustão. Para tal faixa de temperatura de reação, a perda tem pouco significado para o poder calorífico do gás produzido. Quando aproximamos à seção crítica da curva ( $H_1$  ou  $CO, H_2$ ), o efeito da perda aparece mais acentuadamente.

A figura 17 mostra esses efeitos para três casos típicos de ar de combustão seco, médio e úmido.

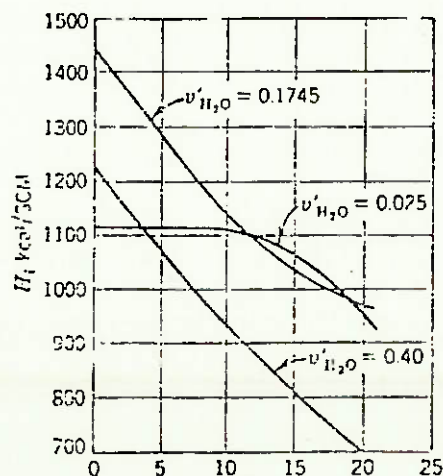


Figura 17- Influência de perda de calor externa

#### 4.5. Influência da temperatura

Num gaseificador, a temperatura da zona de reação é definida como a temperatura na qual as reações principais atingem o equilíbrio. Essa temperatura é um fator importante pois as constantes de equilíbrio das reações dependem da temperatura conforme foi visto anteriormente. Na figura 18 tem a influência da temperatura nas principais reações que ocorrem num gaseificador.

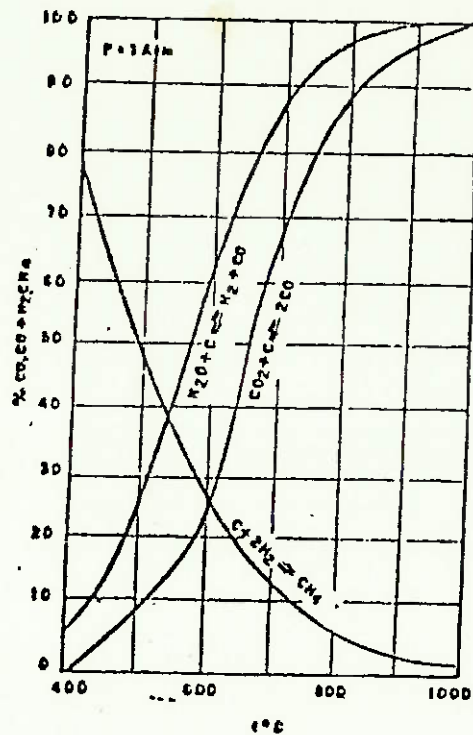


Figura 18 - Influência da temperatura nas principais reações de gaseificação

A temperatura máxima do leito que é da região estreita da zona de oxidação deve ser controlada, pois, nas altas temperaturas as cinzas podem entrar a um processo de amolecimento até mesmo em fusão. Se tal fato ocorrer, poderá ocorrer, a formação de um bloco de material sinterizado que obstrui o gaseificador impedindo o escoamento contínuo do combustível. Esse problema é muito comum em processos industriais. O controle pode ser feito pela utilização de relações adequadas

de vazão de ar, o vapor d'água, combustão e também pode ser feito pela recirculação de gases de combustão.

#### 4.6. Influência de pressão

A pressão tem influência acentuada na composição dos gases pois favorece as reações em que há redução de número de moles. Na figura 19, têm-se a influência da pressão na composição dos gases.

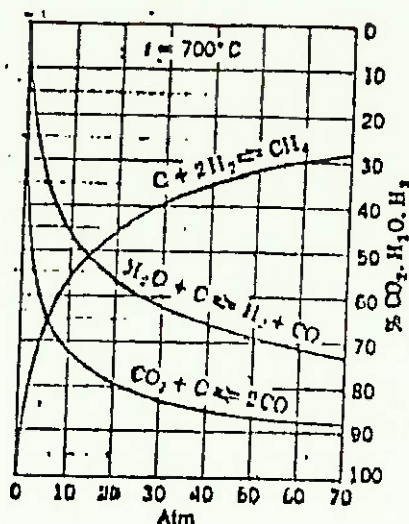


Figura 19 - Influência da pressão nas principais reações de um gaseificador

O efeito de aumento de pressão provoca o deslocamento de equilíbrio da reação de formação de metano no sentido de produzir o metano. Além disso, devido à alta pressão e consequente maior concentração de gases por unidade de volume, pode-se conseguir taxas de reação relativamente altas mesmo em temperaturas moderadas. Isso pode ser interessante para evitar temperaturas máximas do leito muito altas evitando, portanto, sinterização ou fusão de cinzas.

