

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA ENERGIA, METALURGIA
E MATERIAIS - PPGEEMM

"GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO MINERAL COM DIÓXIDO DE CARBONO EM UM
REATOR DIFERENCIAL"

por

MARLA AZÁRIO LANSARIN
(Eng. Químico)

Trabalho realizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica da
Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Gradua
ção em Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais - PPGEEMM

PORTO ALEGRE

1 9 8 6

"GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO MINERAL COM DIÓXIDO DE CARBONO EM UM
REATOR DIFERENCIAL"

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia, Metalurgia e dos Materiais - PPGEEMM, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA

Área de Concentração - Engenharia da Energia

por

Marla Azário Lansarin

Engenheiro Químico

1 9 8 6

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Engenharia da Energia e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Anildo Bristoti
Doutor em Engenharia
UFRGS

Banca Examinadora:

Doutor Antônio C.F. Vilela - UFRGS
Doutor Mário Saffer - NATRON
Mestre Renê Lúcio Rech - UFRGS
Mestre Jorge Luiz Castellan - CIENTEC

Prof. Ivan Guerra Machado
Coordenador do PPGEEMM

RESUMO

Neste trabalho fez-se um estudo cinético da gaseificação do carvão mineral brasileiro com dióxido de carbono em uma termobalança, sob condições isotérmicas.

Utilizou-se carvão beneficiado (CE. 4700) da Mina do Leão (RS). Operou-se a pressão total de uma atmosfera, temperatura de 900 a 1110°C, diferentes pressões parciais de CO₂, diâmetros médios de partículas de 0,505, 0,359 e 0,274 mm.

Primeiramente, determinaram-se as condições sob as quais os experimentos deveriam ser realizados. Observou-se que a forma do cadinho, a massa da amostra, o percurso e a velocidade dos gases podem influir significativamente na velocidade da reação. Determinaram-se os requisitos necessários para que estas influências possam ser negligenciadas.

Os resultados experimentais ajustaram-se bem tanto ao modelo da reação contínua como ao modelo do núcleo não reagido com controle exercido pela reação química. Calculou-se que a energia de ativação da reação está em torno de 48.000 cal/mol e a ordem da reação em torno de 0,50. Não se observou influência significativa do diâmetro médio da partícula na velocidade da reação.

A B S T R A C T

This work reports a kinetic study on the gasification of Brazilian mineral coal with carbon dioxide in a thermobalance under isothermal conditions.

A treated coal from Mina do Leão (RS) was used at atmospheric pressure, temperature range from 900 to 1110°C and particle size having diameters of 0,505, 0,359 and 0,274 mm.

Initially, the experimental conditions were studied. It was observed that the sample holder shape, gas flow rate and sample mass have influence in the reaction rate. So the appropriated requirements in order to minimize these influences were determined.

The experimental results fitted well the unreacted core model and the continuous reaction model. Activation energy were determined to be around 48.000 cal/gmol and the reaction order about 0,50. It was not observed important influence of particle size in the reaction rate.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Anildo Bristoti pela orientação.
Aos co-orientadores Renê Lúcio Rech e Mário Saffer.

Ao Prof. Nestor Cezar Heck pela ajuda cotidiana, coleguismo e estímulo.

A Gilcemar C. Franco pelo companheirismo e exemplo.

A Sandra Carello pelo trabalho pioneiro com o cromatógrafo.

Aos meus pais pela confiança inabalável.

Ao meu esposo pelo apoio e parceria.

Ao

Gelson

SUMÁRIO

	Página
ÍNDICE DE TABELAS.....	XI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIV
NOMENCLATURA.....	XVII
RESUMO.....	IV
ABSTRACT.....	V
1 - INTRODUÇÃO.....	19
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 - A Reação de Boudouard.....	23
2.2 - Cinética de Gaseificação de Carvões Sulbrasileiros.....	36
3 - MATERIAIS E EQUIPAMENTO.....	38
3.1 - Amostragem.....	39
3.2 - Descrição do Equipamento.....	40
4 - DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	48
4.1 - Estabilidade e Reprodutibilidade.....	49
4.2 - Sistemática dos Experimentos.....	51
4.3 - Efeito de Empuxo.....	52
4.4 - Leitura dos Resultados.....	53
4.5 - Estudo da Influência do Cadinho.....	57
4.6 - Influência do Percurso dos Gases.....	57
4.7 - Influência da Massa.....	68
4.8 - Influência da Velocidade dos Gases na Câmara de Reação.....	75
4.9 - Parâmetros experimentais selecionados.....	75
5 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	77
5.1 - Influência da Temperatura.....	78
5.2 - Influência da granulometria.....	78

5.3 - Influência da Pressão Parcial do Gás Reagente.....	79
6 - ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	95
6.1 - Ajuste Pelo Modelo do Núcleo Não Reagido.....	96
6.2 - Ajuste Pelo Modelo da Reação Contínua.....	107
6.3 - Influência da Granulometria.....	113
6.4 - Comparação Entre os Resultados e os Dados Bibliográficos.....	113
7 - CONCLUSÕES.....	121
8 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	124
9 - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	126

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE TABELAS

- TAB. 1: Análise imediata do carvão da mina do Leão (beneficiado: CE 4700).
- TAB. 2: Valores de Empuxo (mg) para diferentes temperaturas.
- TAB. 3: Valores de Empuxo (mg) para diferentes vazões.
- TAB. 4: Valores de Empuxo (mg) para diferentes percentuais de CO₂.
- TAB. 5: Proporção altura/diâmetro para os cadinhos utilizados.
- TAB. 6: Curvas de calibração para análise de ensaio cromatográfico.
- TAB. 7: Desvio percentual para testes com 10mg.
- TAB. 8: Desvio percentual para testes com 20mg.
- TAB. 9: Desvio percentual para testes com 30mg.
- TAB. 10: Desvio percentual para testes com 40mg.
- TAB. 11: Desvio percentual para testes com 50mg.
- TAB. 12: Desvio percentual para testes com 100mg.
- TAB. 13: Desvio percentual comparativo para testes com 10, 20 e 30mg.
- TAB. 14: Desvios percentuais para 1010°C.
- TAB. 15: Desvios percentuais para 950°C.
- TAB. 16: Desvios percentuais para 985°C.
- TAB. 17: Desvios percentuais para 900°C.
- TAB. 18: Desvios percentuais para 1010°C e $\frac{\bar{D}_p}{D_p} = 0,359\text{mm}$.
- TAB. 19: Desvios percentuais para 1010°C e $\frac{\bar{D}_p}{D_p} = 0,274\text{mm}$.
- TAB. 20: Desvios percentuais para 1110°C e $\frac{\bar{D}_p}{D_p} = 0,359\text{mm}$.
- TAB. 21: Desvios percentuais para 1110°C e $\frac{\bar{D}_p}{D_p} = 0,274\text{mm}$.
- TAB. 22: Desvio percentual comparativo para os testes a 1010°C e diferentes diâmetros médios de partícula.
- TAB. 23: Desvio percentual comparativo para os testes a 1110°C e diferentes diâmetros médios de partícula.
- TAB. 24: Conversões para diferentes proporções CO₂:N₂ na temperatura de 1010°C.
- TAB. 25: Conversões para diferentes proporções CO₂:N₂ na temperatura de 950°C.

- TAB.26: Cálculos necessários para o ajuste dos dados pelo modelo do núcleo não reagido (controle cinético) e equação de Arrhenius.
- TAB.27: Cálculos necessários para o ajuste dos dados pelo modelo da reação contínua.
- TAB.28: Comparação entre resultados obtidos por vários autores; ajuste de modelo para a reação a pressão atmosférica.
- TAB.29: Comparação entre os resultados obtidos com modelos teóricos diferentes.
- TAB.30: Valores de energia de ativação e ordem de reação encontrados na bibliografia a pressão total de 1 atm.

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE FIGURAS

- FIG. 1: Termobalança.
- FIG. 2: Forno sem saída superior.
- FIG. 3: Painel de Controle da Termobalança.
- FIG. 4: Anéis protetores de radiação, suporte para cadinho e cadinho tipo prato.
- FIG. 5: Corte vertical da Termobalança.
- FIG. 6: Percurso dos Gases.
- FIG. 7: Teste de estabilidade do equipamento.
- FIG. 8: Forças que atuam na câmara de reação.
- FIG. 9: Configurações típicas para as curvas de perda de peso, empuxo e temperatura.
- FIG. 10: Tipos de cadinho.
- FIG. 11: Influência do cadinho no tempo de conversão da matéria orgânica durante gaseificação com CO_2 .
- FIG. 12: Alternativas de fluxo para o reagente gasoso na termobalança.
- FIG. 13: Resultados obtidos quando uma resistência diversa da cinética controla o processo.
- FIG. 14: Resultados obtidos para alternativa(iv) de fluxo.
- FIG. 15: Percentagem de CO_2 nos gases efluentes (obtida por cromatografia) quando se usa a alternativa(iv) para o fluxo.
- FIG. 16: Percentagem de CO_2 nos gases efluentes (obtida por cromatografia) quando se usa a alternativa(v) para o fluxo.
- FIG. 17: Influência da massa da amostra na curva conversão x tempo.
- FIG. 18: Influência da velocidade gás reagente na curva conversão x tempo.
- FIG. 19: Influência da temperatura na curva conversão x tempo.
- FIG. 20: Influência da granulometria na curva conversão x tempo a 1010°C .
- FIG. 21: Influência da granulometria na curva conversão x tempo a 1110°C .
- FIG. 22: Influência da pressão parcial de CO_2 na curva conversão x tempo.
- FIG. 23: Verificação do ajuste dos resultados pelo modelo do núcleo não reagido quando a difusão do reagente na cama-

- da de cinzas controla o processo.
- FIG. 24: Ajuste dos resultados de influência da temperatura ao modelo do núcleo não reagido quando a reação química controla o processo.
- FIG. 25: Ajuste dos resultados de influência da pressão parcial de CO_2 ao modelo do núcleo não reagido quando a reação química controla o processo.
- FIG. 26: Retas obtidas quando se lança em gráfico $[1-(1-x)^{1/3}] \times \log t$
- FIG. 27: Ajuste dos resultados do modelo do núcleo não reagido (controle cinético) a equação de Arrhenius.
- FIG. 28: Cálculo da ordem da reação através dos resultados do modelo do núcleo não reagido (controle cinético).
- FIG. 29: Ajuste dos resultados de influência da temperatura ao modelo da reação contínua.
- FIG. 30: Ajuste dos resultados de influência da pressão parcial ao modelo da reação contínua.
- FIG. 31: Cálculo da ordem da reação através dos resultados do modelo da reação contínua.
- FIG. 32: Ajuste dos resultados do modelo da reação contínua a equação de Arrhenius.
- FIG. 33: Ajuste dos resultados de influência da granulometria ao modelo do núcleo não reagido.
- FIG. 34: Ajuste dos resultados de influência da granulometria ao modelo da reação contínua.

NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

A	- fator de frequência da equação de Arrhenius
c_f	- fração em peso de carbono fixo
C_f	- sítio ativo livre
Co	- sítio ativo ligado a um átomo de oxigênio
C(o)	- átomo de oxigênio quimissorvido
C_{so}	- concentração inicial de carbono (mol de C/cm ³)
corr	- coeficiente de correlação linear
Dp	- diâmetro médio de partícula
Ea	- energia de ativação (cal/gmol)
Ed	- empuxo dinâmico (mg)
Ee	- empuxo estático (mg)
E	- empuxo resultante (Ed-Ee) (mg)
g	- aceleração da gravidade (m/s ²)
H	- altura do cadinho (mm)
K_1, K_2, K_3	- velocidades específicas de reação
K	- velocidade específica de reação quando se usa o modelo do núcleo não reagido ($\frac{\text{gmol}}{\text{min. cm}^2 \cdot \text{atm}^n}$)
\mathbb{K}	- velocidade específica da reação quando se usa o modelo da reação contínua ($\frac{\text{g de C reagindo}}{\text{min. g de C restante} \cdot \text{atm}^n}$)
M_o	- massa inicial da amostra (g)
M	- massa instantânea da amostra (g)
n	- ordem de reação
(o)	- átomo de oxigênio quimicamente ligado a carbono de superfície
P_i	- pressão parcial do gás i (atm)
P	- variação de peso da amostra (mg)
R	- constante dos gases ideais (atm.l/gmolK)
R_o	- raio médio de partícula (mm)
r	- taxa de reação química quando se usa o modelo do núcleo não reagido (mol C/min.cm ²)
\mathbb{R}	- taxa de reação quando se usa o modelo da reação contínua ($\frac{\text{g de C reagindo}}{\text{min. g de C restante}}$)
T	- temperatura absoluta (K)
TG	- curva de perda de peso (mg)

XVIII

t	- tempo (min)
V_s	- volume de sólido (cm^3)
V	- fração em peso de matéria volátil da amostra, base seca
v	- velocidade do gás (cm/s)
X	- fração convertida ou conversão
Z	- fração em peso de cinzas da amostra, base seca

Símbolos Gregos:

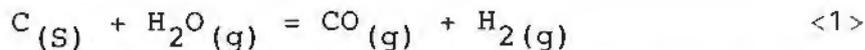
α	- fração mássica de carbono no carbono fixo
ϕ	- diâmetro interno do cadinho (mm)
ρ	- massa específica (g/cm^3)
τ	- tempo necessário para reação completa (min)

1 - INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A importância do carvão mineral gaúcho para a economia nacional fica bastante clara quando se verifica que 92% das reservas de energéticos não renováveis do Brasil correspondem ao carvão mineral e que 92% das reservas deste combustível estão no Rio Grande do Sul. Várias são as alternativas de uso para o carvão gaúcho: combustão direta, gaseificação e redução direta, entre outras.

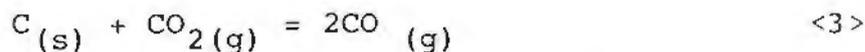
A gaseificação, por transformar o carvão em combustível limpo, de fácil manuseio e de uso versátil, apresenta-se como uma alternativa importante. Quando se usa vapor d'água ou misturas deste como agente gaseificante, ocorre uma reação endotérmica cujo equilíbrio químico é favorecido por altas temperaturas e baixas pressões:



Quando o processo é autotérmico o calor necessário é gerado no próprio gaseificador por combustão de parte da matéria carbonosa:



O CO_2 gerado pela queima do carbono também é agente gaseificante, menos ativo que o vapor d'água abaixo de 1000°C e mais ativo que este acima desta temperatura:

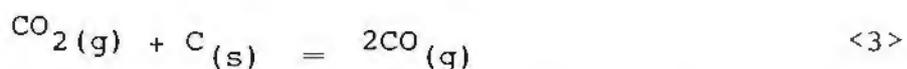
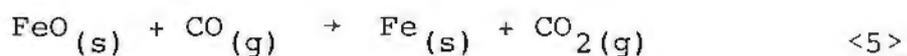


A reação de Boudouard <3> é endotérmica, raramente está em equilíbrio nas condições de saída do gaseificador e, juntamente com a reação <1>, enriquece o gás em CO. Ocorrendo também a seguinte reação:



O poder calorífico do gás produto é proporcional ao teor de CO, H_2 e CH_4 .

A redução direta, gasosa ou com redutor sólido, é uma alternativa tecnológica que permite a utilização do carvão nacional não coqueificável na indústria siderúrgica como ocorre, por exemplo, na Aços Finos Piratini. A redução do minério de ferro em presença do carbono depende de duas reações químicas distintas:



Dentro da mistura minério carvão, para que a reação <5> ocorra é necessário que a reação <3> também ocorra. Sabe-se que dentro dos limites de temperatura dos processos de redução direta, a reação <3> é a etapa controladora do processo, por ser a mais lenta.

A reação de Boudouard, <3>, também está presente no processo de combustão do carvão ao ar, quando as temperaturas são superiores a 1200 ou 1300°C.

Como pode ser visto, a reação de Boudouard participa dos principais processos que permitem a utilização do carvão mineral brasileiro. No entanto, a análise da bibliografia revela uma escassez de dados sobre a reação entre o carvão mineral nacional e o dióxido de carbono. Observou-se, também, falta de dados cinéticos para o carvão da Mina do Leão. O objetivo deste trabalho é contribuir para preencher estas lacunas.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

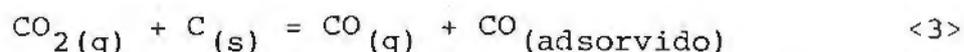
2.1 - A reação de Boudouard

Até 1864 pensava-se que a reação entre carbono e dióxido de carbono fosse irreversível. Em 1865 realizaram-se experimentos que comprovaram a sua reversibilidade. Tal foi confirmado em 1869⁽¹⁾. A partir desta data inúmeros pesquisadores trabalharam com a reação de Boudouard. Nesta seção apresenta-se, em ordem cronológica, uma revisão dos trabalhos realizados à pressão atmosférica ou próximo dela. Em cada artigo salientaram-se apenas os pontos relacionados com o objetivo deste trabalho.

1901 - Boudouard⁽²⁾ estudou o equilíbrio químico estabelecido entre C, CO₂ e CO nas temperaturas de 650, 800 e 925°C. Nas experiências envolvendo a reação <1>, abaixo, usou ferro, níquel e cobalto como catalisadores. Para a reação <2> não usou catalisadores. Provou que a razão CO/CO₂ é uma função da temperatura e seus resultados seguiram inteiramente as leis de equilíbrio químico em sistemas gasosos.



1915 - Langmuir⁽³⁾ trabalhando com lâmpadas de filamento de carbono em atmosfera rarefeita de CO₂ a 947 e 1427°C, concluiu que a reação é do tipo:

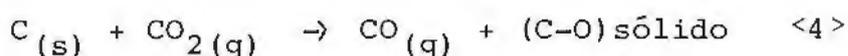


1932 - Broom e Travers⁽⁴⁾ gaseificaram carvão de coco e açúcar em atmosfera estática. Concluíram, para temperaturas de 705 e 746°C, que o mecanismo é o mesmo descrito por Langmuir⁽³⁾, existindo significativa adsorção de CO nestas temperaturas. Observaram que a taxa de formação de CO é a mesma que a taxa de desaparecimento de CO₂.

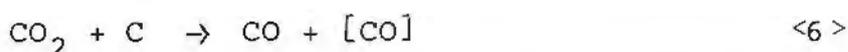
1934 - Mayers⁽⁵⁾ trabalhou com amostras de grafite em um forno com fluxo contínuo de CO₂. Seu objetivo era medir a taxa de redução do dióxido de carbono pela seguinte reação:



Para Mayers a natureza do grupo (C-O) sólido não estava bem determinada, podendo tratar-se de oxigênio adsorvido, oxigênio dissolvido ou monóxido de carbono adsorvido. Concluiu que este grupo inibe a redução do CO_2 , sendo removido somente por decomposição a uma taxa característica determinada pela temperatura. Concluiu, ainda, que entre 925 e 950°C a velocidade de decomposição do (C-O) sólido fica suficientemente grande para limpar a superfície tão logo ela é coberta. Assim sendo, para temperaturas entre 950 e 1300°C propôs o seguinte mecanismo, no qual a reação <5> é tão rápida quanto a reação <4> :



1939 e 1940 - Kamenetzky^(6,7) publicou dois artigos nos quais discutiu os resultados obtidos por Broom e Travers⁽⁴⁾. Baseou-se em experimento similar ao destes autores, porém, modificou o método de análise. Trabalhou entre 600 e 900°C, pressões de 0,0658 e 0,263 atm, com carbono de açúcar puro, carbono de açúcar misturado com ferro ou alumínio e coque industrial. Concluiu que a reação:



onde [CO] representa CO quimissorvido. Apresenta energia de ativação entre 26000 e 27000 cal/gmol, ordem entre zero e 1 e o fator de frequência de equação de Arrhenius é $2,09 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$.

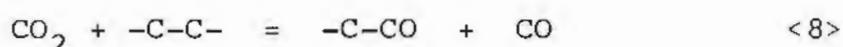
1947 - Após trabalhar com a reação do carbono com o oxigênio (8,9) e do carvão vegetal com vapor d'água (10), Strickland-Constable⁽¹¹⁾ estudou a reação entre filamentos de carbono e dióxido de carbono nas temperaturas de 950 a 1800°C. Neste trabalho, os filamentos de carbono eram aquecidos em baixas pressões de gás reagente ($1,84 \times 10^{-5}$ a $6,97 \times 10^{-5}$ atm), estacionárias, durante curto período de tempo. A extensão da reação era determinada através de medidas de pressão e análises dos produtos gasosos. Concluiu que a reação <7>, a seguir, é de primeira ordem a 1800°C e de ordem 0,7 a 1100°C. A tendência para o zero quando se trabalha com temperaturas em torno de 1600°C foi atribuída a lenta dessorção do CO:



1948 - Gadsby et all⁽¹²⁾ estudaram a oxidação do carbono pelo dióxido de carbono usando, complementarmente, atmosfera estática e atmosfera dinâmica na faixa de temperaturas entre 700 e 830°C e pressões de $1,32 \times 10^{-2}$ a 1 atm. Concluíram que a reação ocorre em duas etapas. Na primeira, o CO₂ libera um átomo de oxigênio que é adsorvida pelo carbono e uma molécula de CO passa para a fase gasosa. Somente 0,5% da superfície do carvão vegetal toma parte na reação. Para que esta etapa ocorra é necessário que a colisão entre o carbono do sítio ativo e a molécula do CO₂ envolva energia igual ou superior a 68000 cal. A segunda etapa é a saída do oxigênio adsorvido juntamente com o átomo de carbono do sólido e requer uma energia de ativação de 38000 cal e o fator de frequência da reação é da ordem de 10^7s^{-1} .

O efeito inibidor do CO foi atribuído a adsorção do gás nos sítios ativos, o que libera uma energia de 46000 cal (significando que a molécula é adsorvida quimicamente). Este efeito é mais acentuado nas temperaturas mais baixas.

1950 - Strickland-Constable⁽¹³⁾ apresentou um estudo crítico comparativo dos trabalhos de Key (Publication G.R.B 40 of the Gas Research Board - London), Long (Long et Sykes - Proc. Roy. Soc., 193, 1948, 377) e Strickland-Constable (Proc. Roy. Soc., 189, 1947, 1). Estas três publicações concordaram com o seguinte mecanismo:



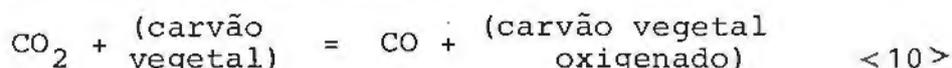
(gás) (carbono) (óxido de superfície) (gás)



Houve discordância no que se refere ao efeito inibidor do CO: para Long este efeito decresce com o aumento da temperatura (retardamento por adsorção); para Key este efeito cresce com a temperatura (retardamento pela reação inversa da <8>); Strickland-Constable mostrou que a adsorção de CO é um processo comparativamente lento e a taxa de adsorção é pequena para causar retardo na reação.

Além disso, para Key a reação é de primeira ordem, para Long a 900°C a ordem está entre zero e 1 e, finalmente, para Strickland-Constable a ordem apresenta uma tendência para o zero em torno de 1000°C.

1951 - Usando C¹⁴ como traçador radioativo, Bonner e Turkevich⁽¹⁴⁾ estudaram o mecanismo da reação de Boudouard. Para a temperatura de 500°C concluíram que as moléculas de CO₂ se aproximam da superfície do carvão vegetal, depositam o seu oxigênio e vão embora como moléculas de CO.



Seus resultados excluem a possibilidade de que uma molécula de CO (envolvendo outro átomo de carbono) seja dessorvida. Portanto, somente uma ligação carbono-oxigênio é rompida.

Para as temperaturas de 435 e 848°C, visualisaram o processo ocorrendo em dois estágios:

(i) o CO₂ chega a superfície, deixa um átomo de oxigênio (formando com o carbono do carvão vegetal um composto oxigenado) e parte na forma de CO. Este processo é muito rápido.

(ii) decomposição do composto oxigenado superficial, com dessorção de CO (oxigênio vindo do gás reagente e carbono vindo do carvão). Este processo é lento.

Bonner e Turkevich sugerem que existem dois tipos diferentes de sítios oxigenados no carvão, possivelmente associados com arestas e faces dos pequenos cristais de grafite do carvão vegetal. Além disso, a troca entre o CO radiativo e o reagente sólido é confinada a um pequeno número de sítios na superfície do material, estando em equilíbrio com a fase gasosa.

1952 - Também trabalhando com traçador radioativo (C¹⁴), Brown⁽¹⁵⁾ usou carbonos de açúcar e grafite. Seu objetivo era descobrir a maneira pela qual uma fração das moléculas de CO₂ (1 a 2% para carbono de açúcar) depositam seus dois átomos de oxigênio na superfície durante a reação de Boudouard, originando duas moléculas de CO (ambas com átomos de carbono vindos do sólido). Na maioria dos casos (98 a 99%) somente um átomo de carbono-

no é retirado do sólido. Para temperaturas entre 800 e 1000°C conclui que, nestes casos especiais, o átomo de carbono da molécula de CO₂ penetra na superfície e fica fixo permitindo aos dois átomos de oxigênio removerem outros dois carbonos do sólido. É possível associar este fenômeno com as imperfeições dos cristais.