Se mantidas todas as outras condições constantes, um aumento de pressão deve: diminuir a concentração de CO, aumentar fortemente a de CH<sub>4</sub>.

O resultado é um gás com maior entalpia de combustão por unidade de volume produzido. Promove, também, um aumento na fração de carbono convertido e no rendimento global do processo.

Por outro lado, gaseificadores operando a alta pressão necessitam medidas especiais de segurança, além de exigirem altos investimentos em materiais e altos custos de operação. Por exemplo, não é conveniente do ponto de vista de segurança, a operação de um gaseificador a alta pressão e que não traba - lha com sistema de camisa d'água. Isto devido ao risco de queda de parede refratária e que levaria à exposição de chapa do corpo do equipamento à altas temperaturas em condições de altas pressões internas.

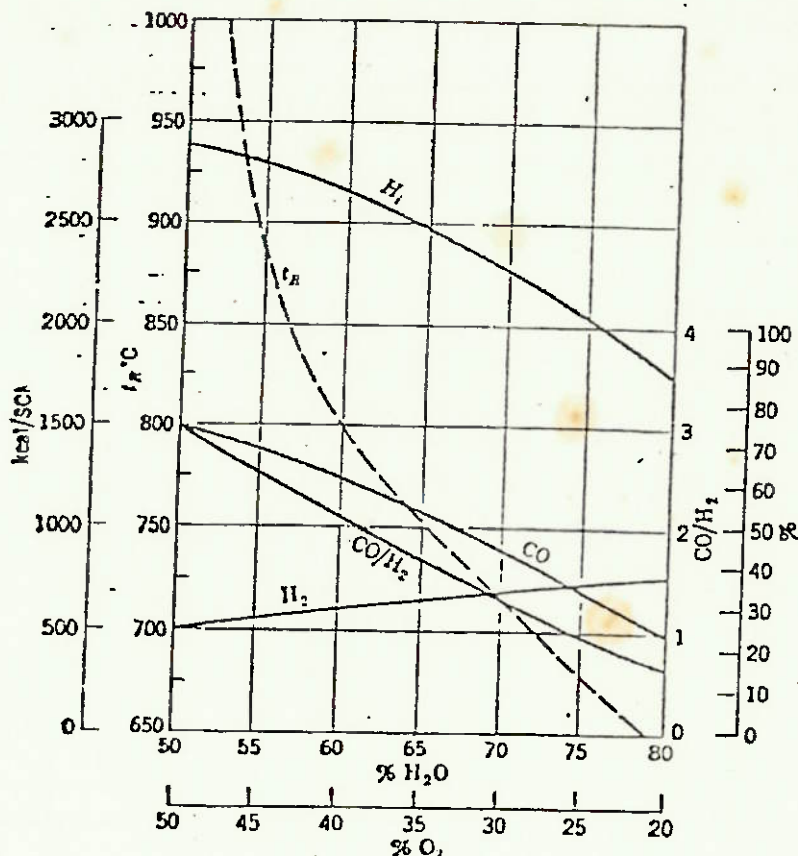
#### 4.7. Influência de oxigênio

A temperatura de reação e a qualidade do gás aumentam e as materiais inertes são reduzidas quando o ar gaseificante é enriquecido com  $O_2$  ou mistura de  $O_2$  - vapor ou mesmo oxigênio puro. Duas áreas de limite de interesse prático é de 21 a 100% de  $O_2$  e de 0 a 80% de  $H_2O$ .

O poder calorífico é influenciado principalmente pelo  $O_2$  contido no ar seco e menos influenciado pelo vapor. Toda reação de alta temperatura permite alta porcentagem de vapor e pode influenciar fortemente na economia. Para obter alto poder calorífico, podemos usar os métodos de preaquecimento, adição de calor pela recirculação de gases e calor externo e acima de tudo, com o aumento de pressão.

Na figura 20, mostra a influência da porcentagem de  $O_2$  na temperatura de reação e no poder calorífico do gás produzido.

A mistura de  $O_2$  + vapor d'água tende a produzir gases mais ricos em hidrogênio, mais ricos em  $CO_2$  e com menor poder calorífico a medida que aumenta o teor de vapor d'água.



- Influência da porcentagem de oxigênio e vapor d'água na temperatura da zona de reação, na gaseificação de carvão.