Ainda em 1952, Reif⁽¹⁶⁾ realizou um estudo teórico sobre a reação de Boudouard. Tendo encontrado muitos pontos de divergência, complementou este estudo com experimentos. Sua conclusão, válida para pressão atmosférica e 900°C, foi que a reação entre carbono e dióxido de carbono ocorre de acordo com as reações <11> e <12>, abaixo, e a taxa característica destas reações varia grandemente com a composição e a reatividade do combustível sólido.



Na reação <11> (O) representa um átomo de oxigênio quimicamente ligado ao carbono da superfície. Reif atribuiu o efeito inibidor do CO a equação reversa de 11. A exemplo da maioria dos autores, também descreveu a taxa como obedecendo a seguinte equação:

$$\text{taxa} = \frac{K_1 P_{\text{CO}_2}}{1 + K_2 P_{\text{CO}} + K_3 P_{\text{CO}_2}} \quad [1.1]$$

onde: K₁, K₂, K₃ são velocidades específicas de reação, obedecendo a equação de Arrhenius

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad [1.2]$$

onde: A = fator de frequência

E_a = energia de ativação

R = constante dos gases ideais

T = temperatura absoluta

1953 - Batchelder et al⁽¹⁷⁾ apresentaram uma revisão bibliográfica sobre cinética de gaseificação de carvão com vapor d'água, onde incluíram a reação de Boudouard. Para pressões atmosféricas concordaram com as duas etapas propostas por Reif⁽¹⁶⁾ e, também, com uma equação de taxa tipo Langmuir (eq.1.1) Acres

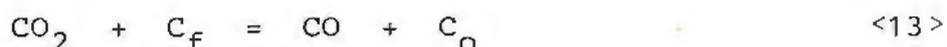
centaram que abaixo de 927°C a reação <11> é rápida e a reação <12> é lenta, ocorrendo dois efeitos:

(i) Estando a superfície do carvão inicialmente limpa, a taxa é controlada pela quimissorção do átomo de oxigênio. A taxa decresce a medida que a superfície vai sendo coberta e o estágio de adsorção se aproxima do equilíbrio.

(ii) Quando a superfície está suficientemente coberta com o complexo (formado pelo átomo de oxigênio do CO_2 e o carbono da superfície) a taxa é controlada pela lenta dessorção do CO para a fase gasosa. Em estado estacionário, este processo fornece duas moléculas de CO para cada molécula de CO_2 que reage e a reação é de ordem zero.

Para temperaturas entre 927 e 1093°C a taxa de dessorção se aproxima da taxa de adsorção e ocorre uma transição de zero para primeira ordem. Acima de 1093°C a taxa de dessorção é suficientemente alta para que o equilíbrio seja mantido. A reação é de primeira ordem, controlada pela quimissorção das moléculas de CO_2 .

1956 - Trabalhando com temperaturas entre 700 e 1400°C , pressão atmosférica e amostras isentas de matéria mineral, Ergun (18) propôs o seguinte mecanismo:



onde: C_f - sítio ativo livre, capaz de reagir

C_o - sítio ativo ligado a um átomo de oxigênio

(i) A reação <14> é a etapa mais lenta e pode ser considerada unidirecional.

(ii) A taxa da reação é proporcional ao número de sítios ativos ocupados.

(iii) O CO retarda a taxa reduzindo a concentração de sítios ativos.

(iv) As velocidades específicas das reações <13> e <14> são função só da temperatura e são comuns a todos os carbonos que possuem ligação trigonal (coplanar) independentemente da origem, diâ

metro de partícula, porosidade e cristalinidade.

(v) As diferenças nas taxas de reação encontradas quando se trabalha com vários tipos de amostras são devidas ao número específico de sítios ativos.

(vi) Carbonos com diferentes origens, diâmetro de partícula, porosidade e/ou cristalinidade podem ser tratados com bases teóricas comuns.

(vii) O calor de reação nas temperaturas entre 800 e 1400°C é 23000 cal/mol para a reação <13>. Devido a este alto coeficiente de temperatura o equilíbrio tem um pronunciado efeito na taxa de gaseificação.

1959 - Walker, Rusinko e Austin⁽¹⁹⁾ apresentaram um estudo teórico sobre gaseificação de carvão, no qual a reação de Boudouard foi incluída.

1960 - Outro estudo teórico é publicado, desta vez por Fredersdorff e Elliott⁽²⁰⁾.

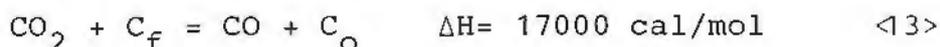
1962 - Ergun⁽²¹⁾ publicou um boletim no qual incluiu a continuação do seu trabalho de 1956, desta vez usando amostras de coque. Confirmou as conclusões anteriormente apresentadas⁽¹⁸⁾.

1965 - Utilizando grafite, uma atmosfera de pressão (dinâmica), temperaturas de 775 a 925°C e baixas concentrações de gás reagente, Blakely e Overholser⁽²²⁾ encontraram uma energia de ativação de 60.000 cal/mol para a reação de Boudouard. Estimaram a ordem da reação variando entre 0,6 e 0,7 na temperatura de 875°C. Verificaram que a reação é retardada tanto por CO como por H₂.

1967 - Mentser e Ergun⁽²³⁾ utilizaram traçadores radioativos para complementar seus trabalhos anteriores (18,21). Os experimentos foram realizados entre 750 e 850°C à pressão atmosférica. Concluíram o que segue:

(i) Os resultados obtidos com carbono dependem da história pregressa deste material, principalmente temperatura e composição do gás ao qual tenha sido submetido.

(ii) Para a reação <13> a seguir, calcularam as energias, respectivamente, 53000 e 36000 cal/mol



(iii) A velocidade específica da reação direta da <13> aumenta mais rapidamente com a temperatura que a velocidade específica da reação inversa. O processo de retirada do oxigênio do CO_2 pela superfície do carbono é energeticamente mais difícil que a remoção do CO.

(iv) O CO pode inibir a reação alterando a proporção de equilíbrio entre os sítios ativos livres e os ocupados. Além disso, o efeito inibidor do CO decresce com o aumento da temperatura, ficando negligenciável a altas temperaturas.

(v) O estágio controlador da taxa é a saída do CO para o meio gasoso com formação de novos sítios ativos livres (reação <14>).

(vi) Estatisticamente, a ligação entre o oxigênio e o sítio ativo deverá ser intermediária entre uma verdadeira ligação simples e uma ligação dupla.

1969 - Turkdogan e Vinters⁽²⁴⁾ estudaram a taxa de oxidação de um eletrodo de grafite e carvão de coco em CO_2 puro nas temperaturas de 700 a 1300°C e pressões de 10^{-3} a 40 atm. Verificaram que a pressões menores que 10 atm a taxa de reação é proporcional a $(p_{\text{CO}_2})^{1/2}$, a pressões moderadas é proporcional a $(p_{\text{CO}_2})^1$ e a pressões em torno de 20 atm a taxa se mantém praticamente constante. A 1 atm a taxa é controlada pela reação química e independe do diâmetro da partícula para partículas menores que 3 mm.

1970 - Para determinar as características dos poros de grafite, coque e carvão vegetal antes e depois da reação com CO_2 , a 1 atm e temperaturas de 18 a 800°C, Turkdogan et al⁽²⁵⁾ usaram exame de raio X, microscópio, porosímetro de mercúrio sob pressão e o método da isoterma de BET. Observaram que existe muita irregularidade na forma e diâmetro dos poros (circulares, retangulares, elípticos, triangulares, etc...) e que, dependendo do tipo de carbono, 1/4 a 1/2 do volume total de poros não é interconectado a não ser por microporos. Além disso, o volume dos poros aumenta com o aumento da porcentagem de oxidação e somente

poros com diâmetro superior a 1×10^{-3} mm permitem passagem fácil do CO_2 por difusão.

Com relação a área superficial interna, Turkdogan et al observaram que acima de 10 a 20% de oxidação, a perda de peso é uma função linear do tempo, indicando que a área disponível interna por unidade de massa permanece praticamente constante. Além disso, as medidas de área mostraram um aumento progressivo da área total dos poros com a oxidação acima de 15% de perda de peso.

Turkdogan et al concluíram que ocorre um desenvolvimento de microporos durante a oxidação, mas que o fluxo difusivo do gás através dos microporos é muito pequeno quando comparado com o dos grandes poros. Portanto, a área efetivamente acessível a oxidação não será muito alterada, como foi evidenciado pela linearidade.

Ainda em 1970, Turkdogan e Vinters⁽²⁶⁾ apresentaram um trabalho sobre o efeito do CO na taxa de oxidação do carvão vegetal, grafite e coque por CO_2 na faixa de 700 a 1400°C e diversas pressões. Constataram que o efeito inibidor do CO fica maior no grafite do que no carvão vegetal. Citaram duas causas para este retardamento:

- (i) Cobertura dos sítios ativos devido a uma forte adsorção.
- (ii) Aumento do coeficiente de atividade do complexo ativo na dissociação do CO_2 na superfície do carbono.

Também mostraram que, na ausência do CO, a taxa é proporcional a $(p_{\text{CO}_2})^{1/2}$ e em presença de mais de 10% de CO a taxa é proporcional a $(p_{\text{CO}_2})^1$. Ou seja, para o caso limite onde a pressão parcial de CO tende a zero a formação do CO na superfície do carbono é muito mais lenta que a dissociação do CO_2 e a taxa é proporcional a $(p_{\text{CO}_2})^{1/2}$. Atribuíram às diferenças na área superficial interna a responsabilidade pela variação da taxa de oxidação para diferentes tipos de carbonos.

1972 - Grabke⁽²⁷⁾, estudando a cinética da reação de Boudouard, concluiu que a suposição feita por Ergun^(18,21,23) não é verdadeira. Ergun supôs que o número total de sítios ativos

(ocupados e livres) permanece constante. Para Grabke, as reações <11> e <12> ocorrem em sítios ativos diferentes e a taxa da reação <12> é proporcional a atividade do oxigênio.



1975 - Pesquisando a reatividade de carvão mineral em dióxido de carbono a 900°C, Hippo e Walker⁽²⁸⁾ chegaram aos seguintes resultados:

- (i) A reatividade decresce com o aumento do grau de carbonificação.
- (ii) Magnésio e cálcio aumentam a reatividade, sendo que existe uma correlação linear entre a percentagem em peso de cálcio e a reatividade.
- (iii) Não há correlação entre os conteúdos de ferro, sódio e potássio e a reatividade.

1976 - Berger, Siemeiniewska e Tomkow⁽²⁹⁾ usaram uma termobalança para estudar a reação de Boudouard, tendo como objetivo o desenvolvimento de poros para usar linhito como adsorvente. Trabalharam entre 850 e 1000°C. Concluíram, para conversões de 15, 30, 50, 60, 75%, que o volume dos macroporos está em excesso com relação aos demais poros, servindo de canais para transportar o gás.

1977 - Ainda sobre a formação de estruturas porosas em linhito, usando CO₂, O₂ e vapor d'água como agentes ativadores, Tomkow et al⁽³⁰⁾ registraram um aumento da capilaridade proporcional ao aumento da conversão, tanto para CO₂ como para vapor d'água. Para vapor d'água o efeito é bem maior. O CO₂ desenvolve principalmente microporosidades: para 70% de conversão com CO₂ o volume de microporos é 73% do volume total de poros, enquanto que para conversão com vapor d'água a porcentagem de microporos é 33%. Portanto, a área superficial desenvolvida quando se gaseifica carvão com CO₂ é bem maior que a área desenvolvida quando se usa vapor d'água.

Também em 1977, Dutta, Wen e Belt⁽³¹⁾ usando uma termobalança estudaram a reatividade de carvão mineral resíduo de pirólise

("char") em dióxido de carbono. Para estes autores, a pirólise inicia entre 350 e 400°C e fica praticamente completa em torno de 1000°C (em alguns segundos), enquanto que a reação de Boudouard é dificilmente detectável abaixo de 800 ou 900°C. Assim sendo, Dutta et al usaram taxas moderadas de aquecimento para separar os dois estágios e introduziram a amostra em forno pré-aquecido com atmosfera de dióxido de carbono puro. Como ensaios complementares, usaram porosímetro de mercúrio e isoterma de BET. Chegaram aos seguintes resultados:

i) Para os cadinhos abaixo, $2,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ de CO_2 e 1025°C não há influência significativa do cadinho na taxa de reação:

- disco raso (diâmetro/altura = 4,15) contendo 3,75mg de amostra
- copo chapado (diâmetro/altura = 1,21) contendo 18,5mg de amostra.
- cilindro perfurado (diâmetro/altura = 0,4) contendo 35mg de amostra

ii) A resistência a difusão intrapartícula foi considerada negligenciável porque não foi encontrada variação significativa na taxa de reação a 1000°C e diâmetros médios de partícula de 0,630, 0,335, 0,199 e partículas menores que 0,149mm. Além disso, para todas as granulometrias, a energia de ativação encontrada (59300 cal/mol para temperaturas entre 840 e 1000°C) estava dentro dos limites mencionados na literatura (entre 48000 e 86000 cal/mol).

iii) Não foi encontrada influência da vazão do gás reagente na taxa de reação para vazões entre $7,0 \times 10^{-7}$ e $3,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ em um tubo de $1,9 \times 10^{-2} \text{ m}$ de diâmetro.

iv) A reação entre resíduo de pirólise (char) e CO_2 depende do tipo de carvão e do tratamento a que este foi submetido antes de ser gaseificado. Cada carvão têm uma taxa de reação característica devido as diferenças existentes em suas porosidades.

v) As características dos poros dos carvões variam com a conversão e com a temperatura. Com o aumento da conversão, os poros que tinham inicialmente poucos microns (2×10^{-3} a $10 \times 10^{-3} \text{ mm}$), aumentam de diâmetro e grandes cavidades são formadas pela ruptura das ligações sólidas entre poros vizinhos. As dimensões da partícula permanecem constantes.

vi) Dutta et al propuseram uma equação para a taxa de reação que inclui um parâmetro dependente das mudanças das característi

cas dos poros.

vii) Os resultados encontrados se ajustaram a equação de Langmuir e ao mecanismo proposto por Walker et al⁽¹⁹⁾:



Onde: C_f é um sítio ativo livre e $C(O)$ é um átomo de oxigênio quimissorvido.

1979 - Gol'dberg e Yavorskii⁽³²⁾ estudaram o efeito de retardamento do CO em condições nas quais a difusão controla o processo. Concluíram que o CO retarda a reação, particularmente no caso de uma partícula carbonosa porosa. Quando o efeito de retardamento é grande, a ordem da reação varia de zero (para CO_2 puro) até 0,5 (para misturas CO_2 e gás inerte), independentemente da verdadeira ordem da reação. Em condições de intra-difusão a energia de ativação aparente não alcança a metade do valor real.

Também em 1979 Johnson⁽³³⁾ publicou um livro sobre gaseificação de carvão, no qual a reação de Boudouard está presente.

1980 - Usando uma termobalança, Agarwall e Sears⁽³⁴⁾ obtiveram informações cinéticas sobre a reação de Boudouard para linhito, carvão betuminoso e carvão sub-betuminoso, a pressão atmosférica, temperaturas entre 850 e 1100°C, massas entre 5 e 7mg, diâmetro médio de partícula 0,05 mm, diferentes proporções $CO_2:CO$ e cálcio como catalisador. Concluíram que:

i) A inibição por CO é mais significativa nas temperaturas mais baixas.

ii) A presença de cálcio diminui o efeito inibidor através de mudanças no mecanismo da reação e o efeito catalítico do cálcio é mais pronunciado em misturas de CO e CO_2 do que em CO_2 puro.

iii) Diferentes métodos para a pirólise levam a resíduos carbonosos com diferentes reatividades e isto foi atribuído a variações no conteúdo de oxigênio e na área superficial destes resíduos.

Ainda em 1980, Haavisto, Gudenau e Lilius⁽³⁵⁾ estudaram a reação de Boudouard para coque em uma retorta, dando as se

guintes razões para que esta reação não seja estudada em uma termobalança:

- i) A condução de calor no coque é muito lenta e como o diâmetro mínimo de partícula é relativamente grande, ocorreria um gradiente de temperatura na amostra.
- ii) As condições de fluxo sobre a amostra não seriam uniformes, ocasionando gradientes de concentração.
- iii) As partículas com diâmetro menor que 0,5 mm poderiam ser arrastadas pelo fluxo gasoso.

Haavisto et all afirmam que a reação ocorre no interior da partícula e calculam a energia de ativação entre 53.000 e 60.300 cal/mol.

1981 - Estudando a reatividade do coque em misturas de CO e CO₂ entre 850 e 1000°C, Aderibigbe e Szekely⁽³⁶⁾ concluíram que o modelo de Langmuir-Hinshelwood pode ser usado para representar a reação de Boudouard quando o controle é cinético. Para amostras de coque encontraram energias de ativação entre 10.300 e 68.000 cal/mol.

1982 - Aderibigbe e Szekely⁽³⁷⁾ estudaram as mudanças estruturais ocorridas no coque durante a reação com misturas entre CO₂ e CO a 1000°C. Observaram um aumento na área superficial do coque durante a reação. Tal foi atribuída a abertura de microporos que antes eram inacessíveis. Além disso, a porosidade total do coque aumenta até se alcançar 54% de conversão.

1984 - Salles, Castro e Tavares⁽³⁸⁾ realizaram um estudo cinético da gaseificação de carvão vegetal em atmosfera de CO₂ para temperaturas entre 750 e 950°C. Utilizaram uma célula de carga e um forno. Obtiveram resultados que seguem o modelo do núcleo não reagido com controle exercido pela reação química. Para carvão vegetal, a temperatura e a granulometria exercem grande influência na velocidade de gaseificação.

2.2 - Cinética de Gaseificação de Carvões Sulbrasileiros

O elevado teor de matéria mineral e a alta reatividade dos carvões sulbrasileiros indicam a gaseificação como uma das principais alternativas tecnológicas para seu aproveitamento. O desenvolvimento de um processo de gaseificação parte de um estudo cinético. Assim sendo, alguns pesquisadores trabalharam com a cinética de gaseificação dos carvões brasileiros. Passa-se a destacar os principais pontos destes trabalhos.

1978 - Gaseificando carvão R.O.M. da mina de Charqueada (RS) com vapor d'água em uma termobalança, Castellan⁽³⁹⁾ chegou as seguintes conclusões, válidas para vapor d'água puro, pressão atmosférica, temperaturas entre 800 a 1000°C e diâmetro médio de partícula de 1,016 mm.

- i) A reação química é a etapa controladora da reação de gaseificação e a energia de ativação necessária é de 39.500 cal/mol.
- ii) Os resultados se ajustam ao modelo do núcleo não reagido para temperaturas acima de 850°C e ao modelo da reação contínua para temperaturas abaixo deste valor.

1979 - Continuando os estudos de Castellan⁽³⁹⁾, Marcílio⁽⁴⁰⁾ trabalhou com carvões gaúchos das minas de Charqueadas, Candiota e Leão-Butiá, pressões parciais de vapor d'água entre 0,2 e 1 atm, temperaturas de 850 a 1000°C, diâmetros médios de partículas de 2,03, 1,016 e 0,580 mm. Seus principais resultados são os que seguem:

- i) Para temperaturas de 900, 950 e 1000°C os resultados experimentais se ajustam ao modelo do núcleo não reagido quando a reação química é a etapa controladora. Para 850°C e pressões parciais inferiores a 1 atm, os resultados se ajustam melhor ao modelo da reação contínua, sendo que na pressão atmosférica o comportamento é intermediário entre os dois modelos.
- ii) Para o carvão de Charqueadas e temperaturas entre 900 e 1000°C a ordem da reação é 0,72 e a energia de ativação é 36.900 cal/mol.
- iii) Para o carvão de Charqueadas na temperatura de 850°C a ordem da reação é 0,55.

- iv) A ordem decrescente de reatividade para estes carvões é: Candiota, Charqueadas e Leão-Butiá.
- v) A taxa da reação de gaseificação (expressa por unidade de massa de carbono restante) aumenta com o decréscimo do tamanho das partículas e com o acréscimo do teor de cinzas das amostras.
- vi) A energia de ativação dos carvões analisados é praticamente constante e está entre 36.000 e 37.000 cal/mol.

1984 - Souza e Monteiro⁽⁴¹⁾ estudaram a cinética de gaseificação do carvão da mina de Charqueadas com dióxido de carbono em uma termobalança. Concluíram que, para temperaturas entre 900 e 1050°C e 1 atm, os resultados se ajustam ao modelo do núcleo não reagido com a reação química controlando o processo. Ao compararem seus resultados com resultados obtidos com vapor d'água em condições idênticas, observaram que a taxa da reação com vapor d'água é 1,8 a 2,4 vezes maior que a taxa com CO₂. A energia de ativação encontrada é de 40.600 cal/mol.

A análise da bibliografia revela a necessidade de um estudo cinético abrangente sobre a gaseificação de carvão nacional com dióxido de carbono e, também, a quase ausência de dados cinéticos sobre o carvão da mina de Leão. O objetivo do presente trabalho é contribuir para preencher estas lacunas.

3 - MATERIAIS E EQUIPAMENTO

3. MATERIAIS E EQUIPAMENTO

Na execução deste trabalho utilizou-se carvão da Mina do Leão beneficiado até 35% de cinzas (CE 4700).

A Mina do Leão localiza-se no município de Butiã, ao lado da rodovia BR-290. O carvão retirado desta jazida é sub_uminoso, muito reativo, com elevado teor de cinzas, de mais fácil beneficiamento que os carvões das outras minas gaúchas e com uma reserva estimada de $2,256 \times 10^9$ toneladas⁽⁴²⁾. É considerado o mais nobre carvão brasileiro para uso energético.

O beneficiamento do carvão de Leão é feito em jigue tipo Baum, sendo a fração menor que 1 mm tratada em ciclones lavadores⁽⁴³⁾.

3.1 - Amostragem

A escolha do método de amostragem levou em consideração os seguintes fatores:

- i) O equipamento empregado neste estudo, uma termobalança, exige o uso de quantidades muito reduzidas de amostra (máximo de 100 mg para carvão).
- ii) A natureza heterogênea do carvão.

Para obtenção de uma amostra representativa tornou-se necessário, portanto, acompanhar 8h de produção da planta de beneficiamento, procedendo-se da seguinte maneira (segundo norma francesa NS030 de 16 de abril de 1953, adotada pela Portaria DPAD nº 34):

- 1) A cada 15 minutos coletava-se 20Kg de carvão beneficiado.
- 2) Ao término de 1h quarteava-se o material recolhido (80Kg) até a redução para 10Kg.
- 3) Ao final de 8h de produção, o total recolhido (80Kg) foi britado até 100% passante em 25,6 mm e novamente quarteado até obter-se 10Kg.
- 4) Estes 10Kg foram tratados em moinhos de bolas até 100% passante em 1 mm.
- 5) Este material foi quarteado até obter-se 1Kg.
- 6) Esta última amostra foi, através de quarteamentos e moagens, separada nas faixas granulométricas em estudo.
- 7) As amostras foram secas em estufa a aproximadamente 100°C

até atingirem peso constante e acondicionadas em frascos de vidro com tampa hermética.

A análise imediata da amostra foi feita na UFRGS e seus resultados estão apresentados na tabela 1.

3.2 - Descrição do Equipamento

A parte experimental deste trabalho foi realizada em uma termobalança. Este equipamento é um reator diferencial de leito fixo utilizado para estudar reações gás-sólido, pois permite acompanhar o andamento da reação através da variação de peso do sólido(44). Esta termobalança opera somente a pressão atmosférica, é de modelo NETZSCH/STA 409, podendo ser vista nas figuras 1, 2, 3, 4 e 5. A câmara de reação é um forno resistivo (resistência de carvão de silício - SiC) cuja camada mais interna é de alumina e pode ser removida, permitindo opção entre com ou sem saída superior para gases. A câmara de reação está acoplada a uma balança analítica com precisão de $\pm 0,00001g$. Ao braço da balança é adaptado um termopar de platina e platina ródia (Pt - PtRh) revestido de alumina que, além de medir a temperatura, tem a função de sustentar o cadinho que contém a amostra.

A termobalança está acoplada a módulos eletrônicos que permitem:

- i) Registrar a variação da temperatura da amostra com o tempo.
- ii) Controlar e programar a temperatura.
- iii) Registrar a variação de peso da amostra.
- iv) Registrar a diferença de temperatura entre a amostra e um inerte.
- v) Registrar a diferença de densidade entre um gás de referência e outros gases que estejam entrando ou saindo da câmara de reação.

A figura 6 é um esquema do percurso utilizado para os gases neste trabalho. Os gases (N_2 e CO_2) eram analíticos. O frasco de vidro funcionou como vaso pulmão para o caso de ocorrer variação instantânea em uma das correntes de entrada e, também, como frasco de mistura. Os rotômetros, na saída dos tubos

de gás, são do tipo Omel, com capacidade máxima de 1000 ml/min. Para o final do circuito foram utilizados rotômetros com capacidade máxima de 150 ml/min. As válvulas são tipo agulha, dupla via (201 White Martins), corriqueiramente usadas para gases.

O vácuo é feito por bomba de palhetas, PFEIFFER, permitindo até 1×10^{-6} atm e por bomba difusora para alto vácuo, LEYBOLD-HERAEUS GMBH, até 10^{-9} atm.

ANÁLISE IMEDIATA	
Umidade	5,8%
Cinzas (base seca)	37,6%
Matéria volátil (base seca)	32,9%
Carbono fixo	29,5%

Tabela 1: Análise imediata do carvão da Mina do Leão (Beneficiado;cE4700)



Figura 1. Termobalança.

Parte superior: câmara de reação (com saída superior para gases).

Parte inferior: balança analítica.

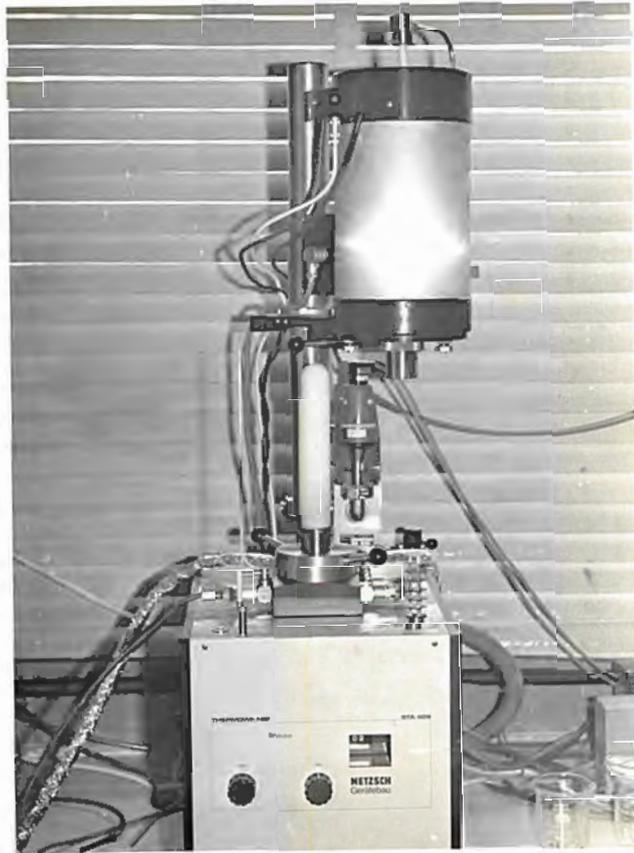


Figura 2. Forno sem saída superior para gases.

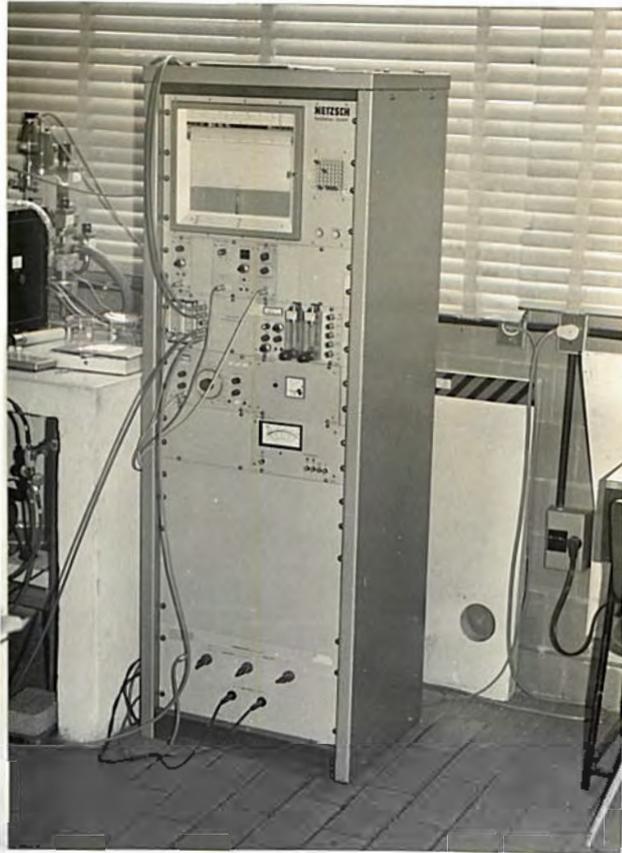


Figura 3. Painel de Controle da termobalança.

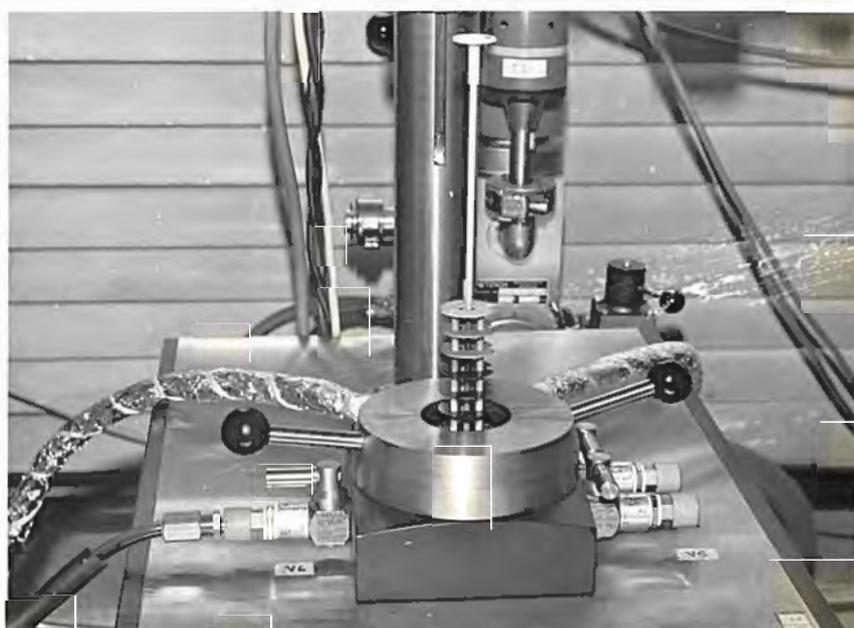


Figura 4. Anéis protetores de radiação, suporte para cadinho, cadinho tipo prato.

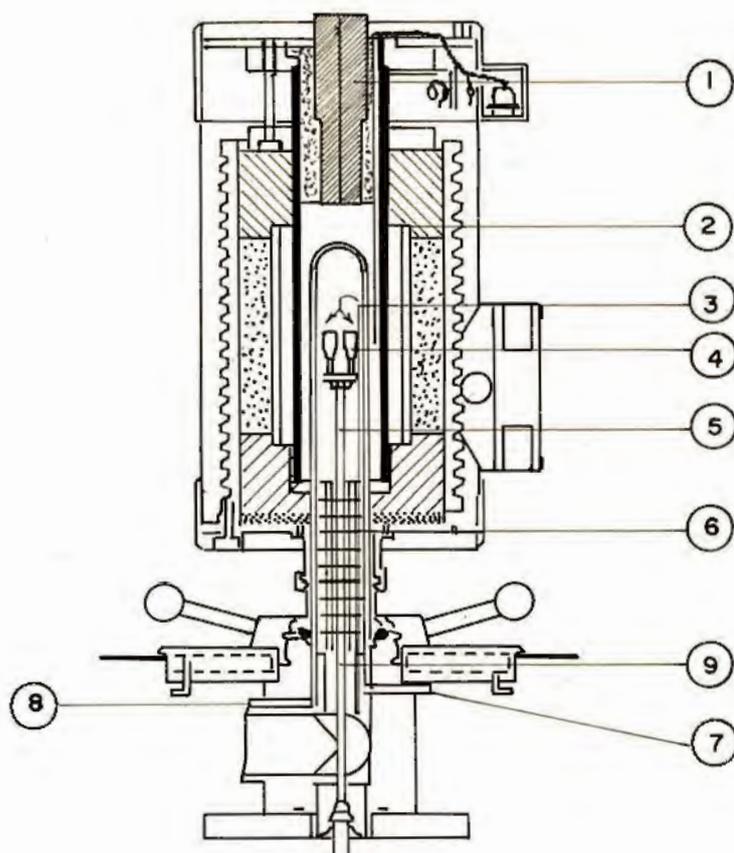


Figura 5. Corte vertical da câmara de reação. Montagem sem saída superior e suporte para 2 cadinhos.

1. Tampão móvel
2. Elemento aquecedor
3. Parte interna móvel
4. Cadinho
5. Termopar
6. Anéis protetores de radiação
7. Entrada de gases para a câmara de reação
8. Saída comum para gases da câmara de reação e gás de blindagem
9. Ponto de possível troca gasosa entre a câmara de reação e a balança analítica

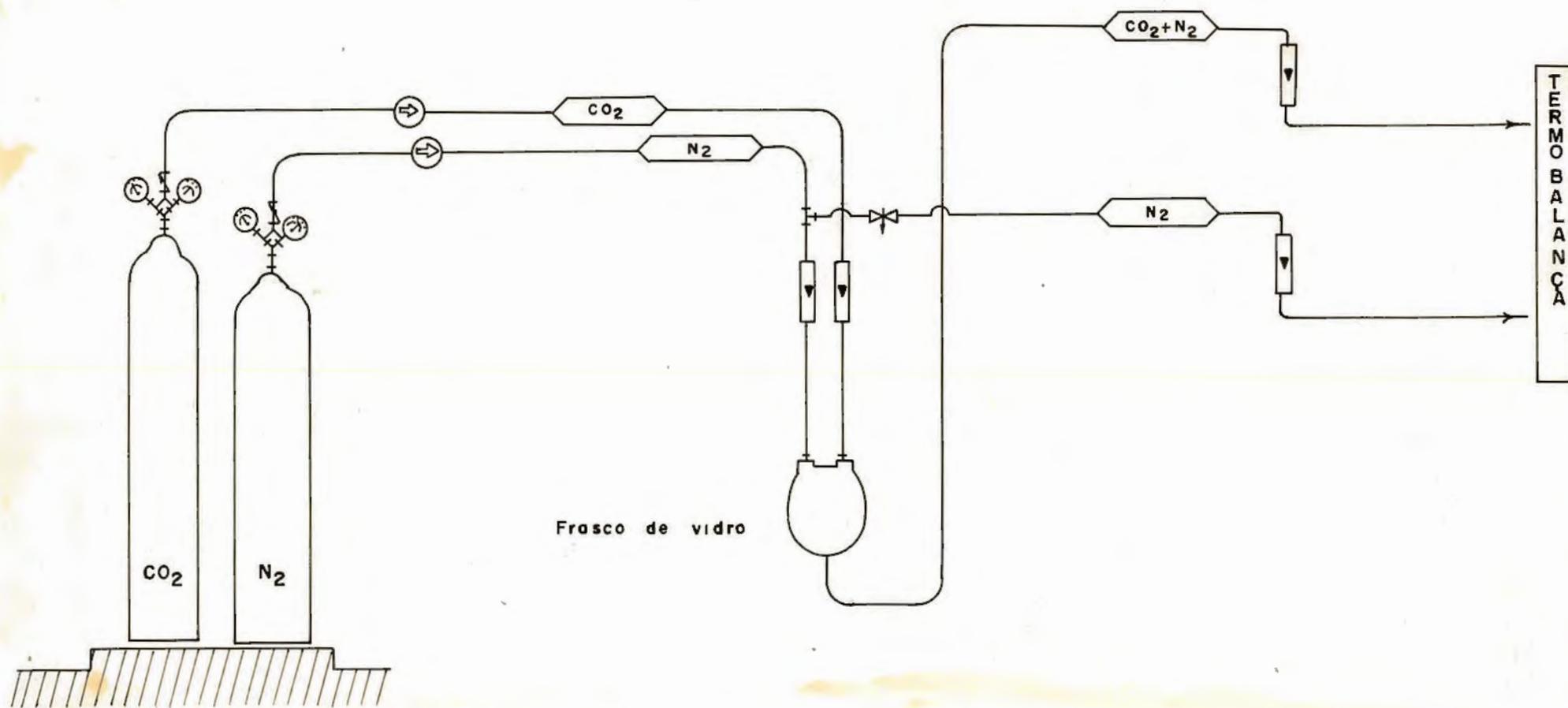


Figura 6. Percurso dos Gases.

4 - DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

4. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Uma termobalança pode ser descrita como uma balança analítica adaptada para realizar pesagens em condições especiais. Sendo assim, exige as condições de trabalho usuais para uma balança analítica e mais algumas especiais para que os resultados possam ser corretamente interpretados. Dentre as primeiras podemos citar: isotermicidade do ambiente, ausência de correntes de ar e ausência de vibrações, entre outras. Das condições específicas, algumas estão intimamente relacionadas com o experimento que se deseja realizar, com o tipo e quantidade da amostra, e outras são inerentes ao equipamento. As condições inerentes ao equipamento são: estabilidade, reprodutibilidade e efeito de empuxo.

Para que se estude a cinética da gaseificação de carvão, os resultados obtidos devem fornecer informações sobre a reação química, sem a interferência significativa de outros fatores como, por exemplo, a resistência a difusão do reagente gasoso até a zona de reação. Esta seção descreve a metodologia empregada para se determinar quais as condições de trabalho adequadas aos objetivos deste estudo.

4.1 - Estabilidade e Reprodutibilidade

a) Estabilidade:

Para se verificar a estabilidade da termobalança foi feito um teste com 72h de duração no qual o aparelho registrou, ininterruptamente, o peso de um cadinho vazio na ausência de fluxo gasoso e de aquecimento em sala climatizada. Observou-se uma oscilação de 1,6mg a cada 24h (veja figura 7). Esta oscilação foi atribuída a impossibilidade de manter a sala perfeitamente isotérmica (pode-se verificar no gráfico que para uma determinada hora do dia a variação é sempre a mesma).

Para os testes com CO₂ mais longos (5h) variação devida a climatização foi, em média, 1mg. Isto representa um erro de 3,3% em relação a massa inicial escolhida para ser usada neste trabalho.

b) Reprodutibilidade:

Neste caso, foram feitos 3 testes com sulfato de cobre

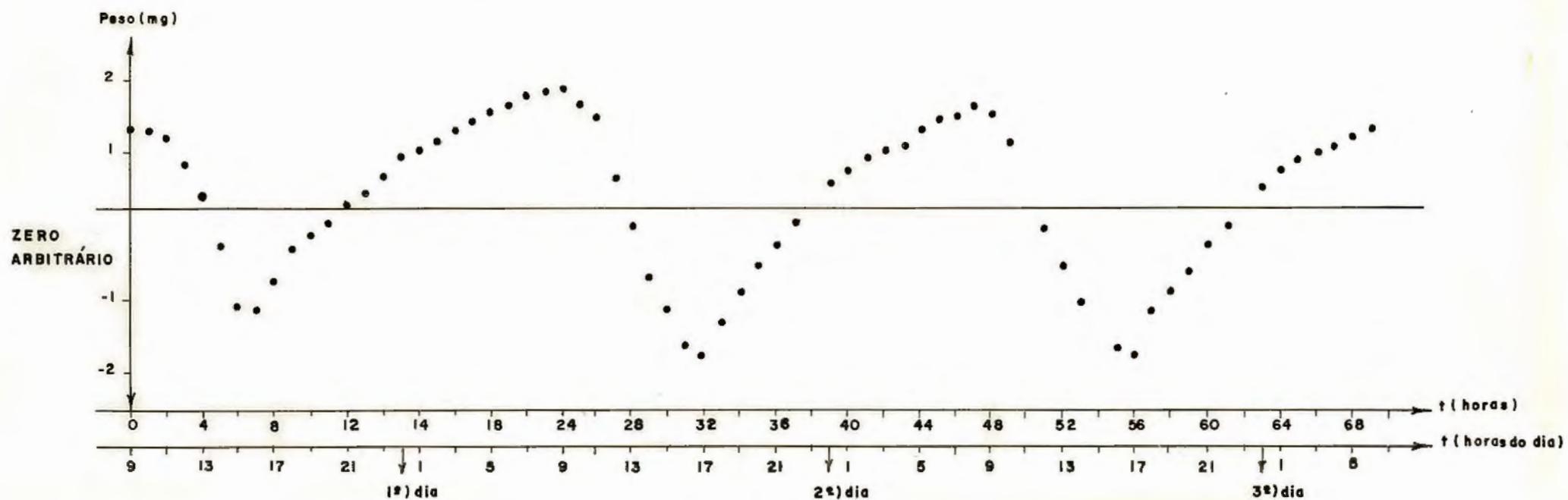


Figura 7. Teste de Estabilidade do Equipamento.

penta hidratado ($\text{Cu}_4\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). Tais experimentos foram conduzidos ao ar, observando-se a variação do peso da substância com a elevação da temperatura. Observou-se um desvio percentual em relação a média de 4%.

Como consequência dos estudos da estabilidade e reprodutibilidade, e levando em consideração as pequenas quantidades de amostras utilizadas, passou-se a trabalhar com pelo menos 2 testes para cada curva, adotando-se a média dos mesmos para cada ponto da curva obtida. Um estudo de desvio percentual em relação a média foi feito para todas as curvas deste trabalho, obtendo-se um desvio absoluto máximo entre 1 e 2%.

4.2 - Sistemática dos Experimentos

Durante os experimentos observou-se a seguinte rotina:

- 1) Promovia-se vácuo em todo equipamento até que alcançasse $1,97 \times 10^{-4}$ atm.
- 2) Injetava-se N_2 até o equilíbrio com a pressão ambiente.
- 3) Mantendo-se o fluxo de N_2 , retirava-se o forno sem saída superior, colocava-se o suporte, os anéis protetores de radiação e o cadinho contendo a amostra. Fechava-se o forno (agora aquele com saída superior).
- 4) Lavava-se o forno com N_2 até que a atmosfera ficasse isenta de O_2 (10 min).
- 5) Aquecia-se a câmara de reação a uma taxa de 50k/min até atingir-se a temperatura desejada, após o que, a temperatura era mantida constante.
- 6) Decorridos 33 min a partir do início do aquecimento (tempo comprovadamente suficiente para que a amostra fosse pirolisada até atingir peso constante e fossem retirados do forno os gases gerados na pirólise), injetava-se o gás reagente.
- 7) Encerrava-se o teste quando a amostra atingia, novamente, peso constante.

Esclarecendo os passos de 4 a 6:

- a) Para se chegar ao tempo estipulado no passo 4, procedeu-se do seguinte modo:

i) através do volume do forno ($\approx 0,1171$) e da vazão do gás inerte ($0,1751/\text{min}$) calculou-se o tempo teórico necessário para a troca da atmosfera do forno.

ii) Com margem de segurança, adotou-se o tempo mínimo de 10min para esta etapa. A eficácia deste tempo foi comprovada por análise cromatográfica.

b) O cálculo do tempo necessário para a pirólise (passo 6) foi feito do seguinte modo:

i) Calculou-se o tempo mínimo necessário para o sistema atingir temperatura constante (maior temperatura: 1110°C , taxa de aquecimento $50\text{k}/\text{min}$, logo $22,2$ min).

ii) Acrescentou-se ao tempo do item (i) o tempo necessário para lavar o forno (10 min), adotando-se o tempo padrão de 33 min para a pirólise.

iii) Realizaram-se testes para cada temperatura de trabalho comprovando-se os cálculos anteriores, pois a curva atingia peso constante em todos os casos.

4.3 - Efeito de Empuxo

Na câmara de reação de uma termobalança existem dois efeitos: o empuxo estático e o empuxo dinâmico (força de arraste).

O empuxo estático foi estudado por Arquimedes (287-212 a.C):

"todo o corpo parcial ou totalmente imerso num fluido, recebe uma força vertical de baixo para cima (empuxo) cujo valor é igual ao do peso do volume de fluido deslocado pelo corpo":

$$E = V_s \rho g \quad 4.1$$

onde: V_s - volume do sólido

ρ - massa específica do fluido

g - aceleração da gravidade

A força de arraste é o resultado da ação de uma corrente gasosa sobre o cadinho dentro da câmara de reação. Quando o reagente gasoso percorre a câmara de reação de cima para baixo tem-se uma força que tende a "aumentar" o peso da amostra. Quan

do o fluxo gasoso tem o sentido contrário, verifica-se uma "redução" do peso da amostra devido ao atrito entre o corpo sólido e o gás que se desloca sobre a superfície do cadinho. Conforme descrito na secção 4.6, usou-se neste trabalho o sentido de cima para baixo. Nesta situação, as forças que atuam no sistema estão representadas na figura 8. A resultante* das forças de empuxo mostrou-se significativa, tornando-se necessário fazer uma correção nas curvas de peso x tempo, como será descrito na secção 4.4. Para conhecer o valor desta resultante, fizeram-se testes com cadinho vazio nas diversas condições de trabalho, seguindo-se a metodologia apresentada na secção 4.2, repetindo-se 3 vezes cada teste. Os resultados destes testes são apresentados em forma de tabelas (tabelas 2, 3 e 4), nas quais se pode observar um "ganho" de peso. Isto significa que o empuxo estático é desprezível em relação a força de arraste. Além disto, a resultante varia proporcionalmente com a velocidade e com o peso molecular do gás, sendo levemente influenciada pela temperatura da câmara de reação.

4.4 - Leitura dos Resultados

A figura 9 mostra configurações típicas para as curvas de perda de peso (TG), temperatura (T) e efeito de empuxo (E). Pode-se concluir, com auxílio desta figura, que a perda de peso sofrida pela amostra no ponto TG_1 é $(\Delta P_1 + \Delta P_2)$, pois o empuxo dinâmico causa um desvio do zero igual a ΔP_2 neste ponto. O mesmo tipo de correção foi feita em todos os pontos da curva TG.

Adotou-se como tempo zero da gaseificação o momento da troca dos gases.

A conversão foi calculada pela fórmula abaixo, sugerida por Johnson⁽³³⁾ e adotada pela quase totalidade dos autores:

$$X = \frac{M_o(1-V) - M}{M_o(1-V-Z)} \quad 4.2$$

onde: X - fração convertida

M_o - massa inicial da amostra (gramas)

V - fração em peso de matéria volátil, base seca

Z - fração em peso de cinzas, base seca

* A resultante passa a ser tratada simplesmente como empuxo.

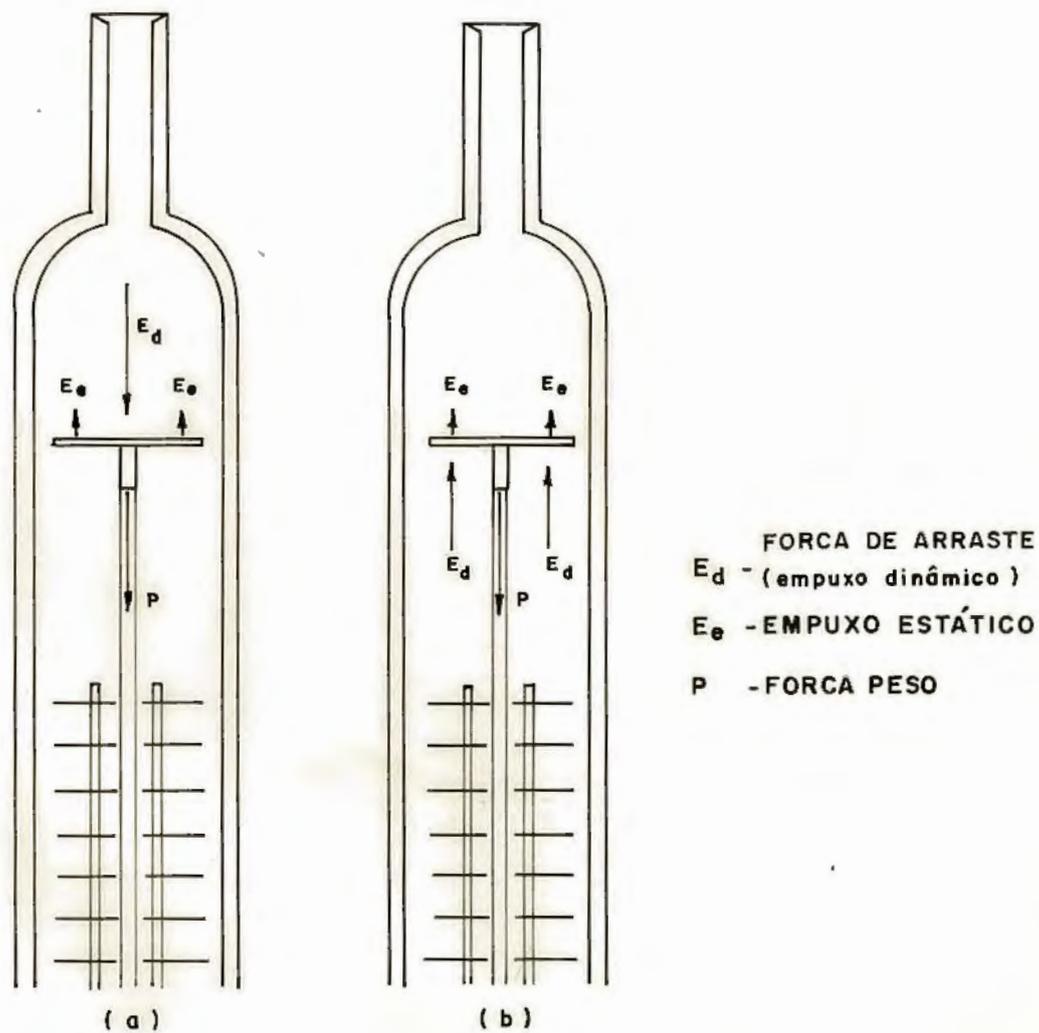


Figura 8. Forças que atuam na câmara de reação:

- (a) quando o sentido do fluxo gasoso é de cima para baixo;
- (b) quando o sentido do fluxo gasoso é de baixo para cima.