Figura 20 - Influência da porcentagem de oxigênio e vapor d'água na temperatura de reação na gaseificação de carvão

A produção contínua de gás d'água através de gaseificação de coque com a mistura  $O_2$  + vapor d'água pode ser, no futuro, a principal fonte de produção de gás de síntese.

A tabela 6 mostra a influência do teor de vapor d'água em mistura com  $O_2$  na composição e características dos gases obtidos com carvão.

As considerações que são feitas nesta tabela:

- escória líquida (50 ~60% de  $H_2O$ , 50 ~40% de  $O_2$ ) ou  $t_R = (1200 \sim 1800^{\circ}C)$ ;
- escória seca (65 ~80% de  $H_2O$ , 35 ~ 20% de  $O_2$ ) ou  $t_R = (750 \sim 650^{\circ}C)$ .

	Escória Líquida				Escória Seca			
	50	52.5	55	60	65	70	75	80
$v'_{H_2O} \%$	50	52.5	55	60	65	70	75	80
$v'_{O_2} \%$	50	47.5	45	40	35	30	25	20
$t'_R \text{ } ^\circ\text{C}$	1200	989	887	800	753.5	715	680	640.5
Análise do Gás (úmido)								
CO %	75.0	73.18	70.33	62.89	54.17	44.56	34.71	24.06
CO <sub>2</sub> %	---	0.41	1.56	5.14	9.09	13.43	17.50	21.43
H <sub>2</sub> %	25.0	26.14	27.30	29.73	32.19	34.52	36.43	37.40
H <sub>2</sub> O %	---	0.25	0.77	2.34	4.37	7.17	10.83	16.20
CH <sub>4</sub> %	---	0.02	0.04	0.10	0.18	0.32	0.53	0.91
%	100.0	100.0	100.00	100.00	100.0	100.00	100.00	100.00
H <sub>s</sub> kcal/Nm <sup>3</sup>	3028	3009	2961	2810	2635	2429	2210	1954
H <sub>1</sub> kcal/Nm <sup>3</sup>	2908	2884	2829	2666	2479	2260	2030	1766
H <sub>2</sub> /CO	0.333	0.36	0.39	0.47	0.59	0.77	1.04	1.55
F kg/Nm <sup>3</sup>	0.4019	0.3944	0.3854	0.3640	0.339	0.3125	0.2826	0.2486
M Nm <sup>3</sup> /Nm <sup>3</sup>	0.5000	0.5034	0.5118	0.5379	0.568	0.6046	0.6443	0.6927
Análise do gás (seco)								
CO %	75.0	73.36	70.88	64.19	56.64	48.00	38.93	28.71
CO <sub>2</sub> %	---	0.41	1.57	5.27	9.51	14.47	19.63	25.57
H <sub>2</sub> %	25.0	26.21	27.51	30.44	33.66	37.19	40.85	44.63
CH <sub>4</sub> %	---	0.02	0.04	0.10	0.19	0.34	0.59	1.09
%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Tabela 6 - Composição de gás produzido pela gaseificação com a mistura O<sub>2</sub> + vapor d'água

#### 4.8. Influência de vapor d'água

Mantida todas as outras variáveis constantes, o aumento na vazão de vapor d'água para o leito causa a queda de temperatura média deste. Isto se deve ao fato de que a reação endotérmica é favorecida. Assim, a concentração de CO cai, aumenta a de CO<sub>2</sub> e aumenta a de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Esta última não tem um aumento significativo. Além disso, o vapor em excesso irá somar se aos gases que tem alto teor de umidade e valores relativamente baixos de poder calorífico.

O vapor em excesso pode levar a um "esfriamento" demasiado do leito aumentando a fração de carbono não convertido nas cinzas.

A baixa quantidade de vapor pode levar a um aumento excessivo na temperatura máxima do leito com as mesmas conseqüências descritas na seção 4.5. Além disso, a concentração de hidrogênio e metano serão muito baixas no gás produzido levando à diminuição do poder calorífico deste.

Uma gaseificação importante usando vapor d'água é a formação de gás d'água. O combustível é gaseificado com vapor d'água através da reação



Em decomposição completa, a composição desse gás é de 50% CO e 50% H<sub>2</sub>. Com esta reação é fortemente endotérmica, é preciso fornecer o calor. Uma das maneiras convencionais é operar o gaseificador em ciclo; sendo que num ciclo passa-se o ar (ou oxigênio) para aquecer o combustível, em seguida passa-se o vapor. Outras maneiras, operando continuamente, são:

- 1) aquecimento pela fonte externa (método indireto);
- 2) recirculação do gás produzido (método direto);
- 3) aquecimento elétrico;
- 4) combinação de métodos anteriores 1), 2) e 3).