Empuxo (mg)		
Cond Temp. (°C)	N ₂ - 100% $v=0,74\frac{\text{cm}}{\text{s}}$	CO ₂ -100% $v=0,46\frac{\text{cm}}{\text{s}}$
900	1,3	2,1
950	1,3	2,1
1010	1,4	2,3
1110	1,4	2,3

Tabela2: Valores de Empuxo(mg) para diferentes temperaturas

Velocida de do gás(cm/s)	Empuxo (mg)	
	CO ₂ -100%	T=1110°C
0,26	2,2	
0,39	2,4	
0,53	2,5	

Tabela3: Valores de Empuxo (mg) para diferentes vazões

EMPUXO (mg)		
(N ₂ +CO ₂) v = 0,46 cm/s		
COND. Temp. (°C)	10% CO ₂	40% CO ₂
950	1,1	1,2
1010	1,1	1,2

Tabela 4: Valores de Empuxo (mg) para diferentes percentuais de CO₂.

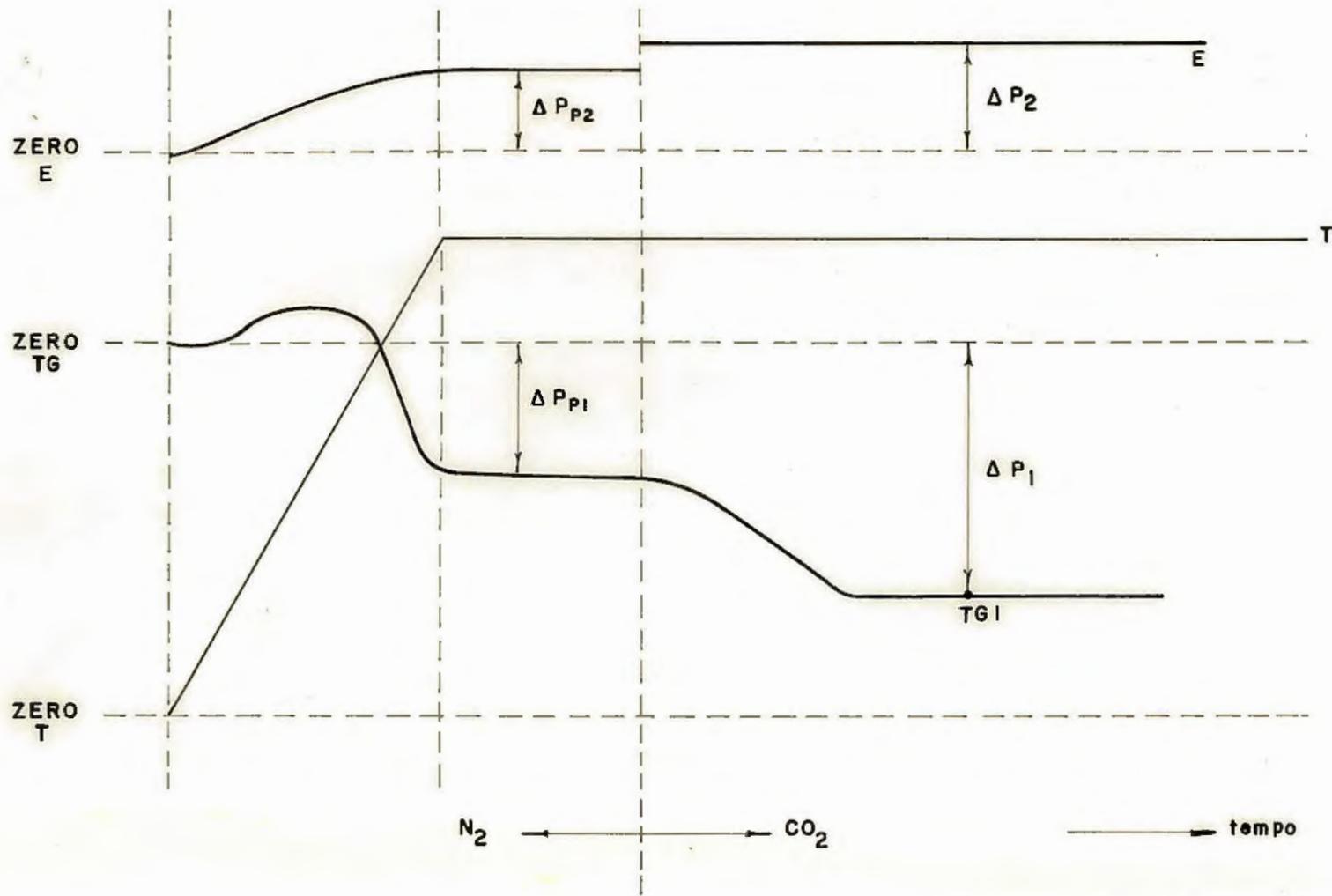


Figura 9. Configurações típicas para curvas de perda de peso (TG), temperatura (T) e efeito de empuxo (E).

M - massa instantânea da amostra (gramas)

O valor M_0 obtinha-se por pesagem em balança analítica antes do início de cada teste.

Como as amostras foram secas em estufa a $\pm 100^\circ\text{C}$ até se obter peso constante, considerava-se matéria volátil (V) a massa total perdida durante a pirólise com a sua devida correção ($\Delta P_{p1} + \Delta P_{p2}$), vejamos figura 9.

A quantidade de cinzas da amostra obtinha-se através da massa residual no cadinho, lida no gráfico, após a curva TG atingir peso constante na etapa de gaseificação.

A massa instantânea calculava-se por diferença $M_0 - (\Delta P_1 + \Delta P_2)$. A massa instantânea para o ponto TG_1 é a massa de cinzas, pois a curva TG já atingiu peso constante.

4.5 - Estudo da Influência do Cadinho

O equipamento utilizado neste trabalho permite escolher tanto o material como a forma do cadinho, respeitando-se certos limites. Optou-se por trabalhar com cadinhos de alumina. Sabe-se que numa reação heterogênea a área da superfície de contato entre os reagentes e a disponibilidade do reagente gasoso tem influência significativa e portanto, no que se refere a forma, foram testados 4 cadinhos com diferentes proporções altura/diâmetro (veja figura 10 e a tabela 5).

A figura 11 mostra a influência do cadinho na conversão. Observa-se uma relação de proporção inversa entre a velocidade de conversão e a relação altura/diâmetro. A formação de um filme gasoso estagnado sobre as partículas e portanto, a existência de uma resistência difusiva, explicam este comportamento. Passou-se a trabalhar com cadinho tipo prato (cadinho 4).

4.6 - Influência do Percurso dos Gases

A figura 12 mostra, esquematicamente, os possíveis percursos para os gases, que são:

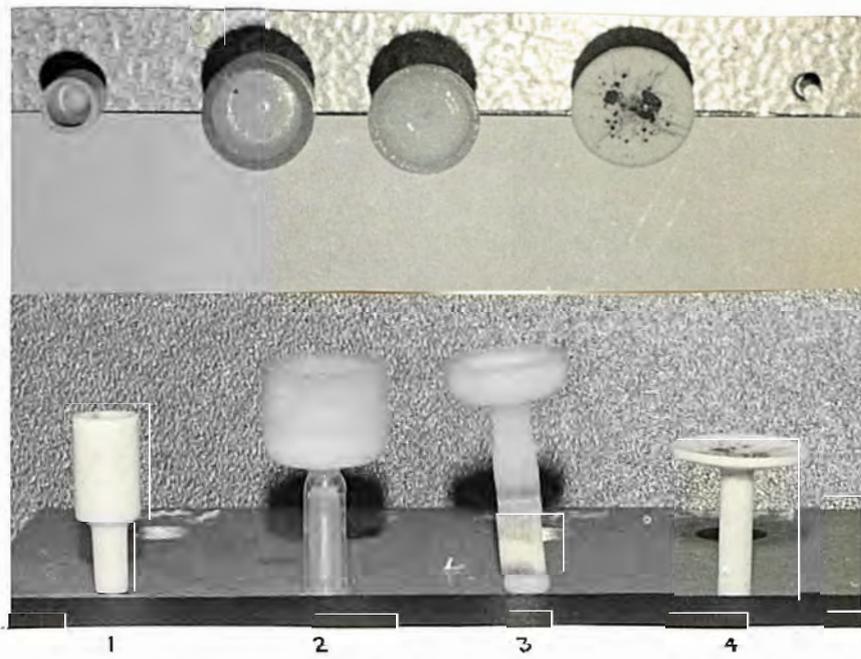


Figura 10. Tipos de cadinho.

CADINHOS	H altura (cm)	ϕ Diâmetro inter- no (cm)	H/ ϕ
1	1,20	0,59	2,03
2	1,00	1,23	0,81
3	0,30	1,20	0,25
4	0,00	1,67	0,00

Tabela 5: Proporções altura/diâmetro para os cadinhos.

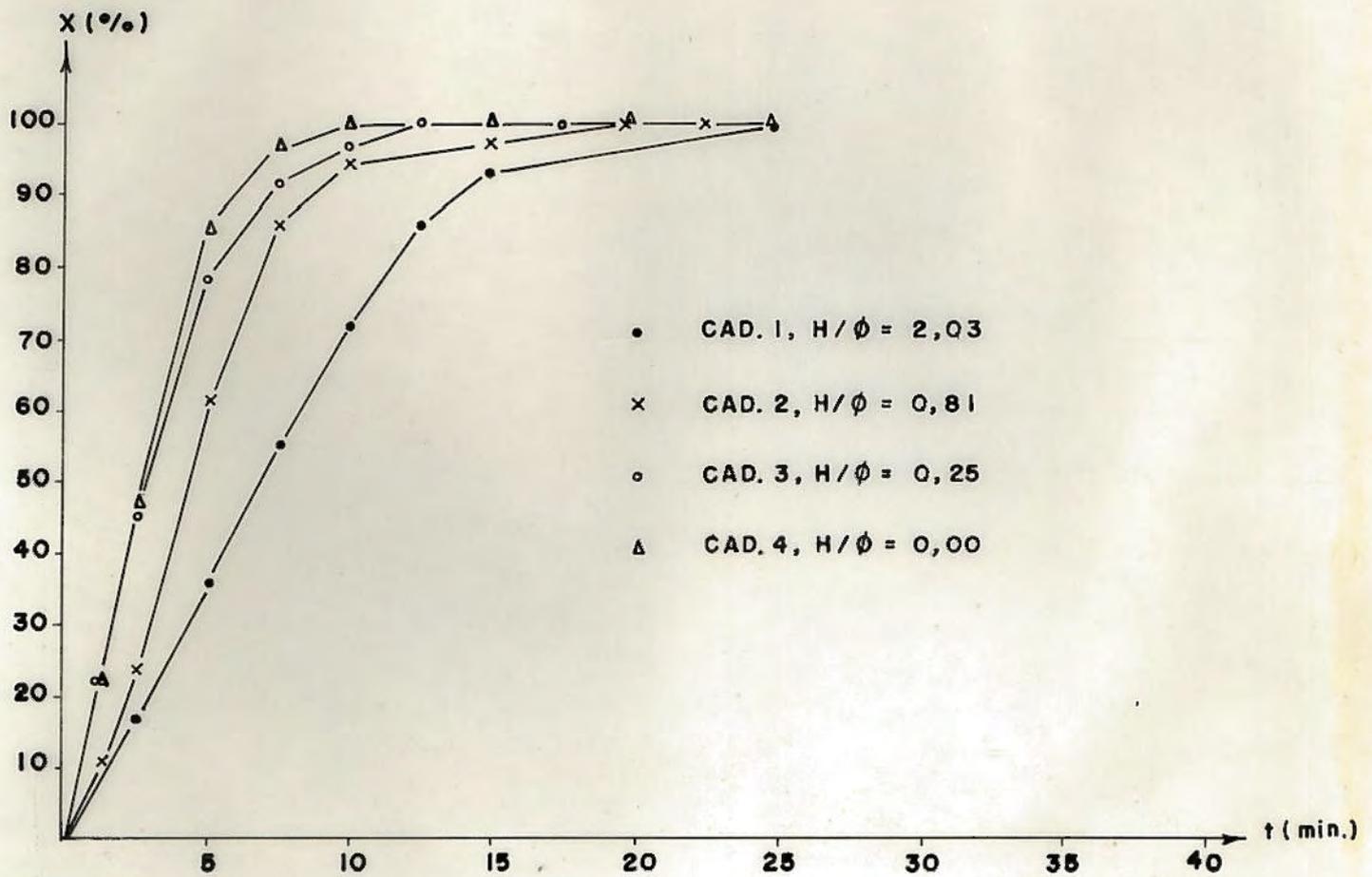
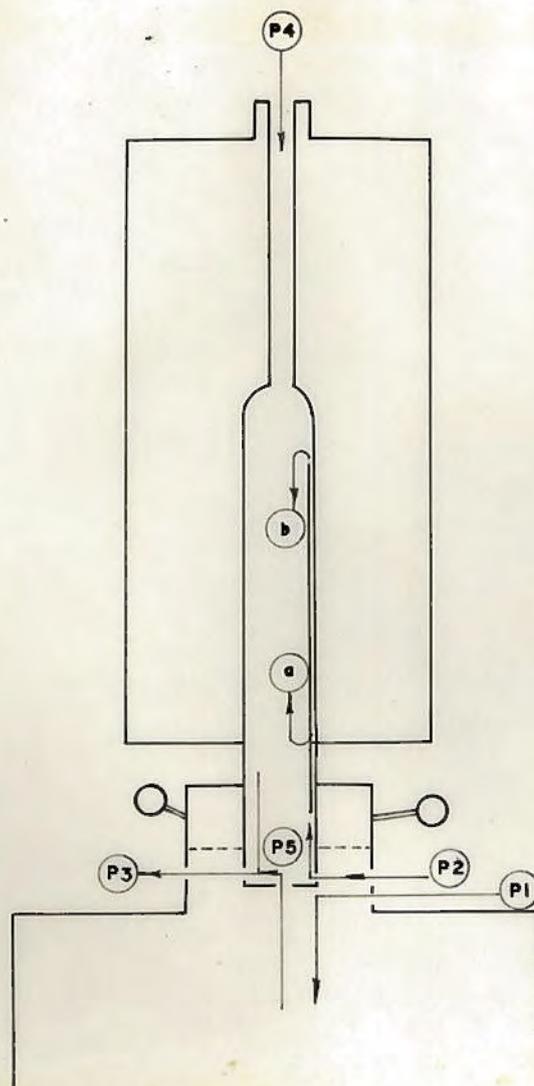


Figura 11. Influência do cadinho no tempo de conversão.
 (Gaseificação com CO_2 puro, $v_{\text{CO}_2} = 0,46$ cm/s,
 taxa de aquecimento 50 k/min, 1110°C)



- P1 - Entrada ou saída para a balança.
- P2a - O gás reagente entra no forno por baixo.
- P2b - O gás reagente é conduzido por um pequeno tubo até a parte superior do forno (forno sem saída superior).
- P3 - Ponto de saída simultânea para forno e balança.
- P4 - Ponto de entrada ou saída, quando se usa forno com saída superior.
- P5 - Orifício por onde passa o suporte do cadinho. Comunicação entre forno e balança.

Figura 12. Alternativas de fluxo para o reagente gasoso na termobalança.

- i) Forno sem saída superior, P4 não existe, entrar em P1, sair em P2b.
- ii) Forno com saída superior, entrar em P1, sair em P4.
- iii) Forno sem saída superior, entrar em P2b, sair em P3.
- iv) Forno com saída superior, entrar em P2a, sair em P4.
- v) Forno com saída superior, entrar em P4, sair em P3.

As alternativas (i) e (ii), que envolvem entrada de gás reagente diretamente na balança, foram eliminadas pois é importante para proteção do aparelho manter atmosfera inerte nesta região.

A alternativa (iii) forneceu resultados que indicam a existência de uma resistência diversa da cinética controlando o processo. Provavelmente difusão em filme gasoso estagnado. A figura 13 mostra estes resultados, podendo-se observar que a maior taxa de perda de peso corresponde a temperatura mais baixa. Quando o controle é cinético, resultados contrários a estes devem ser esperados.

Ao se trabalhar com a alternativa (iv) obtiveram-se resultados aceitáveis no tocante ao tempo para gaseificação completa, mas as curvas mostraram-se em ordem diversa da que era esperada. Vários autores^(39,40) registraram um aumento da velocidade de conversão com o aumento da velocidade do gás reagente até certo limite, a partir do qual a velocidade de conversão se torna independente da velocidade do gás. Como se pode observar na figura 14, não houve esta correspondência. Estes testes foram repetidos na ausência de amostra acompanhados de análise cromatográfica dos gases efluentes. A próxima seção deste trabalho descreverá a metodologia empregada nestas análises, que forneceram as curvas apresentadas na figura 15. A oscilação na percentagem de CO_2 é devida ao arraste de nitrogênio (proveniente do interior da balança) para o interior do forno pelo CO_2 , uma vez que o CO_2 era fornecido pelo sistema. A alternativa (iv) foi eliminada pois a percentagem de CO_2 que chega a amostra não pode ser controlada, variando aleatoriamente.

A alternativa (v) forneceu resultados coerentes, partindo-se para a análise cromatográfica. Como se pode observar na figura 16, a percentagem de N_2 nos gases efluentes mostrou-se

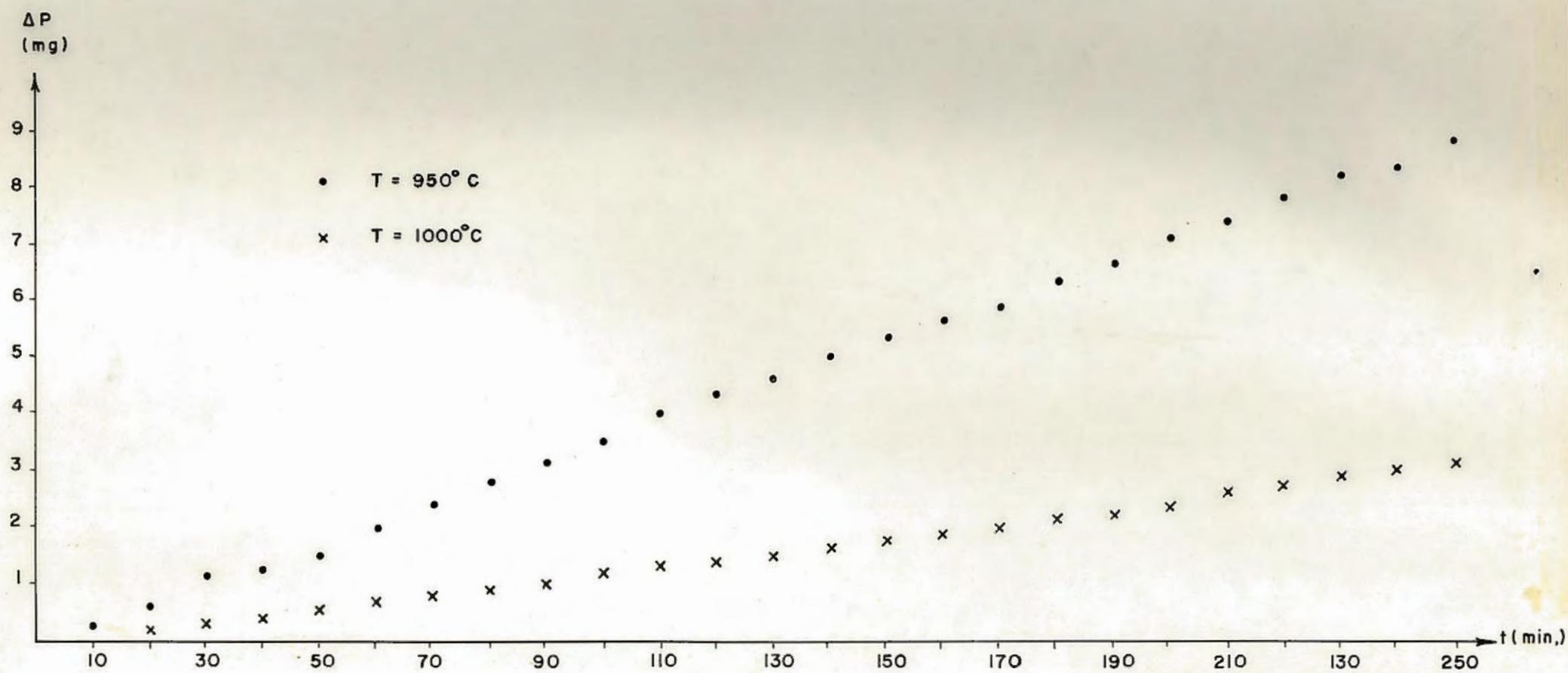


Figura 13. Resultados obtidos quando uma resistência diversa da cinética controla o processo.
 (Cadinho 2, fluxo (iii), $v_{CO_2} = 0,46$ em/s, taxa de aquecimento 50 k/min, $M_o = 100$ mg,
 $\overline{D_p} = 0,505$ mm, 100% CO_2)

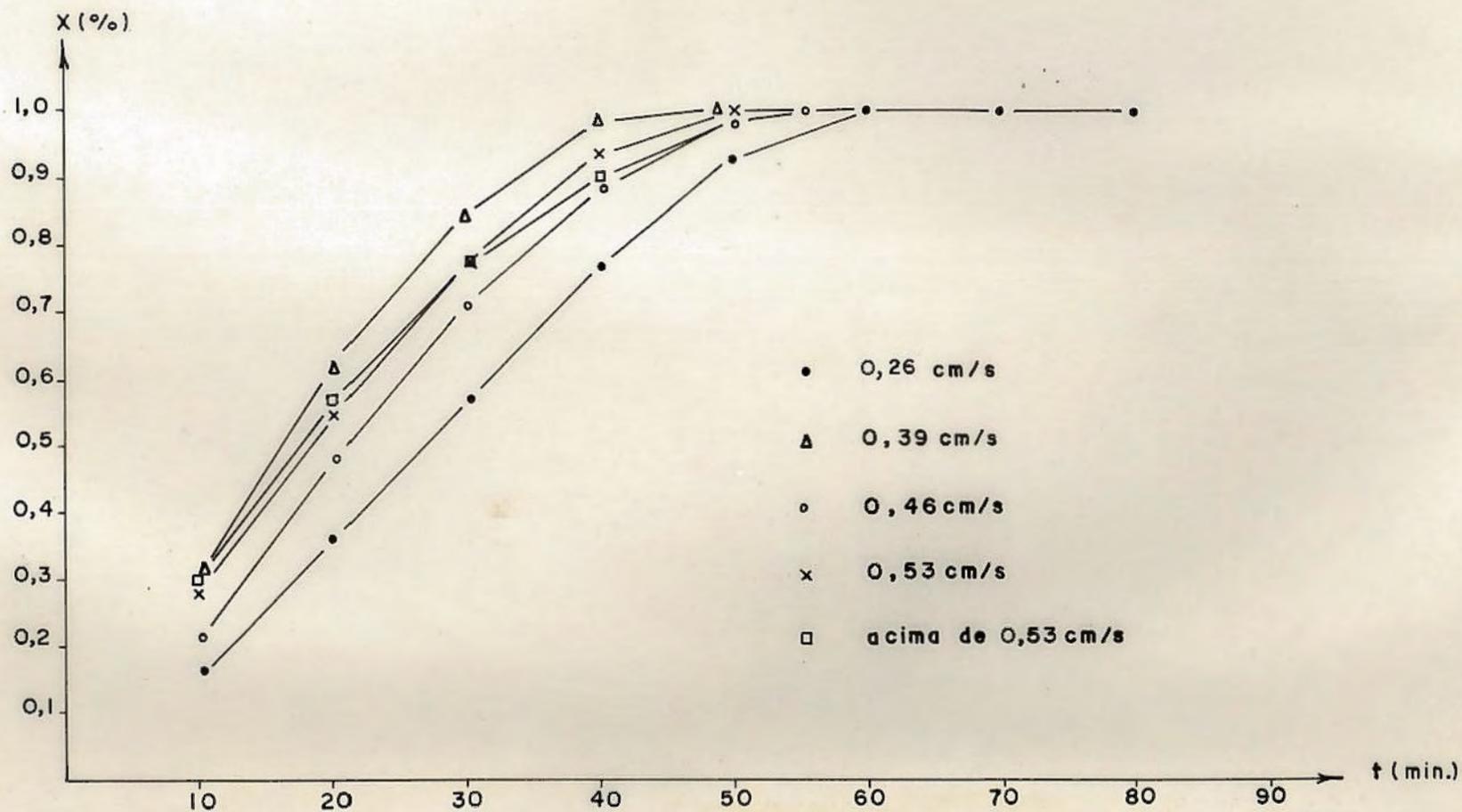


Figura 14. Resultados obtidos para alternativa (iv) de fluxo.

(Cadinho prato, taxa de aquecimento = 50 K/min, 950°C, Mo = 100 mg, 100% CO₂)

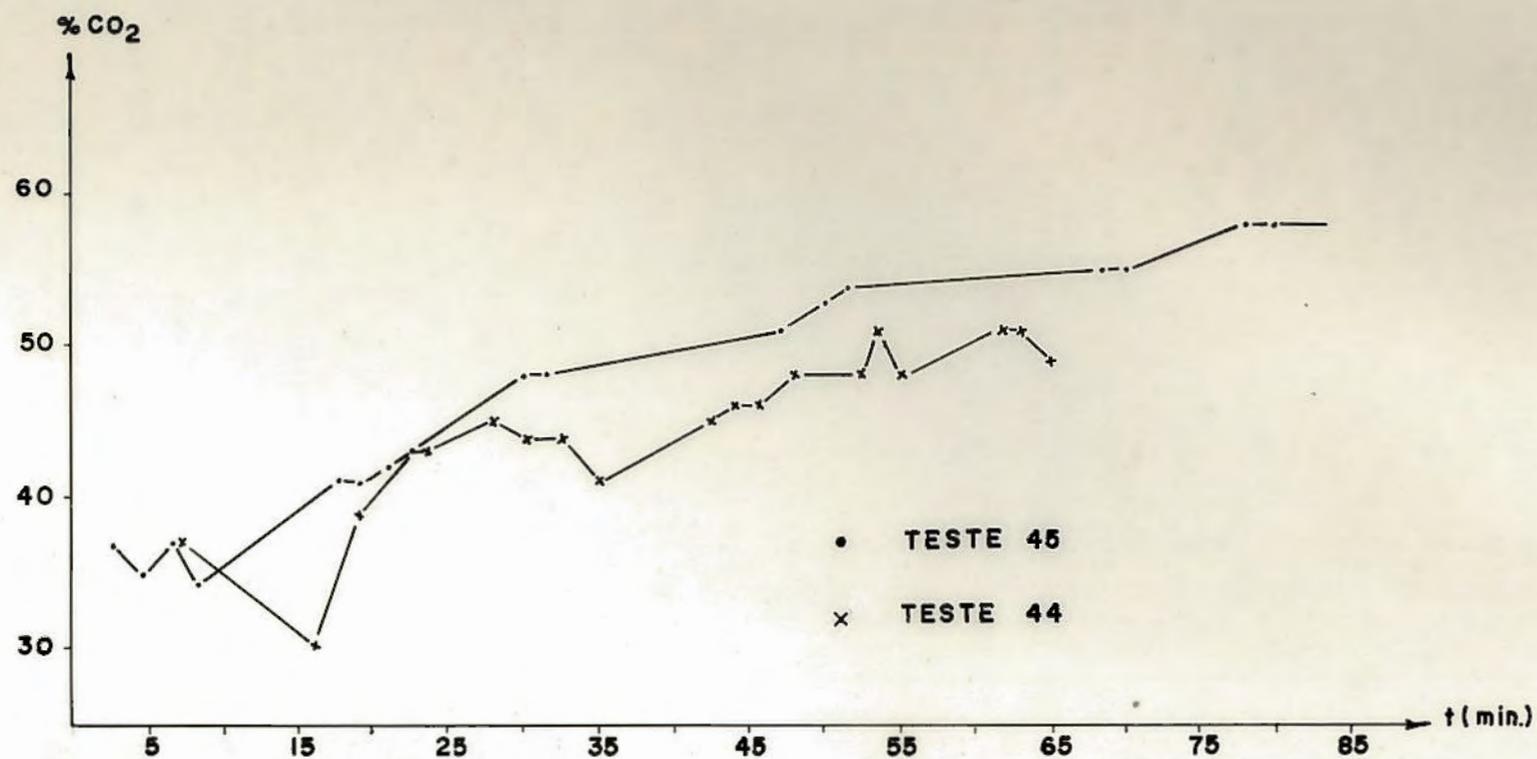


Figura 15. Percentagem de CO₂ nos gases efluentes (obtida por cromatografia) quando se usa a alternativa (iv) para o fluxo gasoso.
 (Alimentação: 100% CO₂, 950°C, v_{CO₂} = 0,46 cm/s, sem amostra)

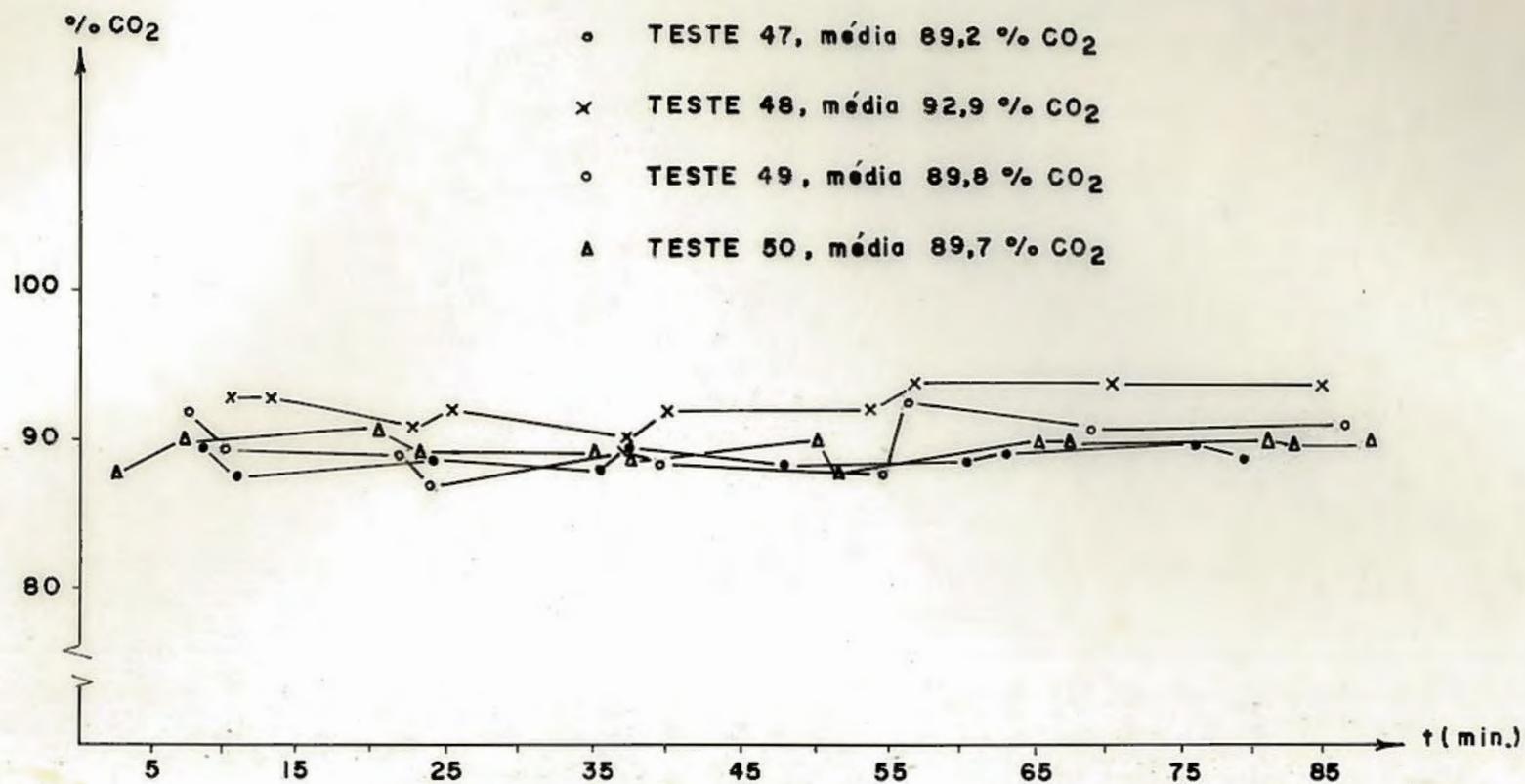


Figura 16. Percentagem de CO₂ nos gases efluentes (obtida por cromatografia) quando se usa alternativa (v) para o fluxo. (Alimentação: 100%.CO₂, $v_{CO_2} = 0,46$ cm/s, T = 950°C, sem amostra).

de pequena ordem e aproximadamente constante. Sabendo-se que a balança e a câmara de reação possuem um ponto de comunicação e uma saída comum (P5 e P3 da figura 12), havia a possibilidade de que o N_2 detectado na saída nunca houvesse chegado até a amostra (parte superior do forno) e tivesse sido arrastado do interior da balança pelo CO_2 apenas no momento de sair do forno. Para verificar esta possibilidade, realizou-se um teste inverso, a saber;

- após vácuo de $1,97 \times 10^{-4}$ atm, pressurizou-se a balança com CO_2 ;
- após colocarem-se os anéis protetores, o suporte e o cadinho com a amostra, lavou-se o forno com N_2 ;
- o carvão foi submetido a aquecimento, sob fluxo contínuo de N_2 , a vazões e taxas similares as praticadas com CO_2 . Como resultado obteve-se uma curva de pirólise que, após perda de peso inicial (saída de voláteis), atingiu peso constante comprovando a hipótese anterior: o N_2 não atingia a amostra tendo sido arrastado na saída. Se durante o teste inverso o CO_2 pudesse chegar até a amostra, teríamos uma perda de peso pequena mas constante, o que negaria a hipótese acima.

a) As análises cromatográficas

Estas análises foram executadas por cromatografia gasosa de adsorção (colunas) em um aparelho (CG-15 modificado) que possui detector de condutividade térmica. A metodologia empregada foi a seguinte:

- i) Fizeram-se curvas de calibração (área do pico x volume de gás injetado) para N_2 , O_2 e CO_2 , em diferentes condições. Respeitaram-se as seguintes normas:
 - cada ponto da curva correspondia a média de 5 amostragens;
 - o gás usado era proveniente dos mesmos cilindros empregados nos testes;
 - a amostragem era feita por seringa de precisão;
 - a área do pico era determinada por pesagem em balança analítica, e o peso do papel era verificado antes de cada tomada de resultados.

Os resultados estão apresentados na tabela 6.

ii) Quando o objetivo era a composição exata da mistura gasosa entrando no forno, a coleta era feita logo após o frasco de mistura (figura 6). Para a análise dos gases efluentes a coleta era feita após a saída do forno (após o ponto P3 da figura 12). Observaram-se intervalos regulares de tempo entre as coletas, sendo que para misturas gasosas adotava-se a média de 10 coletas, tomadas ao longo do teste, e para o caso da secção anterior (análise dos gases efluentes) cada ponto das figuras 15 e 16 corresponde a média de 3 coletas tomadas dentro de 2 minutos. Em suma, cada coleta fornecia um ou mais picos, cujas áreas eram medidas por recorte e pesagem e, com o auxílio da curva de calibração, determinava-se o volume de cada gás na amostra, fazendo-se a média.

4.7 - Influência da massa

Ao se estudar a influência da massa, esta se verificando a importância dos efeitos difusivos e/ou térmicos no meio poroso (interpartículas).

A figura 17 é uma comparação entre resultados, obtidos para massas variando entre 10 e 100 mg. Pode-se observar que quanto menor é a quantidade de amostra mais rápida é a conversão. As tabelas 7 a 12 são análises de desvio percentual em relação a média para os testes com 10, 20, 30, 40, 50 e 100 mg. Verificase que os maiores desvios percentuais médios ocorrem para os testes de 10, 20 e 100 mg e os menores desvios percentuais médios ocorrem para os testes com 30, 40 e 50 mg. A tabela 13 é um estudo comparativo para os testes de 10, 20 e 30 mg. O desvio percentual médio para estas 3 massas está dentro do intervalo do desvio percentual médio obtido para 3 testes de 30 mg. Concluiu-se que a massa ótima é 30 mg pois apresenta desvio percentual médio dentro dos patamares mais baixos e massas inferiores a esta não tem influência significativa na velocidade de conversão. Trabalhar com massas inferiores a 30mg prejudicaria grandemente a reprodutividade e representatividade das amostras, sem contrapartida razoável no decréscimo dos efeitos difusivos e/ou térmicos no meio poroso.

GÁS	CONDIÇÕES DE TRABALHO	CURVA
N ₂	Coluna: Peneira molecular 5ºA Escala:100mv	V = 3,316.A-0,113 (ml) (cm ²)
	Coluna:cromossorb 102 Escala:100 mv	V = 4,000.A-0,100 (ml) (cm ²)
CO ₂	Coluna:cromossorb 102 Escala: 200mv	V = 5,926 A+0,296 (ml) (cm ²)
	Coluna:cromossorb 102 Escala:100mv	V = 4,443.A-0,079 (ml) (cm ²)
O ₂	Coluna:Peneira Molecular de 5ºA Escala:100 mv	V = 6,557.A+0,069 (ml) (cm ²)

Tabela 6:Curvas de calibração para análise cromatográfica, obtidas com:

- temperatura do detector: 29°C
- temperatura do vaporizador: 27°C
- temperatura da coluna: 34°C
- corrente: 85mA
- Atenuação: 1x
- fluxo do gás: 35ml/min
- velocidade do papel: 50mm/min

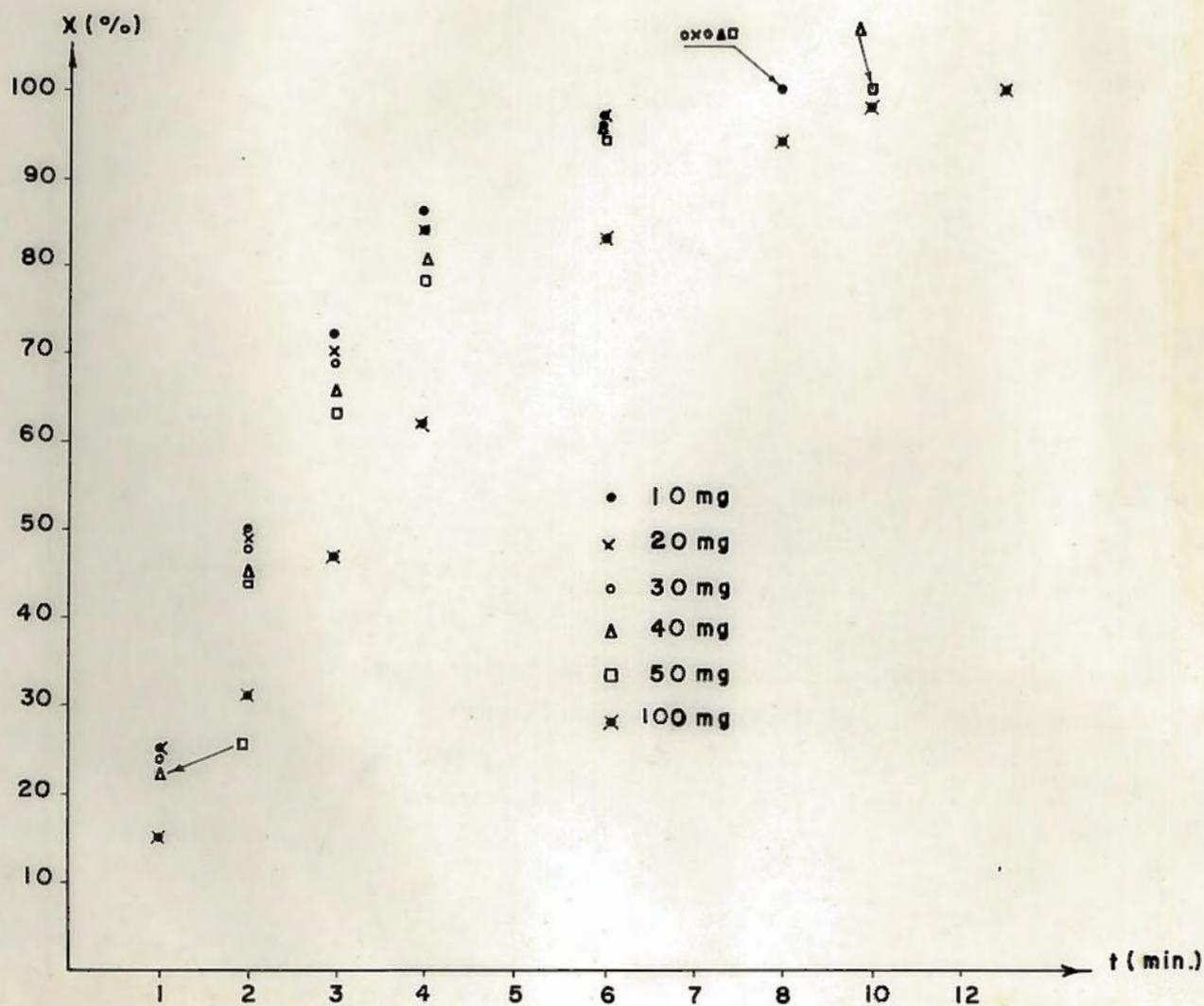


Figura 17. Influência da massa da amostra na curva conversão x tempo (1110°C , $v_{\text{CO}_2} = 0,46 \text{ cm/s}$, taxa de aquecimento 50 k/min , 2 cadinho prato , 100 \% CO_2 e $\bar{D}_p = 0,505 \text{ mm}$).

Tempo de gaseif (min)	CONVERSÕES				Média	Desvio perc. em rel.méd.			
	T145	T146	T147	T148		T145	T146	T147	T148
1	0,26	0,24	0,24	0,26	0,25	4,0%	4,0%	4,0%	4,0%
2	0,51	0,49	0,46	0,52	0,50	2,0%	2,0%	8,0%	4,0%
3	0,74	0,69	0,68	0,75	0,72	3,0%	4,2%	5,5%	4,2%
4	0,86	0,83	0,85	0,89	0,86	0,0	3,5%	1,2	3,5
6	0,97	0,96	0,97	0,97	0,97	0,0	0,0	0,0	0,0
8	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela7: Desvio percentual para testes com 10mg

(A 1110°C, $v_{CO_2} = 0,46$ cm/s., Taxa de aquecimento = 50 K/min, cadinho prato e $\bar{D}_p = 0,505$ mm)

Tempo de gaseif (min)	CONVERSÕES			Média	Desvio perc. rel.méd.		
	T156	T158	T159		T156	T158	T159
1	0,26	0,23	0,26	0,25	4,0%	8,0%	4,0%
2	0,49	0,46	0,51	0,49	0,0	6,0%	4,1%
3	0,71	0,69	0,69	0,70	1,4%	1,4%	1,4%
4	0,83	0,82	0,86	0,84	1,2%	2,4%	2,4%
6	0,96	0,96	0,98	0,97	1,0%	1,0%	1,0%
8	1,00	1,00	1,00	1,00	0,0	0,0	0,0

Tabela 8: Desvio percentual para testes com 20 mg

(a 1110°C, $v_{CO_2} = 0,46$ cm/s, Taxa de aquecimento = 50K/min, cadinho prato e $\bar{D}_p = 0,505$ mm)

Tempo gaseif. (min)	CONVERSÕES			Média	Desvio perc.rel.méd.		
	T161	T163	T165		T161	T163	T165
1	0,23	0,24	0,24	0,24	4,2%	0,0	0,0
2	0,48	0,46	0,50	0,48	0,0	4,2%	4,2%
3	0,68	0,70	0,68	0,69	1,5%	1,5%	1,5%
4	0,81	0,84	0,87	0,84	3,6%	0,0	3,6%
6	0,96	0,96	0,96	0,96	0,0	0,0	0,0
8	1,00	1,00	1,00	1,00	0,0	0,0	0,0

Tabela 9: Desvio percentual para testes com 30 mg
(a 1110°C, $v_{CO_2} = 0,46$ cm/s, Taxa de aquecimen-
to = 50 K/min, cadinho tipo prato e $\overline{D_p} = 0,505$ mm)

Tempo gaseif. (min)	CONVERSÃO		Média	Desvio perc.rel.méd.	
	T175	T176		T175	T176
1	0,22	0,22	0,22	0,0	0,0
2	0,45	0,44	0,45	0,0	2,2%
3	0,66	0,65	0,66	0,0	1,5%
4	0,80	0,80	0,80	0,0	0,0
6	0,96	0,95	0,96	0,0	1,0%
8	0,99	0,99	0,99	0,0	0,0
10	1,00	1,00	1,00	0,0	0,0

Tabela 10: Desvio percentual para testes com 40 mg
(a 1110°C, $v_{CO_2} = 0,46$ cm/s, taxa de a-
quecimento = 50 K/min, cadinho prato e
 $\overline{D_p} = 0,505$ mm).

Tempo gaseif (min)	CONVERSAO		MÉDIA	Desvio % rel. a méd	
	T177	T179		T177	T179
1	0,22	0,23	0,23	4,3%	0,0
2	0,43	0,44	0,44	2,3%	0,0
3	0,63	0,62	0,63	0,0%	1,0%
4	0,78	0,78	0,78	0,0	0,0
6	0,95	0,93	0,94	1,1%	1,1%
8	0,99	0,98	0,99	0,0	1,0%
10	1,00	1,00	1,00	0,0	0,0

Tabela 11: Desvio percentual para testes com 50 mg
 (1110°C, $v_{CO_2} = 0,46$ cm/s, taxa de aquecimento =
 = 50 K/min, cadinho e $\overline{Dp} = 0,505$ mm)

Tempo Gaseif (min)	CONVERSÕES			Média	Desvio % em rel. a méd.		
	T180	T181	T182		T180	T181	T182
1	0,15	0,15	0,15	0,15	0	0	0
2	0,32	0,30	0,30	0,31	3,2%	3,2%	3,2%
3	0,50	0,44	0,46	0,47	6,4%	6,4%	2,2%
4	0,64	0,58	0,63	0,62	3,2%	6,5%	1,6%
6	0,86	0,80	0,84	0,83	3,6%	3,6%	1,2%
8	0,94	0,93	0,95	0,94	0,0	1,1%	1,1%
10	0,99	0,99	0,97	0,98	1,0%	1,0%	1,0%
12	1,00	1,00	1,00	1,00	0,0	0,0	0,0

Tabela 12: Desvio percentual para testes com 100 mg.

(1110°C, $v_{CO_2} = 0,46$ cm/s, taxa de aquecimento = 50 K/min, cadinho prato e $\bar{D}_p = 0,505$ mm)

Tempo Gaseif (min)	CONVERSOES MÉDIAS			MÉDIA	Desvio % rel. a méd		
	10mg	20mg	30mg		10mg	20mg	30mg
1	0,25	0,25	0,24	0,25	0,0	0,0	4,0%
2	0,50	0,49	0,48	0,49	2,1%	0,0	2,1%
3	0,72	0,70	0,69	0,70	2,9%	0,0	1,4%
4	0,86	0,86	0,84	0,85	1,2%	1,2%	1,2%
6	0,97	0,98	0,96	0,97	0,0	1,0%	1,0%
8	1,00	1,00	1,00	1,00	0,0	0,0	0,0

Tabela 13: Desvio percentual comparativo para os testes de 10,20 e 30 mg.

4.8 - Influência da Velocidade dos Gases na Câmara de Reação

Durante a primeira etapa dos testes (pirólise) adotou-se a velocidade padrão de N_2 frio na entrada da câmara de 0,74cm/s.