Por último, a gaseificação contínua com a mistura oxigênio-vapor produz gás d'água rico em CO (conforme visto pela tabela 6).

O processo contínuo, por tanto, inclui:

- 5) gaseificação com mistura  $O_2$  - vapor;
- 6) combinação de todos os métodos anteriores: 1) a 5).

Nas figuras 21 e 22 e na tabela 7, mostram análise de gás d'água em várias temperaturas, baseado em  $x_B = x_W = 1$ ;  $x_M = 0,24$

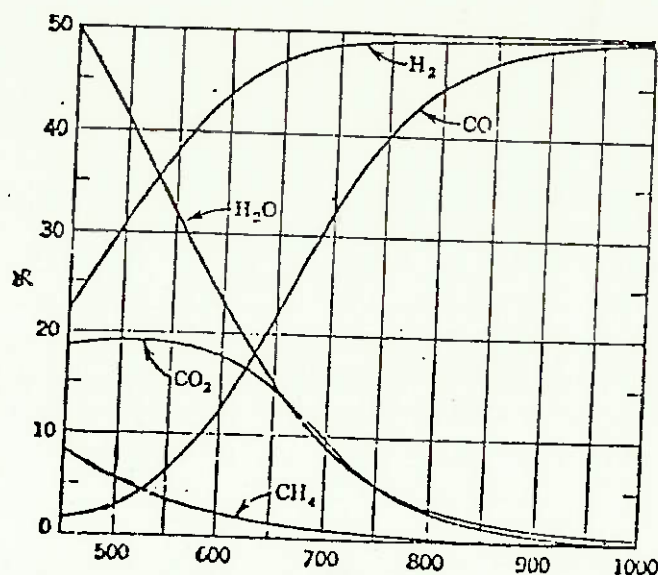


Figura 21 - Composição de gás d'água (base úmida) em função da temperatura

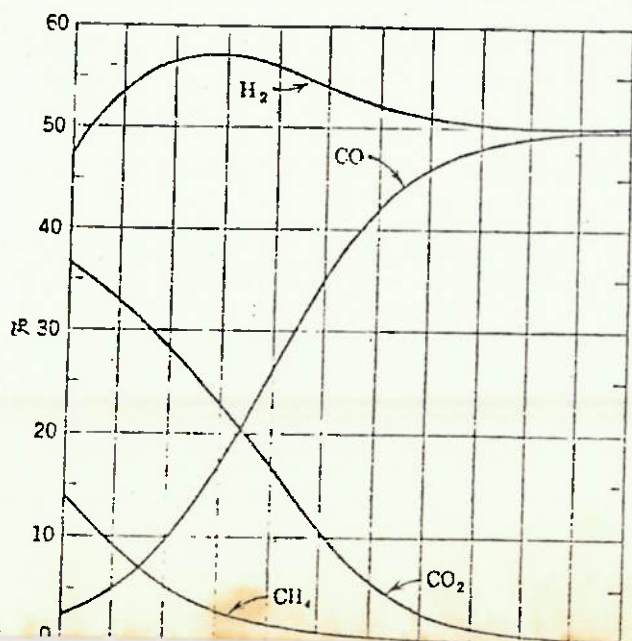


Figura 22 - Composição de gás d'água (base seca) em função da temperatura.

$t_R$ °C	1000	900	800	750	700	650	600	550	500
% CO	49.64	48.72	44.81	39.75	31.68	21.86	12.92	6.57	2.90
% CO <sub>2</sub>	0.16	0.61	2.63	5.25	9.36	14.02	17.62	19.26	19.14
% H <sub>2</sub>	49.86	49.72	49.50	49.36	48.88	47.33	43.88	38.29	31.02
% H <sub>2</sub> O	0.28	0.83	2.78	5.19	9.32	15.50	23.44	32.48	41.86
% CH <sub>4</sub>	0.06	0.12	0.28	0.45	0.76	1.29	2.14	3.40	5.08
%	100.00	100.00	100.0	100.00	100.00	100.0	100.00	100.00	100.00
Análise (seco)									
% CO	49.78	49.13	46.09	41.93	34.94	25.87	16.87	9.74	4.99
% CO <sub>2</sub>	0.16	0.62	2.70	5.54	10.32	16.59	23.02	28.52	32.92
% H <sub>2</sub>	50.00	50.13	50.92	52.06	53.90	56.01	57.31	56.71	53.35
% CH <sub>4</sub>	0.06	0.12	0.29	0.47	0.84	1.53	2.80	5.03	8.74
	100.00	100.00	100.0	100.00	100.00	100.00	100.0	100.00	100.00
F kg/Nm <sup>3</sup>	0.2672	0.2650	0.2556	0.2436	0.2240	0.1992	0.1751	0.1566	0.1454
M Nm <sup>3</sup> /Nm <sup>3</sup>	0.5025	0.5078	0.5284	0.5545	0.5972	0.6541	0.7160	0.7757	0.8304
G(úmido) Nm <sup>3</sup> /kg	3.743	3.774	3.912	4.106	4.465	5.021	5.711	6.385	6.880
G(seco) Nm <sup>3</sup> /kg	3.733	3.743	3.803	3.893	4.049	4.243	4.372	4.311	4.000

Tabela 7 - Composição do gás d'água em função da temperatura de reação

## 5. ESTUDO CINÉTICO DA GASEIFICAÇÃO

Para o estudo cinético das reações sólido-gás, existem 2 modelos ideais bastante simples que representam situações limites na variação da superfície de reação com o tempo. Esses modelos são:

- Modelo da Reação Contínua;
- Modelo de Núcleo Não-reagido.

### 1) Modelo da Reação Contínua

Nesse modelo, o reagente gasoso penetra na partícula e a reação ocorre simultaneamente em todo o seu volume. Então o reagente sólido é consumida continuamente e progressivamente a toda partícula, mais ou menos uniformemente como mostra a figura 23.

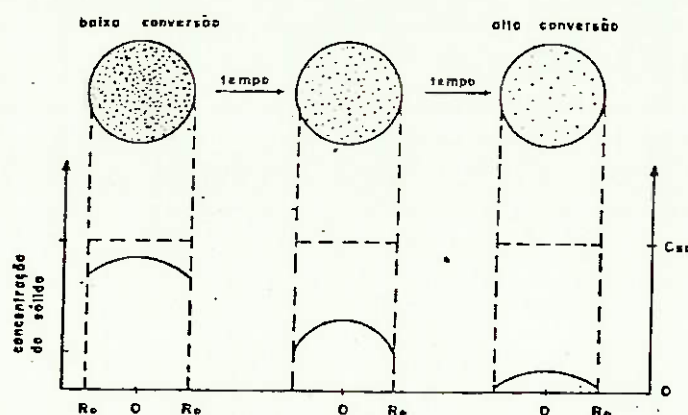


Figura 23 - Modelo da Reação Contínua

Esse modelo é aplicado para partículas porosas quando a difusão do reagente gasoso na partícula é muito mais rápida que a velocidade da reação química.

Como mostra na figura 23, reagente gasoso (A) é presente em toda partícula e reagem com reagente sólido (B). Para 1ª aproximação, podemos admitir que as concentrações dos reagentes na partícula são uniformes:

$$\frac{d X_B}{d t} = K_r \cdot C_A \cdot (1 - X_B)$$

onde:  $X_B$  - fração de B convertido

$K_r$  - constante de velocidade de reação ( $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{A}\cdot\text{seg}$ )

$C_A$  - concentração uniforme de reagente gasoso A

## 2) Modelo do Núcleo Não-Reagido

Nesse modelo a reação ocorre simultaneamente na superfície externa da partícula. Essa partícula move-se em direção ao centro do sólido, podendo deixar atrás de si uma camada sólida inerte (cinzas). Então, numa conversão intermediária do sólido, existe um núcleo não-reagido que diminui de tamanho durante a reação, como mostra a figura 24.

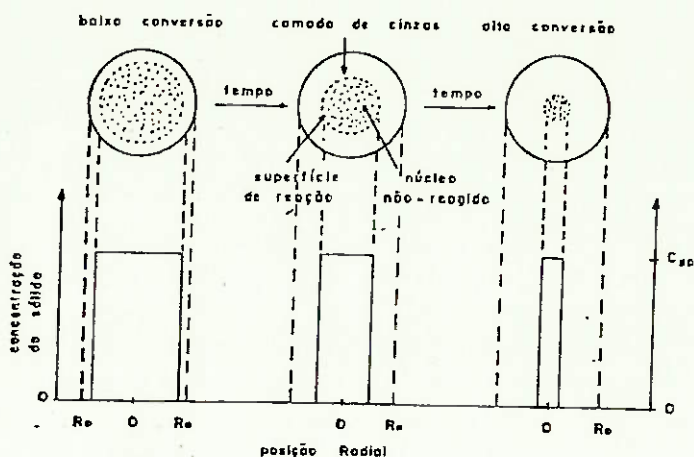


Figura 24 - Modelo do Núcleo Não-Reagido

Esse modelo é aplicado para sólidos não porosos ou para partículas porosas no caso em que a velocidade de reação é muito mais rápida que a difusão do reagente gasoso nos poros da partícula, não permitindo a penetração do gás no núcleo não-reagido.