Para se assegurar um controle cinético da reação de gaseificação, deve-se trabalhar com uma velocidade de gás reagente tal que, a resistência devida a difusão do reagente no filme gasoso estagnado em torno das partículas, não tenha uma participação significativa na resistência total do processo. Com o objetivo de descobrir que velocidade é esta, realizaram-se testes cujos resultados estão apresentados na figura 18. Pode-se observar nesta figura que velocidades de reagente iguais ou superiores a 0,46 cm/s (frio na entrada do forno cujo o diâmetro interno é 0,485 cm) asseguram a condição anteriormente descrita, pois não se verifica uma variação significativa na velocidade de conversão com o aumento da velocidade do reagente acima deste limite.

4.9 - Parâmetros Experimentais Selecionados

Como resultado dos experimentos apresentados nesta seção, passou-se a trabalhar nas seguintes condições:

- com pelo menos 2 testes para cada curva
- fazendo-se as correções relativas ao empuxo para cada curva
- utilizando-se cadinho tipo prato (cadinho 4)
- empregando-se a alternativa (v) de fluxo gasoso
- amostras de carvão com 30mg
- com velocidades de 0,74 cm/s para o N_2 e de 0,46 cm/s para o CO_2

Com base na revisão bibliográfica, escolheram-se os seguintes parâmetros:

- temperaturas de 900 a 1110°C
- diâmetros médios de partícula de 0,505, 0,359 e 0,274 mm
- pressões parciais de CO_2 entre 0 e 1 atm.

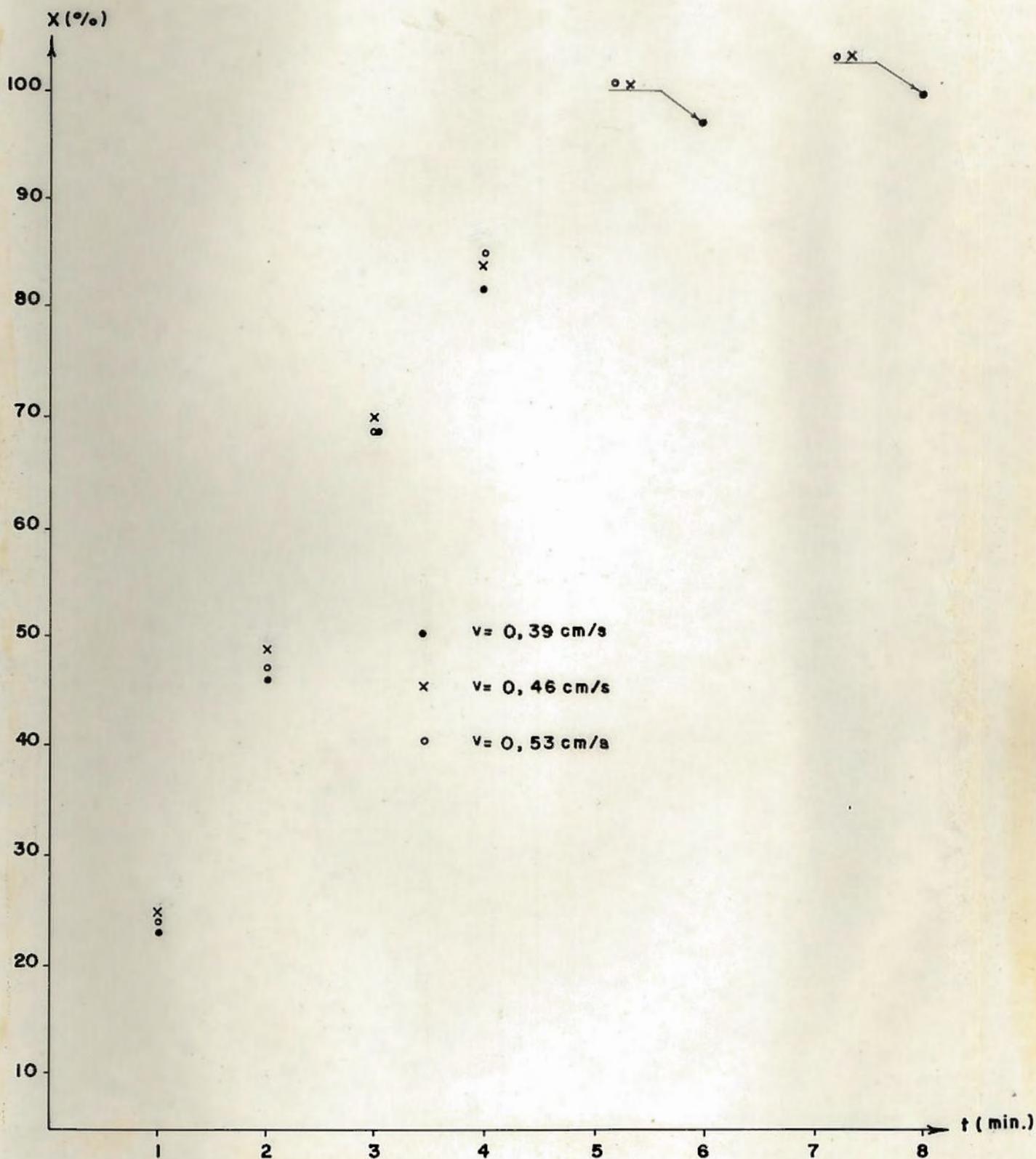


Figura 18. Influência da velocidade do gás reagente na curva conversão x tempo. (1110°C , taxa de aquecimento = 50 K/min , cadinho prato, $\overline{D_p} = 0,505 \text{ mm}$, $M_o = 20 \text{ mg}$, $100\% \text{ CO}_2$).

5. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

5. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

5.1 Influência da Temperatura

Mantendo-se constantes todas as outras variáveis, realizaram-se experimentos nas temperaturas de 900, 950, 985, 1010 e 1110°C. Cada curva foi construída através do valor médio obtido entre, pelo menos, 2 testes. Tais resultados estão na figura 19, podendo-se observar uma acentuada influência da temperatura na velocidade da reação. Quanto maior a temperatura, maior a velocidade. A análise dos desvios percentuais é apresentada nas tabelas 14 a 17, sendo desvio absoluto máximo compatível com o estudo apresentado na seção 4.1. Note-se que para a temperatura de 900°C a reação é muito lenta, determinando testes de longa duração nos quais o erro gerado pela impossibilidade de manter a sala perfeitamente climatizada (como descrito na seção 4.1.a) é significativo. Portanto, para esta temperatura, as condições experimentais não permitem determinar com exatidão o término do teste (para altas conversões a perda de peso é ainda mais lenta), gerando imprecisão nos resultados.

5.2 Influência da Granulometria

Para as temperaturas de 1010 e 1110°C, fizeram-se experimentos com as seguintes faixas granulométricas:

- (-0,59+0,42)mm , $\overline{D_p} = 0,505$ mm
- (-0,42+0,297)mm , $\overline{D_p} = 0,359$ mm
- (-0,297+0,25)mm , $\overline{D_p} = 0,274$ mm

As figuras 20 e 21 mostram estes resultados, podendo-se observar um leve aumento na velocidade da reação com o decréscimo do diâmetro médio da partícula. As tabelas 18 a 21 mostram que os desvios percentuais médios para estes testes são compatíveis com o estudo apresentado na seção 4.1. As tabelas 22 e 23 são um estudo comparativo para as temperaturas de 1010 e 1110°C, verificando-se que os desvios absolutos máximos também são compatíveis com o estudo da seção 4.1.

5.3. Influência da Pressão parcial do Gás Reagente

Trabalhando com percentagens de CO_2 de 11,5 a 100% e com as temperaturas de 950 e 1010°C, construíram-se as curvas da figura 22, onde se observa o aumento da velocidade da reação com o aumento da percentagem de CO_2 . As tabelas 24 e 25 mostram os valores usados na construção da figura 22. Cada teste foi acompanhado por análise cromatográfica, seguindo-se a metodologia apresentada na secção 4.6.1.

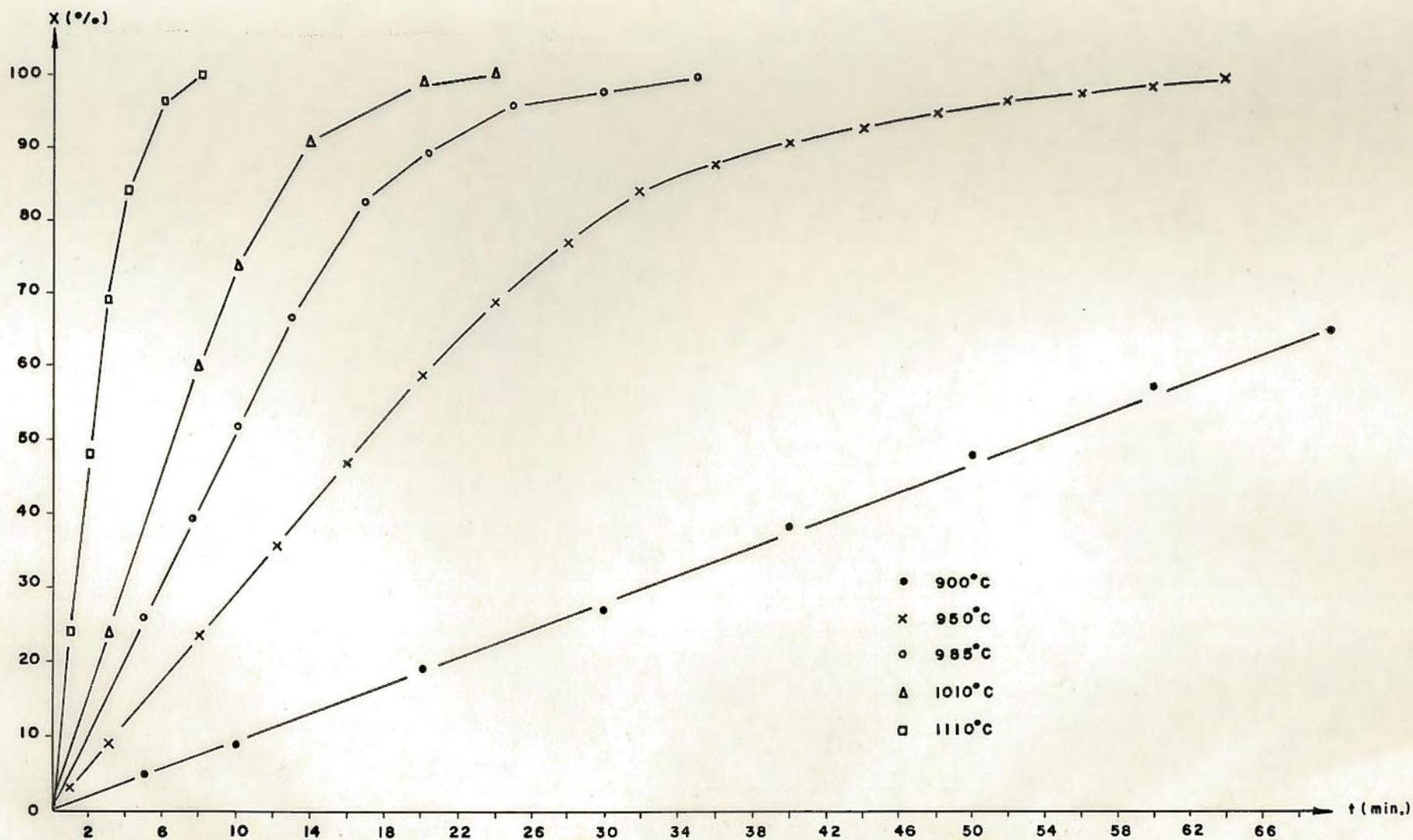


Figura 19. Influência da temperatura na curva conversão x tempo.

($M_o = 30$ mg, $\overline{D_p} = 0,505$ mm, $v_{CO_2} = 0,46$ cm/s, Taxa de aquecimento: 50 k/min, 100% CO_2 , cadinho prato).

Tempo Gaseif (min)	CONVERSÕES			Média	Desvio % em rel.méd.		
	T200	T201	T202		T200	T201	T202
1	0,08	0,08	0,10	0,09	11,1%	11,1%	11,1%
3	0,23	0,23	0,25	0,24	4,2%	4,2%	4,2%
8	0,60	0,61	0,61	0,61	1,6%	0,0	0,0
10	0,74	0,75	0,74	0,74	0,0	1,4%	0,0
12	0,82	0,85	0,83	0,83	1,2%	2,4%	0,0
14	0,90	0,92	0,90	0,91	1,1%	2,2%	1,1%
16	0,94	0,94	0,95	0,94	0,0	0,0	1,1%
20	0,98	0,98	0,99	0,99	1,0%	1,0%	0,0
24	1,00	1,00	1,00	1,00	0,0	0,0	0,0

Tabela 14: Desvios percentuais para 1010°C

($M_0=30$ mg, $v_{CO_2}=0,46$ cm/s, taxa aquecimento = 50 K/min, cadinho prato e $\bar{D}_p = 0,505$ mm)

Tempo Gaseif. (min)	CONVERSÕES		MÉDIA	Desvio % em relação a média	
	T203	T204		T203	T204
1	0,03	0,03	0,03	0,0	0,0
4	0,11	0,10	0,11	0,0	9,1%
8	0,23	0,22	0,23	0,0	4,3%
12	0,36	0,34	0,35	2,9%	2,9%
16	0,47	0,46	0,47	0,0	2,1%
20	0,59	0,57	0,58	1,7%	1,7%
24	0,69	0,68	0,67	1,5%	1,5%
28	0,77	0,76	0,77	0,0	1,3%
32	0,84	0,82	0,83	1,2%	1,2%
36	0,88	0,87	0,88	0,0	1,1%
40	0,91	0,91	0,91	0,0	0,0
44	0,93	0,94	0,94	1,1%	0,0
48	0,95	0,95	0,95	0,0	0,0
52	0,97	0,97	0,97	0,0	0,0
56	0,98	0,98	0,98	0,0	0,0
60	1,00	0,99	1,00	0,0	1,0%

Tabela 15. Desvios percentuais para 950°C ($M_0 = 30 \text{ mg}$, $v_{\text{CO}_2} = 0,46 \text{ cm/s}$, taxa de aquecimento = 50 K/min , cadinho e prato e $D_p = 0,505 \text{ mm}$).

Tempo Gaseif. (min)	CONVERSÕES		MÉDIA	Desvio% em rel. a média	
	T207	T208		T207	T208
1	0,08	0,07	0,08	0,0	12,5%
5	0,26	0,26	0,26	0,0	0,0
10	0,51	0,52	0,52	1,9%	0,0
13	0,66	0,67	0,67	1,5%	0,0
17	0,80	0,85	0,83	3,6%	2,4
20	0,88	0,88	0,88	0,0	0,0
25	0,96	0,96	0,96	0,0	0,0
35	1,00	1,00	1,00	0,0	0,0

Tabela 16. Desvios percentuais para temperatura de 985°C ($M_0 = 30$ mg, $v_{CO_2} = 0,46$ cm/s, taxa de aquecimento = 50 K/min, cadinho prato e $\bar{D}_p = 0,505$ mm).

Tempo Gaseif. (min)	CONVERSÕES		MÉDIA	Desvio perc.	
	T209	T243		T209	T243
5	0,05	0,05	0,05	0,0	0,0
10	0,09	0,09	0,09	0,0	0,0
20	0,19	0,18	0,19	0,0	5,3%
30	0,28	0,26	0,27	3,7%	3,7%
40	0,39	0,37	0,38	2,6%	2,6%
50	0,49	0,46	0,48	2,0%	4,2%
60	0,58	0,55	0,57	1,8%	3,5%
70	0,68	0,64	0,66	3,0%	3,0%
80	0,75	0,71	0,73	2,7%	2,7%
90	0,80	0,77	0,79	1,3%	2,5%
100	0,88	0,82	0,85	3,5%	3,5%

Tempo Gaseif. (min)	CONVERSÕES		MÉDIA	Desvio perc.	
	T209	T243		T209	T243
110	0,91	0,86	0,89	2,2%	3,3%
120	0,93	0,89	0,91	2,2%	2,2%
130	0,95	0,91	0,93	2,2%	2,2%
140	0,96	0,93	0,95	1,1%	2,1%
150	0,98	0,95	0,97	1,0%	2,1%
160	1,00	0,96	0,98	2,0%	2,0%
170	1,00	0,97	0,99	1,0%	2,0%
180	1,00	0,98	0,99	1,0%	1,0%
200	1,00	0,99	1,00	0,0	1,0%
220	1,00	1,00	1,0	0,0	0,0

Tabela 17: Desvios percentuais para temperatura de 900°C.
(Mo=30 mg, v_{CO_2} =0,46 cm/s, taxa aquecimento = 50 K/min,
cadinho prato² e \bar{D}_p =0,505 mm)

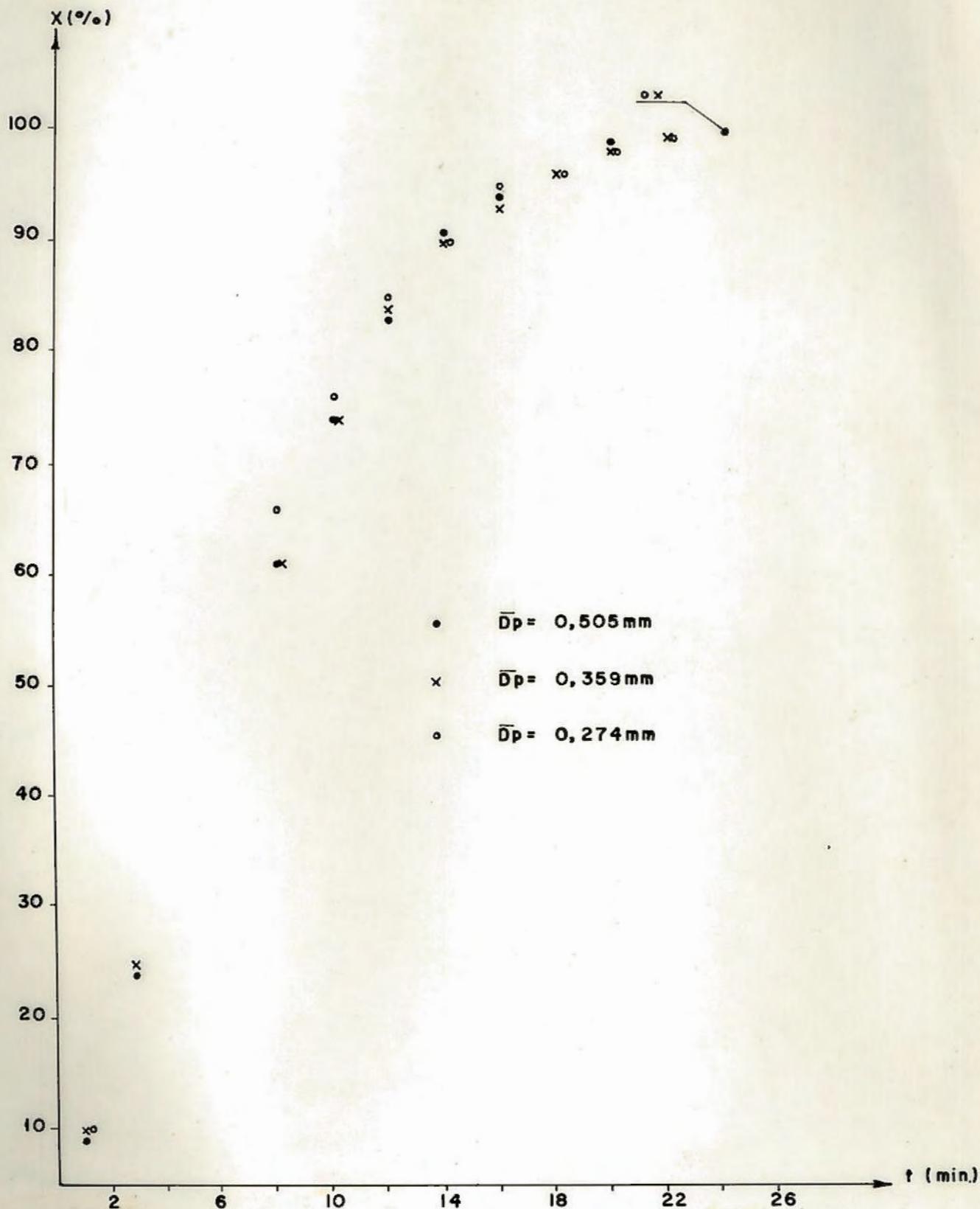


Figura 20. Influência da granulometria na curva conversão x tempo a 1010°C .

($M_0 = 30 \text{ mg}$, $v_{\text{CO}_2} = 0,46 \text{ cm/s}$, taxa de aquecimento = 50 k/min , cadinho prato, $100\% \text{CO}_2$)

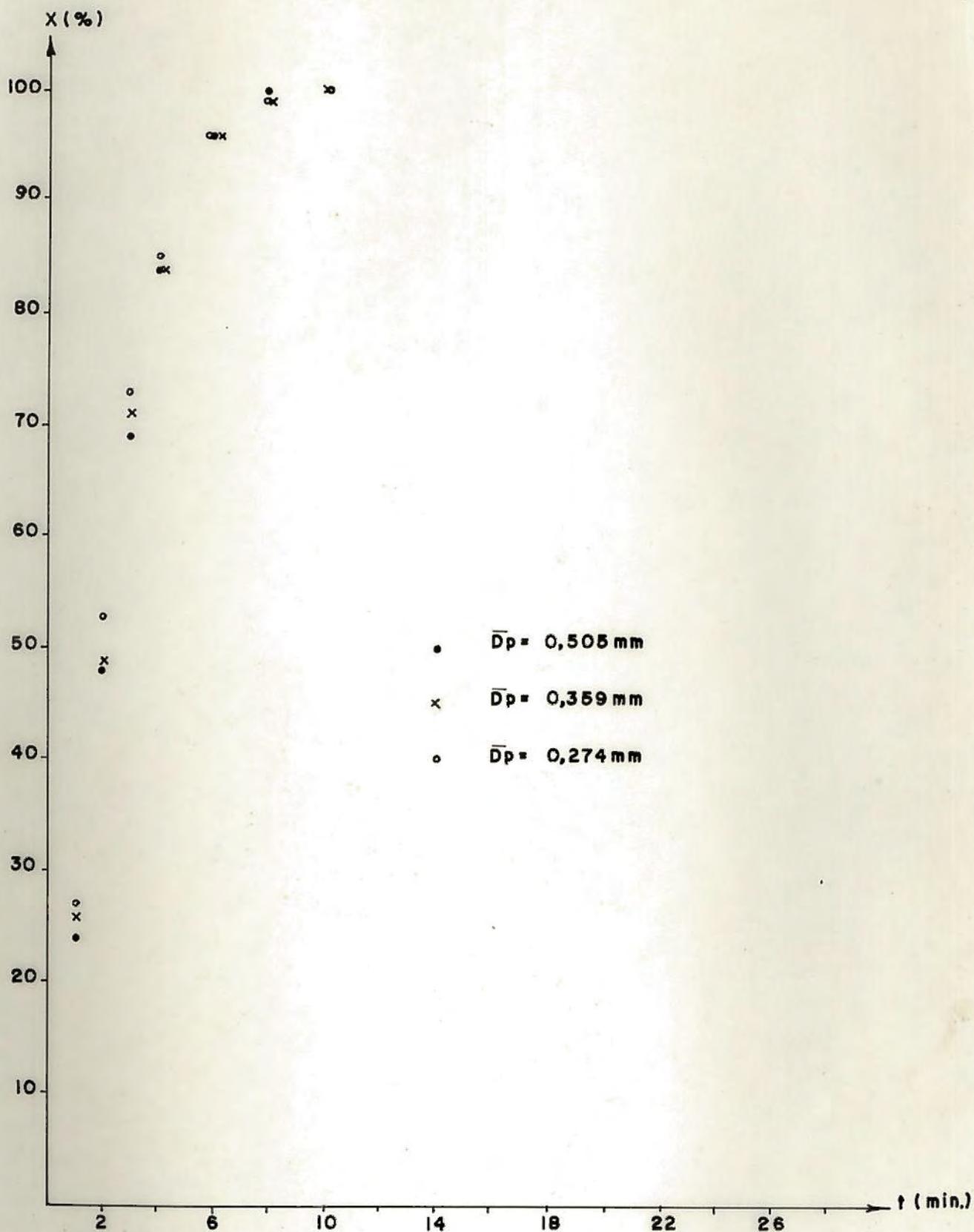


Figura 21. Influência da granulometria na curva conversão x x tempo a 1110°C .

($M_0 = 30 \text{ mg}$, $v_{\text{CO}_2} = 0,46 \text{ cm/s}$, taxa de aquecimento = 50 k/min , cadinho prato, $100\%\text{CO}_2$)

Tempo min	X			MÉDIA	Desvio % em rel. med.		
	T210	T211	T212		T210	T211	T212
1	0,10	0,10	0,09	0,10	0,0	0,0	8,0%
3	0,23	0,25	0,26	0,25	8,0%	0,0	4,0%
8	0,61	0,62	0,64	0,62	1,6%	0,0	3,2%
10	0,73	0,74	0,76	0,74	1,4%	0,0	2,7%
12	0,83	0,82	0,86	0,84	1,2%	2,4%	2,4%
14	0,90	0,89	0,91	0,90	0,0	1,1%	1,1%
16	0,93	0,92	0,95	0,93	0,0	1,1%	2,2%
18	0,97	0,97	0,97	0,96	1,0%	1,0%	1,0%
20	0,99	0,97	0,99	0,98	1,0%	1,0%	1,0%
22	-	0,98	-	0,99	0,0	1,0%	0,0
24	1	0,99	1	1	0,0	1,0%	0,0
26	1	1	1	1	0,0	0,0	0,0

Tabela 18: Desvios percentuais para $T= 1010^{\circ}\text{C}$ e $\bar{D}_p=0,359$ mm
 $(v_{\text{CO}_2} = 0,46$ cm/s, taxa 50K/min, cadinho prato)

Tempo min	X		Média	Desvio	
	T 214	T 215		T204	T215
1	0,09	0,11	0,1	2,1%	2,1%
3	0,24	0,26	0,25	4,0%	4,0%
8	0,65	0,66	0,66	1,5%	0,0
10	0,76	0,76	0,76	0,0	0,0
12	0,85	0,84	0,85	0,0	1,2%
14	0,90	0,90	0,90	0,0	0,0
16	0,94	0,95	0,95	1,1%	0,0
18	0,96	0,96	0,96	0,0	0,0
20	0,98	0,97	0,98	0,0	1,0%
22	0,99	0,99	0,99	0,0	0,0
24	1	1	1	0,0	0,0

Tabela 19: Desvios percentuais para 1010°C e $\bar{D}_p=0,274$
 ($v_{CO_2} = 0,46$ cm/s, taxa=50k/min, cadinho prato)

T _E M _P min O	X			M _E D _I A	Desv.% em rela. a mé dia		
	T216	T218	T221		T216	T218	T221
1	0,26	0,27	0,25	0,26	0,0	3,8%	3,8%
2	0,49	0,47	0,50	0,49	0,0	4,1%	2,0%
3	0,70	0,68	0,73	0,70	0,0	2,8%	4,2%
4	0,83	0,82	0,85	0,83	0,0	1,2%	2,4%
6	0,95	0,94	0,97	0,95	0,0	1,0%	2,1%
8	0,99	0,99	0,99	0,99	0,0	0,0	0,0
10	1	1	1	1	0,0	0,0	0,0

Tabela 20: Desvios percentuais para temperatura de 1110°C e $\bar{D}_p=0,359$ mm.

($v_{CO_2}=0,46$ cm/s e taxa = 50 K/min, cadinho prato)

Tempo Ga- seif. min	X			Média	Desv.% em rel. a med.		
	T219	T220	T217		T219	T220	T217
1	0,28	0,26	0,27	0,27	3,7%	3,7%	0,0
2	0,54	0,53	0,52	0,53	1,9%	0,0	1,9%
3	0,74	0,72	0,74	0,73	1,4%	1,4%	1,4%
4	0,86	0,84	0,85	0,85	1,2%	1,2%	0,0
6	0,97	0,95	0,96	0,96	1,0%	1,0%	0,0
8	0,99	0,99	0,99	0,99	0,0	0,0	0,0
10	1,0	1,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 21: Desvios percentuais para temperatura de 1110°C e $\bar{D}_p=0,274$ mm.

($v_{CO_2}=0,46$ cm/s e taxa=50K/min cadinho prato)

Tempo Gaseif (min)	X			Média	Desvio % em rel. a média		
	0,505	0,359	0,274		0,505	0,359	0,274
1	0,09	0,10	0,10	0,10	10%	0,0	0,0
3	0,24	0,25	0,25	0,25	4%	0,0	0,0
8	0,61	0,62	0,66	0,63	3,2%	1,6%	4,8%
10	0,74	0,74	0,76	0,75	1,3%	1,3%	1,3%
12	0,83	0,84	0,85	0,84	1,2%	0,0	1,2%
14	0,91	0,90	0,90	0,90	1,1%	0,0	0,0
16	0,94	0,93	0,95	0,94	0,0	1,1%	1,1%
18	-	0,96	0,96	0,96	-	0,0	0,0
20	0,99	0,98	0,98	0,98	1,0%	0,0	0,0
22	-	0,99	0,99	0,99	-	0,0	0,0
24	1,00	1,00	1,00	1,00	0,0	0,0	0,0

Tabela 22: Desvio percentual comparativo para testes a 1010°C e diferentes diâmetros médios de partícula.

Tempo (min)	X			Média	Desvio % rel.méd.		
	0,505	0,359	0,274		0,505	0,359	0,274
1	0,24	0,26	0,27	0,26	7,7	0,0	3,8
2	0,48	0,49	0,53	0,50	4,0	2,0	6,0
3	0,69	0,70	0,73	0,71	2,8	1,4	2,8
4	0,84	0,83	0,85	0,84	0,0	1,2	1,2
6	0,96	0,95	0,96	0,96	0,0	1,0	0,0
8	1,0	0,99	0,99	0,99	1,0	0,0	0,0
10	-	1,0	1,0	1,0	-	0,0	0,0

Tabela 23: Desvio percentual comparativo para os testes a 1110°C e diferentes diâmetros médios de partículas.

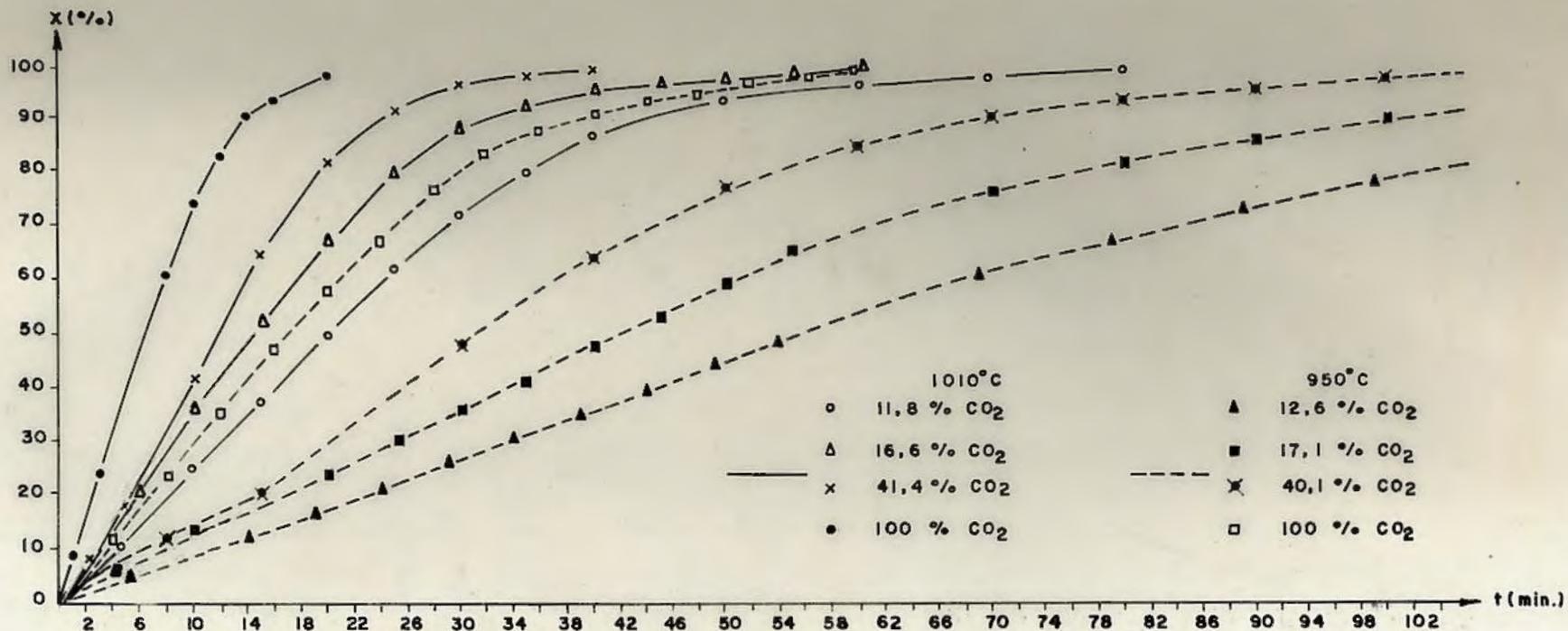


Figura 22. Influência da pressão parcial de CO₂ na curva conversão x tempo.
 (M_o = 30 mg, v_{CO₂} = 0,46 cm/s, taxa de aquecimento = 50 k/min,
 100%CO₂, cadinho prato, $\overline{D_p}$ = 0,505 mm)

Temperatura	%CO ₂	Tempo teste	1	4	10	15	20	25	30	35	40	50	70	80
1010°C	41,4	229	0,09	0,14	0,42	0,65	0,82	0,92	0,97	0,99	1,00	-	-	-
	40,9	237	0,03	0,12	0,40	0,62	0,80	0,90	0,96	0,98	1,00	-	-	-
	11,5	238	0,02	0,08	0,25	0,37	0,50	0,63	0,73	0,80	0,86	0,93	0,99	1
	11,8	227	0,06	0,10	0,25	0,37	0,50	0,62	0,72	0,80	0,87	0,94	0,99	1
	16,6	244	0,09	0,14	0,36	0,53	0,67	0,80	0,89	0,93	0,96	0,98	1	-
	14,3	245	0,08	0,13	0,34	0,48	0,62	0,74	0,84	0,90	0,94	0,98	1	-

Tabela 24. Conversões para diferentes proporções CO₂ N₂ na temperatura de 1010°C ($v_{mist} = 0,46$ cm/s, taxa de aquecimento = 50 K/min, cadinho prato e $\bar{D}_p = 0,505$ mm).

Tempe- ratura	Tempo		5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140
	%CO ₂	Teste																
950°C	41,6	234	0,05	0,11	0,20	0,30	0,48	0,64	0,77	0,85	0,91	0,94	0,96	0,98	0,99	0,99	1	-
	40,1	235	0,04	0,10	0,19	0,29	0,47	0,63	0,74	0,82	0,88	0,93	0,96	0,97	0,98	0,99	1	-
	12,6	t-1 239	0,06	0,09	0,12	0,16	0,26	0,34	0,44	0,53	0,61	0,67	0,73	0,78	0,83	0,85	0,88	0,90
	17,1	247	0,10	0,14	0,19	0,24	0,36	0,48	0,59	0,69	0,76	0,82	0,86	0,90	0,92	0,94	0,96	0,97

Tabela 25. Conversões para diferentes proporções CO₂ : N₂ na temperatura de 950°C ($v_{mist} = 0,46$ cm/s, taxa de aquecimento = 50 K/min, cadinho prato e $\overline{D_p} = 0,505$ mm).

6. ANÁLISE DOS RESULTADOS

6. Análise dos Resultados

Encontra-se na literatura o uso de dois modelos ideais para interpretação de dados cinéticos de reações gás-sólido, a saber:

- i) Modelo do núcleo não reagido.
- ii) Modelo da reação contínua ou da reação progressiva.

A seguir, verifica-se o ajuste dos resultados experimentais a estes modelos e analisa-se, também, os resultados obtidos com a variação da faixa granulométrica.

6.1. Ajuste pelo Modelo do Núcleo não Reagido

A reação de Boudouard é descrita na literatura como uma reação reversível. Nas condições deste trabalho ocorre a retirada ininterrupta do produto CO, estando o equilíbrio químico totalmente deslocado no sentido da formação deste gás, podendo a reação ser vista como irreversível. Com o teor aproximado de cinzas das amostras em 37%, torna-se razoável supor que o tamanho das partículas permaneça constante durante a reação. Assim sendo, tal como descrito por Levenpiel⁽⁴⁵⁾, uma das seguintes etapas pode ser aquela que controla o processo (etapa mais lenta):

- i) Difusão do reagente gasoso através da camada gasosa que envolve a partícula até a superfície do sólido.
- ii) Penetração e difusão do reagente gasoso através da camada de cinzas até a superfície do núcleo que não reagiu.
- iii) Reação na superfície do núcleo.

Nas temperaturas mais elevadas as etapas que envolvem difusão do reagente gasoso (i e ii) são mais significativas, porque a difusão gasosa é afetada pela temperatura proporcionalmente a T^m , com "m" variando de 1,5 a 2,0, en

quanto que a velocidade da reação química varia exponencialmente com a temperatura. Portanto, haverá uma temperatura a partir da qual a etapa difusiva se tornará mais lenta que a reação química, controlando o processo.

Quando a resistência devida a etapa (i) controla o processo ou tem participação significativa na resistência global, a velocidade da reação é afetada pela velocidade do gás reagente, principalmente nas temperaturas mais altas. Como foi descrito na seção 4.8, os experimentos foram realizados de maneira que não houvesse tal influência. Além disso, pode-se verificar através da figura 19 (seção 5) que os resultados não se ajustam a equação válida para esta situação:

$$X = \frac{t}{\tau} \quad [6.1]$$

que é uma equação de reta, onde:

t - tempo de reação;

τ - tempo necessário para reação completa de uma partícula;

X - conversão.

Para o caso em que a difusão do reagente gasoso na camada de cinzas controla o processo (ii), vale a equação 6.2, que pode ser tratada como uma reta:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = Y \quad [6.2]$$

A tentativa de ajustar os dados a esta expressão foi frustrada, mesmo para a temperatura mais elevada onde este efeito teria maior significado. Veja figura 23.

Existe um forte indício de que o controle do processo é exercido pela reação química: a alta sensibilidade a temperatura (47). Para este caso o ajuste deve ser feito pela equação:

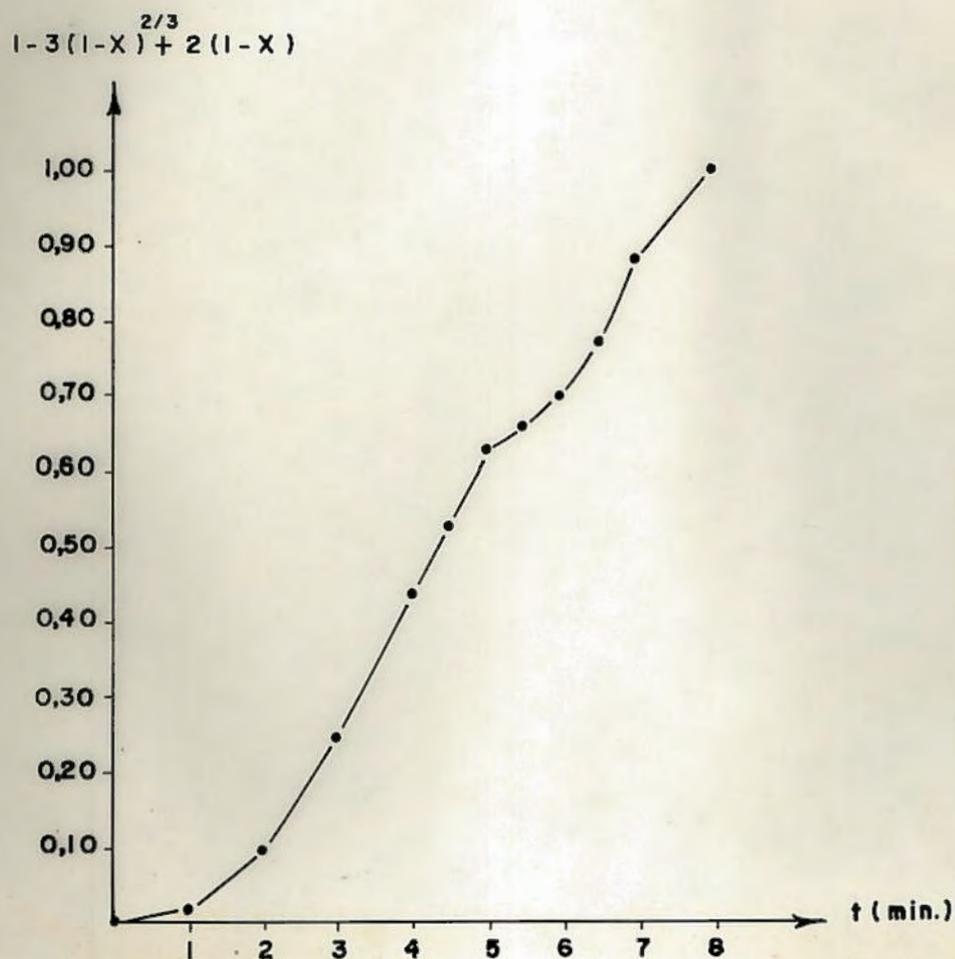


Figura 23. Verificação do ajuste dos resultados pelo modelo do núcleo não reagido quando a difusão do reagente na camada de cinzas controla o processo. (1110°C, $M_0 = 30$ mg, $v_{CO_2} = 0,46$ cm/s, taxa de aquecimento = 50 k/min, cadinho prato, $\bar{D}_p = 0,505$ mm, 100%CO₂)

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad [6.3]$$

Como pode ser visto nas figuras 24 e 25 o ajuste foi possível para todas as temperaturas e, também, para todas as percentagens de reagente*. As retas destas figuras foram obtidas por regressão linear e a inclinação das retas é igual a $1/\tau$. As correlações, inclinações e os termos independentes destas retas estão indicadas nas próprias figuras.

A obtenção dos valores de conversão x tempo a partir do gráfico fornecido pelo registrador contínuo acoplado a termobalança, apresenta dois pontos importantes que são:

- i) A determinação do instante exato em que se iniciou a etapa de gaseificação (tempo zero).
- ii) A determinação do momento exato em que se encerra a etapa de gaseificação.

O primeiro ponto é responsável pelo fato das retas não saírem exatamente da origem dos eixos coordenados. O segundo ponto se torna crítico para as temperaturas mais baixas, como descrito na secção 5.1.

O maior desajuste dos pontos a partir de 70% de conversão pode ser atribuído a um crescimento da influência de outra etapa, que não a cinética, no controle do processo.

Wen⁽⁴⁷⁾ após um tratamento matemático do modelo do núcleo não reagido, sugeriu o uso de um gráfico $\log [1 - (1 - X)^{1/3}] \times \log t$. Se a inclinação da linha obtida for unitária, o controle é químico e uma inclinação igual a 2 indica que a etapa de difusão através da camada de cinzas controla o processo. Tal foi feito, e as retas obtidas para as diferentes temperaturas estão na figura 26. Observa-se que, exceto para 985°C, as inclinações das retas estão entre 1,12 e 1,14. A inclinação de 1,03 para 985°C, não pode ser explicada.

Johnson⁽³³⁾ propôs as seguintes expressões para o modelo do núcleo não reagido quando a reação química con-

*Deve-se observar que o termo $1 - (1 - X)^{1/3}$ da equação 6.3 possui alta sensibilidade a conversão para conversões muito elevadas e portanto, o maior desajuste dos resultados experimentais para estas conversões não deve ser interpretado como inadequação ao modelo teórico.

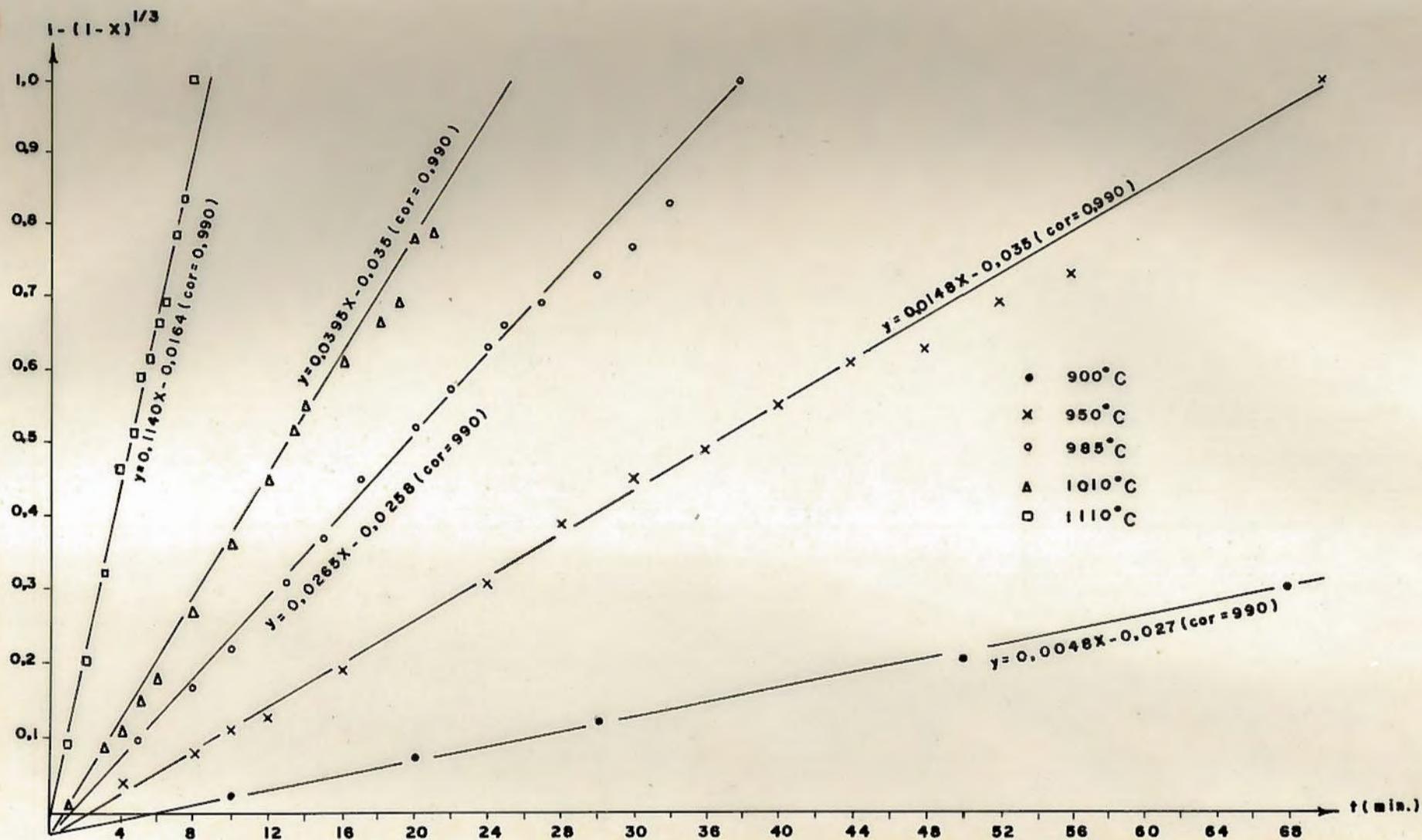


Figura 24. Ajuste dos resultados de influência da temperatura ao modelo do núcleo não reagido quando a reação química controla o processo.
 ($M_0 = 30 \text{ mg}$, $\bar{D}_p = 0,505 \text{ mm}$, $v_{CO_2} = 0,46 \text{ cm/s}$, taxa de aquecimento 50 K/min , $100\% \text{ CO}_2$, cadinho prato).