As partículas em estado de conversão, devem vencer três resistências em série segundo esse modelo.

1. difusão através do filme gasoso estagnado em torno das partículas;
2. difusão através da camada de cinzas;

### 3. Reação química na superfície do núcleo não-reagido

Para apresentar a expressão cinética e a equação de conversão vamos admitir as seguintes hipóteses:

- 1 - Reação heterogênea e irreversível;
- 2 - As partículas são esféricas;
- 3 - Espessura da zona de reação é pequena comparada à dimensão da partícula.

#### \*) Processo controlado pela reação química

Neste caso, a taxa de conversão do sólido é proporcional à área de superfície de reação

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \cdot \frac{d N_A}{d_t} = -\frac{1}{4\pi r_c^2 \cdot b} \cdot \frac{d N_B}{d_t} = K_C \cdot C_A$$

- $N_A, N_B$  - número de moles de A e B  
 $r_c$  - raio do núcleo não-reagido;  
 $K_C$  - constante de reação química.

A reação progressiva com o tempo, na partícula, em termo de conversão ou tamanho do núcleo é, dada pela:

$$\frac{t}{\delta} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$

$t$  - tempo necessário numa determinada conversão

$\delta$  - tempo necessário para conversão completa

$R$  - raio da partícula

onde  $(1 - X_B) = \left(\frac{r_c}{R}\right)^{1/3}$

$$\delta = \frac{\rho_B \cdot R}{b \cdot K_C \cdot C_A} = \frac{\rho_B \cdot d_p^e}{2b \cdot K_C \cdot C_A}$$

$\rho_B$  - densidade do B

$d_p$  - diâmetro da partícula

\* ) Processo controlado pelo filme gasoso

Esse mecanismo controle o processo quando não há formação de cinzas. Como, na maioria dos procesos, há formação de camada de cinza, esta resistência pode ser desprezada.

\* ) Processo controlado pela difusão através de camada de cinza

Aplicando a lei de Feck para difusão do reagente (A) na camada de cinza, podemos obter o progresso da reação.

$$\begin{aligned} \frac{t}{2} &= 1 - 3 \left(\frac{R_C}{R}\right)^2 + 2 \left(\frac{\pi_C}{R}\right)^3 \\ &= 1 - 3 (1-X_B)^{2/3} + 2 (1-X_B) \\ e \quad \delta &= \frac{\rho_B \cdot R^2}{6b \cdot D_S \cdot C_A} = \frac{\rho_B \cdot d_p^2}{24b \cdot D_S \cdot C_A} \end{aligned}$$

onde  $D_S$  é difusividade do reagente A

Quando comparamos a resistência da reação química e da difusão, podemos obter a resistência equivalente

$$\frac{1}{\bar{K}} = \frac{1}{K_C} + \frac{d_p}{12 D_S}$$

Feito o estudo desses dois modelos, podemos associá-los na situação real, pois a reação pode ocorrer ao longo de uma frente difusa, dando assim um comportamento intermediário entre o modelo do Núcleo Não-Reagido e modelo da Reação-Contínua.

6. ALGUNS ESQUEMAS DE PRODUÇÃO DE GÁS

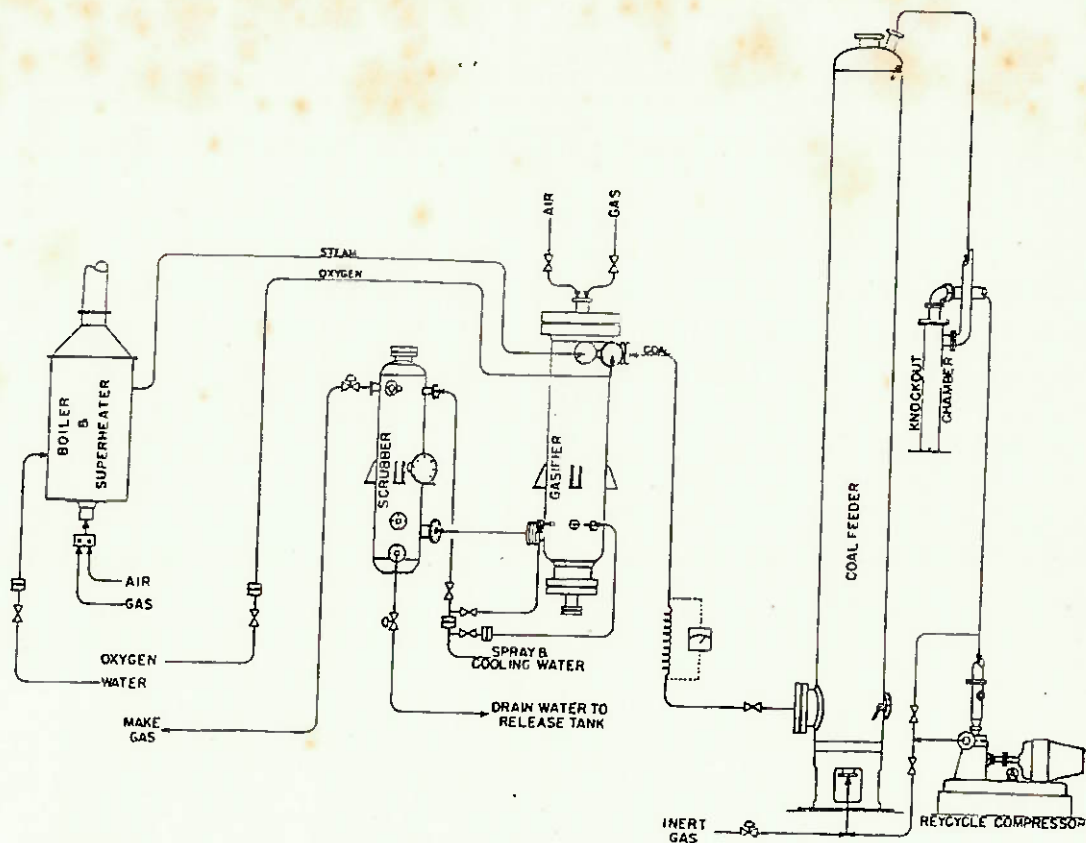


Figura 25 - Piloto de gaseificação montado no campus de West Virginia University

Wassergas-Zyklon-Wärmetauscher

Generator

Blasegas-Zyklon-Wärmetauscher

Luftkühler

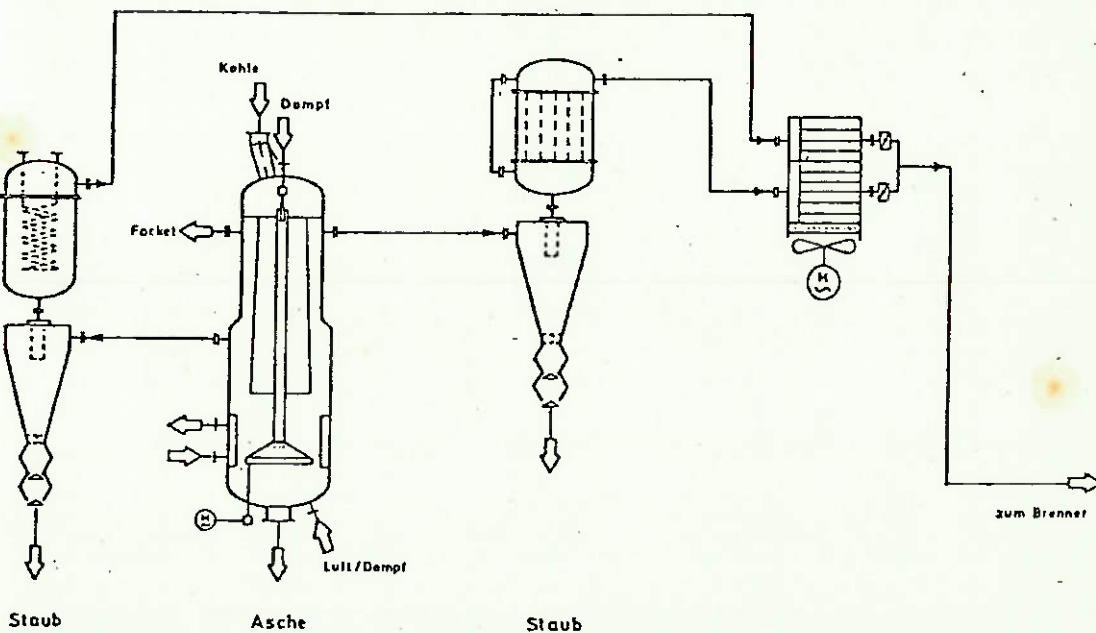


Figura 26 - Processo de produção de gás industrial com carvão de alto teor de cinza (KGN da Alemanha Ocidental)

COMPANHIA ESTADUAL DE GÁS DO RIO DE JANEIRO  
FLUXOGRAMA DE PRODUÇÃO DE GÁS A PARTIR DO CARVÃO  
PROCESSOS "GLOVER WEST", "DESSAU" E GÁS D'ÁGUA

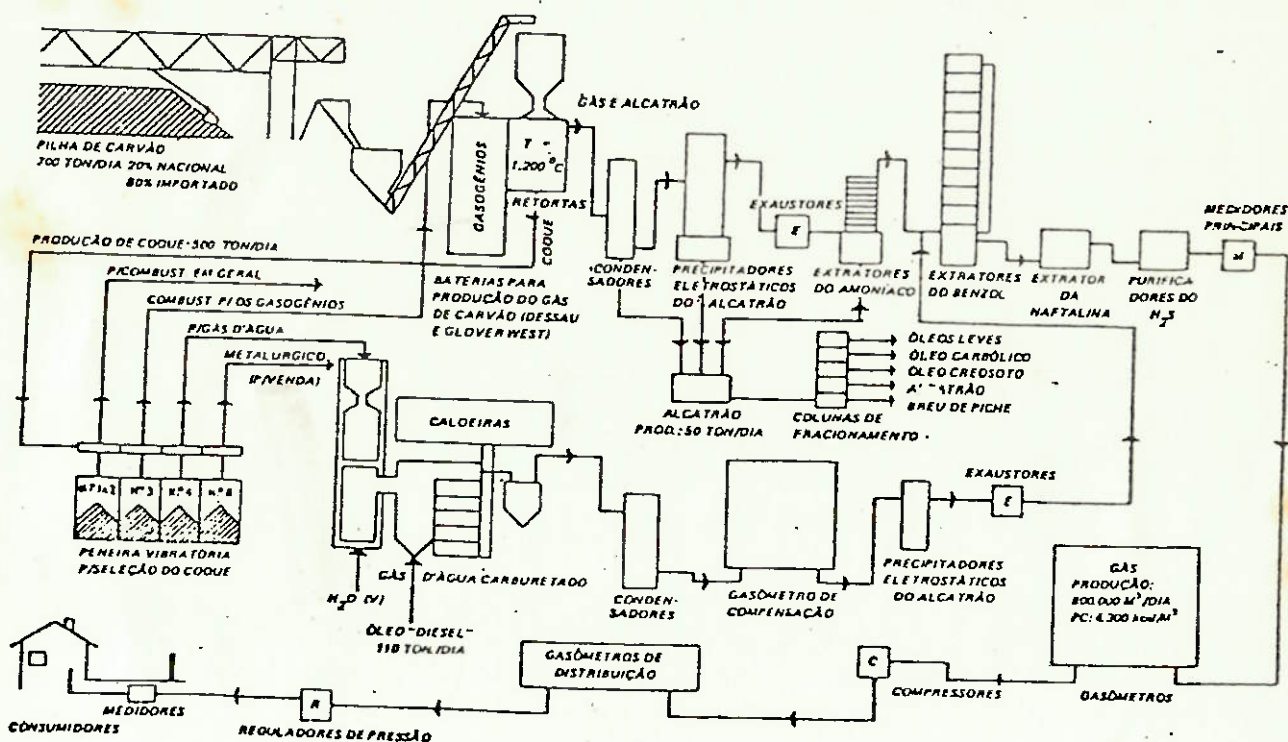


Figura 27 - Fluxograma de produção de gás a partir do carvão processos "Glover West", "Dessau" e Gás d'água (Companhia Estadual de Gás do Rio de Janeiro)

7. BIBLIOGRAFIA

- Symposium at Anual Meeting of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers. New York, N.Y.  
Feb. 20 and 21, 1952. Gasification and Liquefaction of Coal
- Souza Santos, M.L. Modelagem Matemática e Simulação de Gaseificador de Leito Fixo Contracorrente e Co-corrente.  
Agrupamento de Eng. Térmica, DEM, IPT, 1981;
- Kuni, D & Levenspiel, O Fluidization Engineering.  
New York, John Wiley & Sons, 1968.
- Wilhelem Cumz. Gas Producers and Blast Furnaces  
John Wiley & Sons, Inc., New York, 1950.