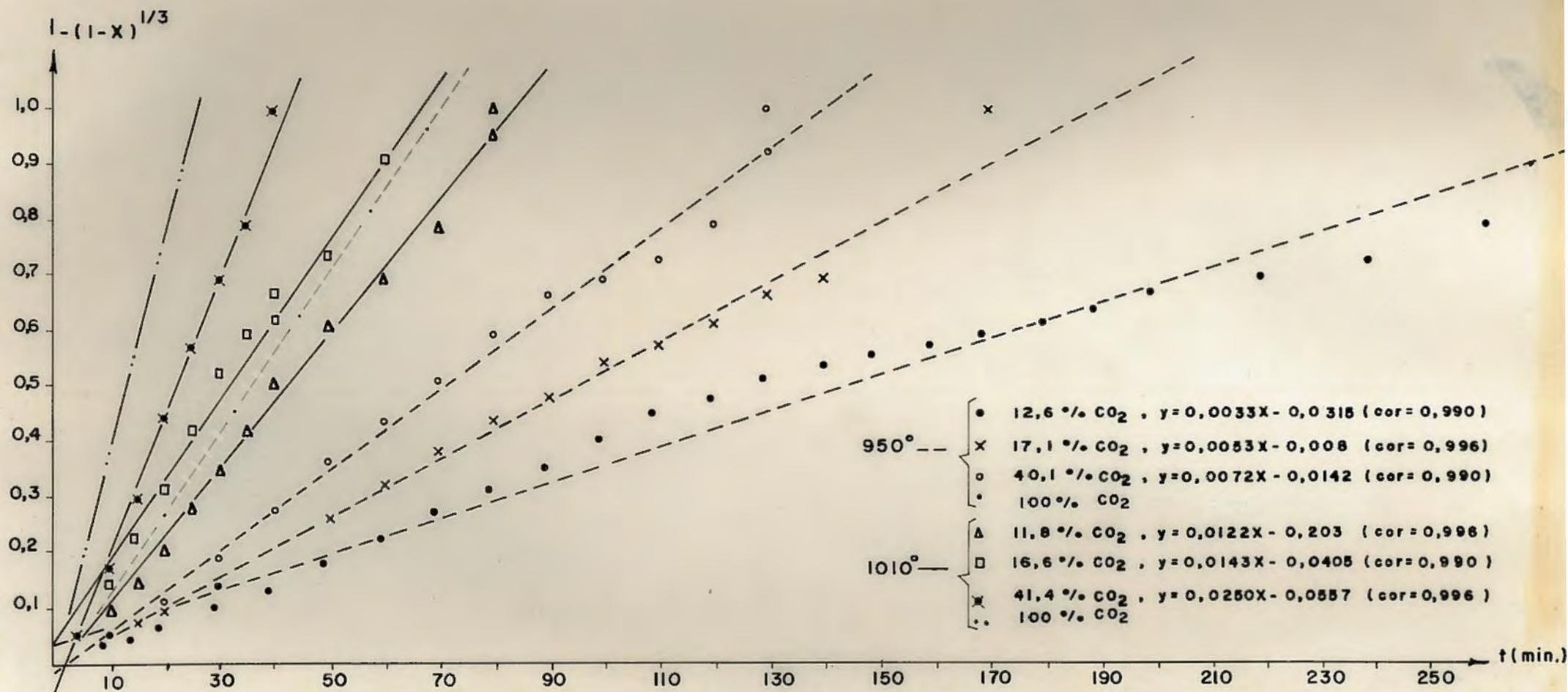


Figura 25. Ajuste dos resultados de influência da pressão parcial CO₂ ao modelo do núcleo não reagido quando a reação química controla o processo (M₀ = 30 mg, v_{CO₂} = 0,46 cm/s taxa de aquecimento = 50 K/min, D_p = 0,505 mm, cadinho prato)

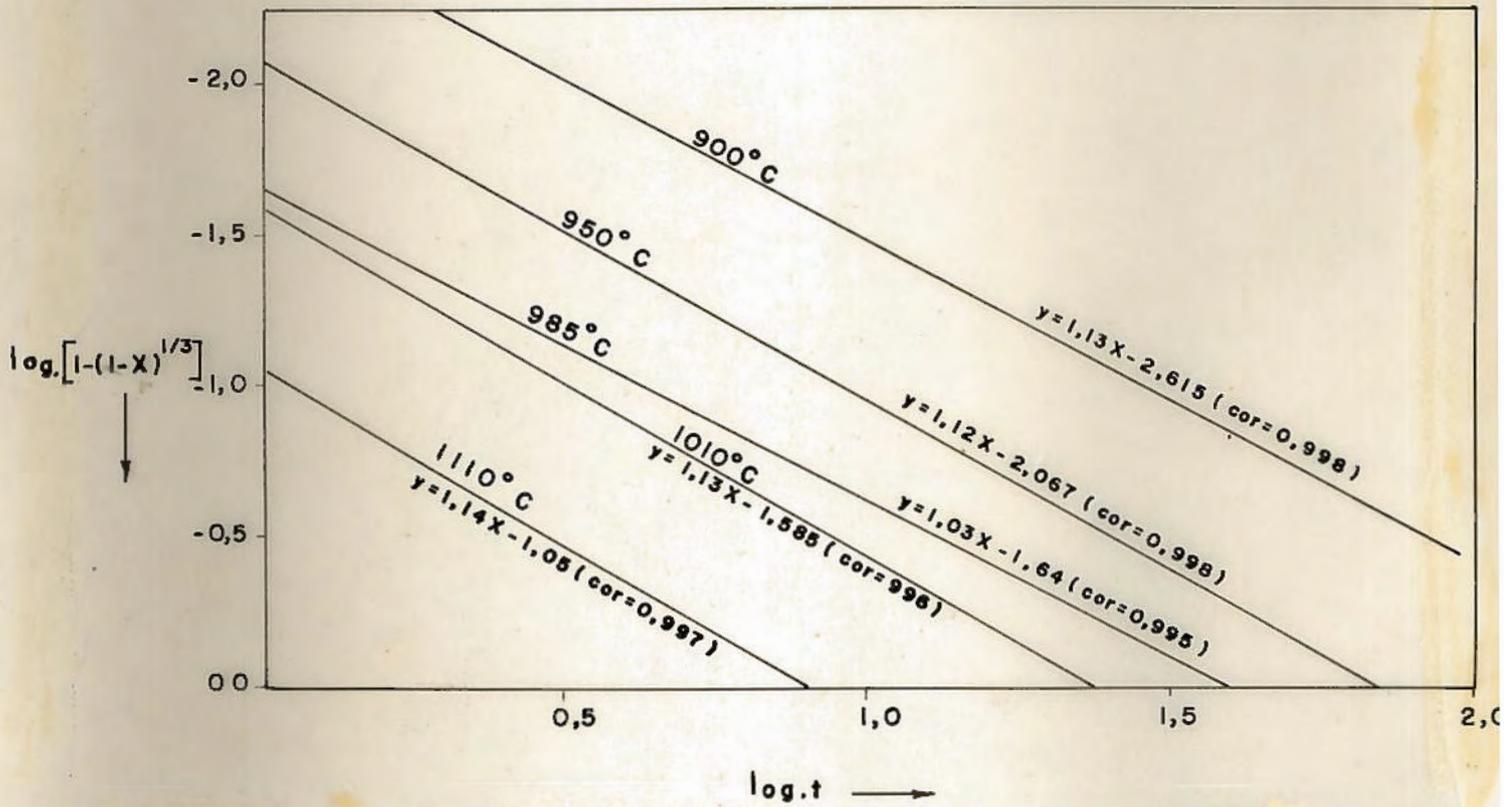


Figura 26. Retas obtidas quando se lança em gráfico $\log 1-(1-x)^{1/3}$ x $\log t$

trola o processo:

$$\tau = \frac{R_o C_{S_o}}{r} \quad \text{e} \quad C_{S_o} = \frac{c_f \rho}{12} \quad [6.4] \text{ e } [6.5]$$

onde:

R_o - raio médio da partícula (cm)

r - taxa de reação química (mol C/min.cm²)

C_{S_o} - concentração inicial de carbono (mol de C/cm³)

α - fração mássica de carbono no carbono fixo

c_f - fração em peso de carbono fixo no carvão

ρ - massa específica da amostra (g/cm³)

$$\text{Portanto,} \quad r = \frac{R_o \alpha c_f \rho}{12 \tau} \quad [6.6]$$

Supondo-se que r obedeça uma equação simples do tipo

$$r = K p^n \quad [6.7]$$

onde K é a velocidade específica da reação, n a ordem e p a pressão parcial de CO_2 . A constante de reação é igual a taxa para os casos em que o reagente é puro ($p = 1$). Para os casos em que o reagente foi misturado com gás inerte, lançando-se em gráfico $\ln r \times \ln p$ obtém-se a ordem da reação. Estes cálculos podem ser vistos na tabela 26 e nas figuras 27 e 28, onde os valores usados foram os seguintes:

τ - valores calculados nas figuras 24 e 25

R_o - para a faixa (-0,59 + 0,42)mm, $R_o = 0,505$ mm

ρ - obtido pelo método do picnômetro nos laboratórios da UFRGS, $\rho = 1,61$ g/cm³

α - seguindo-se o exemplo de Castellan⁽³⁹⁾, admitiu-se $\alpha = 1$

Encontraram-se 0,49 para a ordem da reação a 950°C

TEMP. (°C)	ATM. (%CO ₂)	τ (médio) (min)	TESTES ENVOLVIDOS	CARBONO GASEIF. (mg)	$\frac{C_f}{m}$ $\frac{\text{Carv. gaseif.}}{\text{m. inicial carv.}}$	r (médio) $\frac{\text{mol C}}{\text{min cm}^2}$	$\ln r$	p (atm)	$\ln p$	$\frac{K}{\text{cm}^2 \cdot \text{min} \cdot \text{atm}^n}$
1110	100	8,8	161 163 165	10,18 10,08 10,68	0,339 0,336 0,356	$1,323 \cdot 10^{-4}$	-8,93	1,0	0,0	$1,32 \times 10^{-4}$
1010	100	25,3	200	11,30	0,376	$4,983 \cdot 10^{-5}$	-9,91	1,0	0,0	$4,7 \cdot 10^{-5}$
			201	10,80	0,360					
			202	11,40	0,380					
	41,4	40,0	229	10,20	0,340	$2,879 \cdot 10^{-5}$	-10,45	0,414	-0,882	
	40,9	41,0	237	10,35	0,345	$2,849 \cdot 10^{-5}$	-10,47	0,409	-0,894	
	16,6	69,9	244	11,30	0,376	$1,825 \cdot 10^{-5}$	-10,91	0,166	-1,796	
	14,3	71,9	245	11,60	0,386	$1,822 \cdot 10^{-5}$	-10,91	0,143	-1,945	
	11,8	82,0	227	11,12	0,370	$1,531 \cdot 10^{-5}$	-11,09	0,118	-2,137	
11,5	83,0	238	11,82	0,394	$1,608 \cdot 10^{-5}$	-11,04	0,115	-2,163		
985	100	37,8	206	10,80	0,360	$3,415 \cdot 10^{-5}$	-10,28	1,0	0,0	$3,42 \cdot 10^{-5}$
			207	11,70	0,390					
			208	11,80	0,393					
950	100	67,5	203	10,43	0,347	$1,778 \cdot 10^{-5}$	-10,94	1,0	0,0	$1,60 \cdot 10^{-5}$
			204	10,83	0,361					
	41,6	128,6	234	11,25	0,375	$9,878 \cdot 10^{-6}$	-11,53	0,416	-0,877	
	40,1	138,3	235	11,20	0,373	$9,144 \cdot 10^{-6}$	-11,60	0,401	-0,914	
	17,1	188,1	247	11,57	0,385	$6,946 \cdot 10^{-6}$	-11,88	0,171	-1,766	
	13,4	177,9	246	11,87	0,395	$7,535 \cdot 10^{-6}$	-11,79	0,134	-2,010	
	12,6	303,2	239	10,55	0,351	$3,929 \cdot 10^{-6}$	-12,45	0,126	-2,07	
	10,0	206,7	242	11,20	0,373	$6,118 \cdot 10^{-6}$	-12,00	0,100	-2,03	
900	100	209,8	209	10,80	0,360	$5,683 \cdot 10^{-6}$	-12,08	1,0	0,0	$5,68 \cdot 10^{-5}$
			243	10,32	0,344					

Tabela 26: Cálculos necessários para o ajuste dos dados pelo modelo do núcleo não reagido (controle cinético) a equação de Arrhenius.

ln K	1/T (OK)	n
-8,93	$7,23 \times 10^{-4}$	-
-9,96	$7,79 \times 10^{-4}$	0,516
-10,29	$7,948 \times 10^{-4}$	-
-11,04	$8,1754 \cdot 10^{-4}$	0,49
-12,08	$8,5238 \cdot 10^{-4}$	-

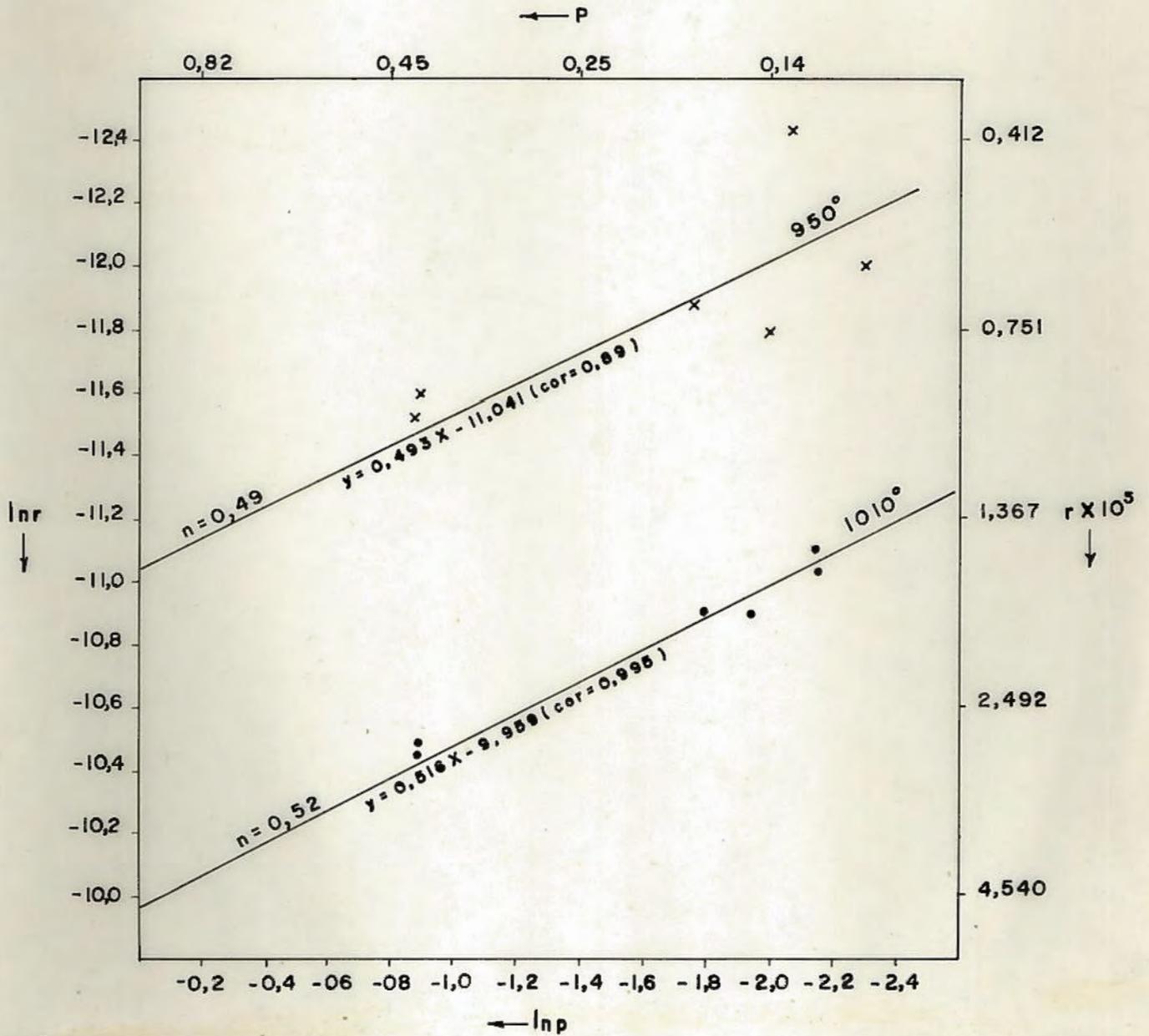


Figura 27. Cálculo da ordem da reação através dos resultados do modelo do núcleo não reagido (controle cinético).

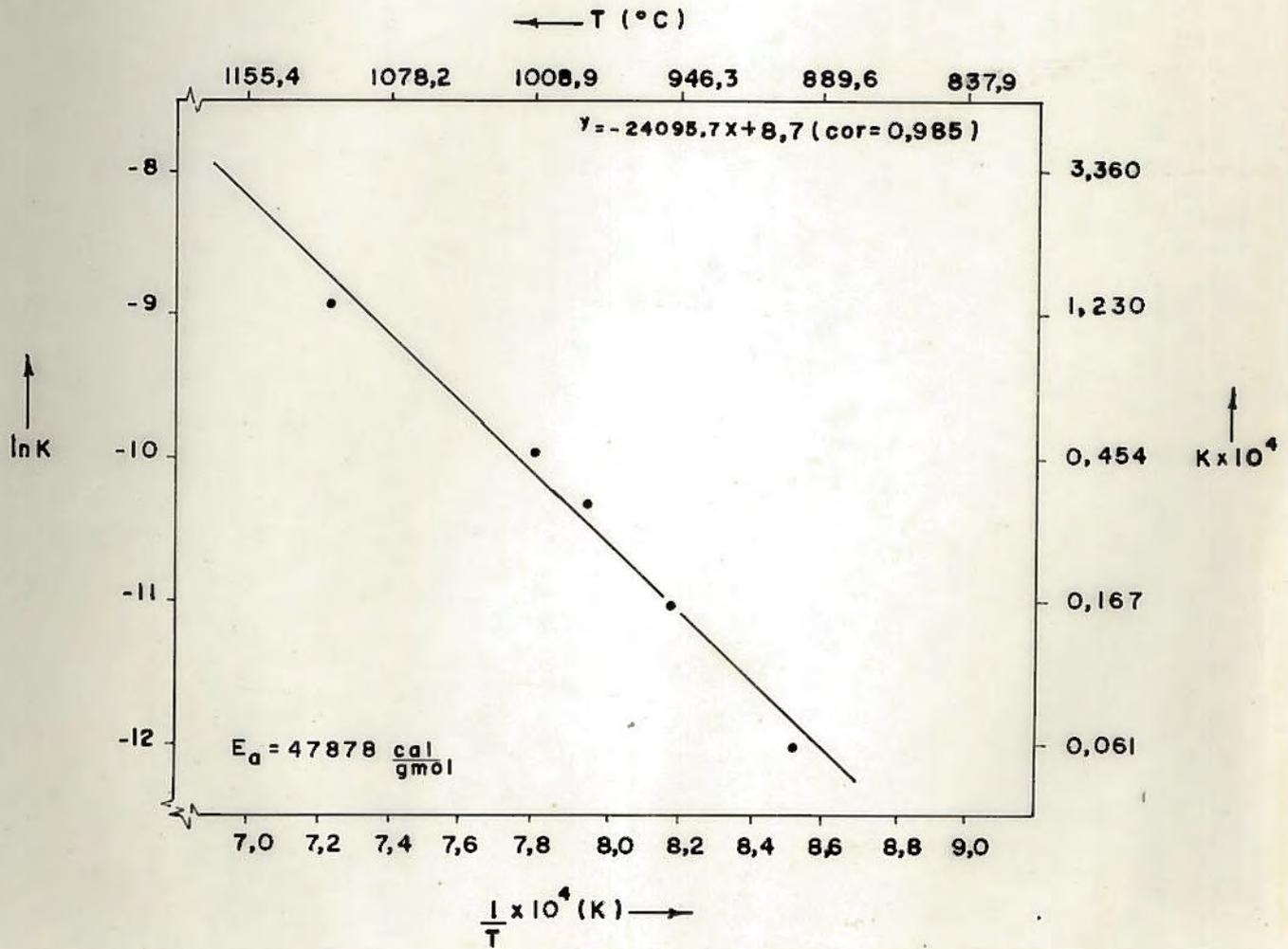


Figura 28. Ajuste dos resultados do modelo do núcleo não reagido (controle cinético) a equação de Arrhenius.

e 0,52 para a reação a 1010°C. Os valores de K ajustaram-se bem a equação de Arrhenius (a correlação da reta $\ln K \times 1/T$ é 0,985). Obteve-se uma energia de ativação de 47.878 cal/gmol e um fator de frequência de $5,94 \times 10^3$ gmol/(min. $\text{cm}^2 \cdot \text{atm}^n$).

6.2. Ajuste pelo Modelo da Reação Contínua

Kunni e Levenspiel⁽⁴⁸⁾ apresentam este modelo para o caso em que a difusão do reagente gasoso é muito rápida quando comparada com a velocidade da reação química, sendo o sólido consumido de maneira aproximadamente uniforme em toda sua extensão. Nestas condições vale a expressão:

$$- \ln (1 - X) = R.t \quad [6.8]$$

onde R é a taxa da reação por unidade de massa do sólido (g de C reagindo/min.g de C restante). Lançando-se em gráfico $-\ln(1 - X) \times t$, deve-se obter uma reta cuja inclinação seja R. Tal ajuste pode ser visto nas figuras 29 e 30 (o ajuste dos pontos foi feito por regressão linear). A tabela 27 e a figura 31 foram contruídas tendo como base a figura 30 e a seguinte expressão para a taxa:

$$R = K p^n \quad [6.9]$$

onde:

K - velocidade específica da reação (g de C reagindo/min. g C restante. atm^n)

p - pressão parcial do gás reagente (atm)

n - ordem da reação.

Na figura 32 testa-se a validade da equação de Arrhenius para os resultados do modelo da reação contínua (valores da tabela 27). Encontraram-se 0,49 para a ordem da reação a 1010°C e 0,54 para a reação a 950°C. Os valores

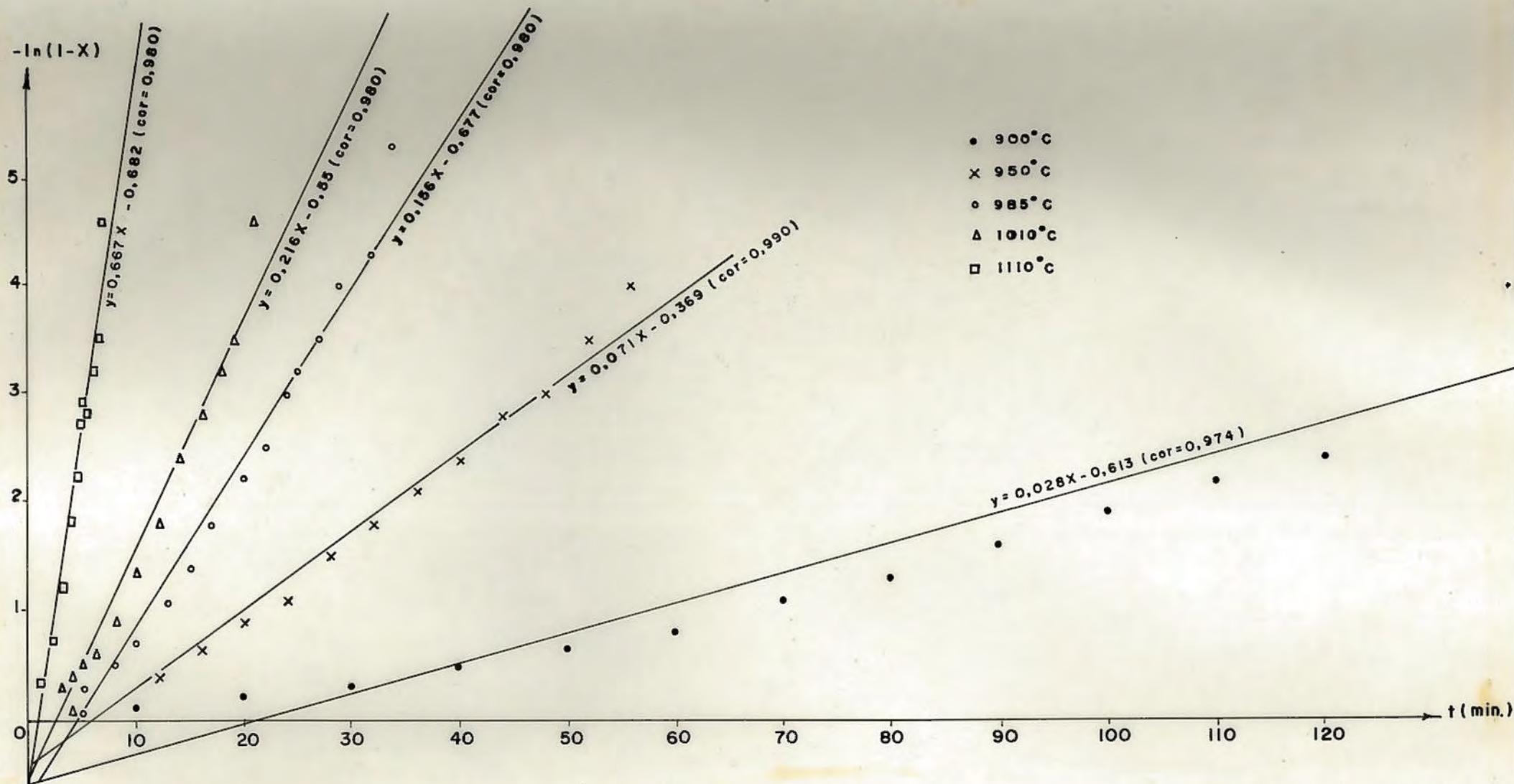


Figura 29. Ajuste dos resultados de influência da temperatura ao modelo da reação contínua
 ($M_o = 30$ mg, $\overline{D_p} = 0,505$ mm, $v_{CO_2} = 0,46$ cm/s, taxa de aquecimento = 50 k/min,
 100%CO₂, cadinho prato)

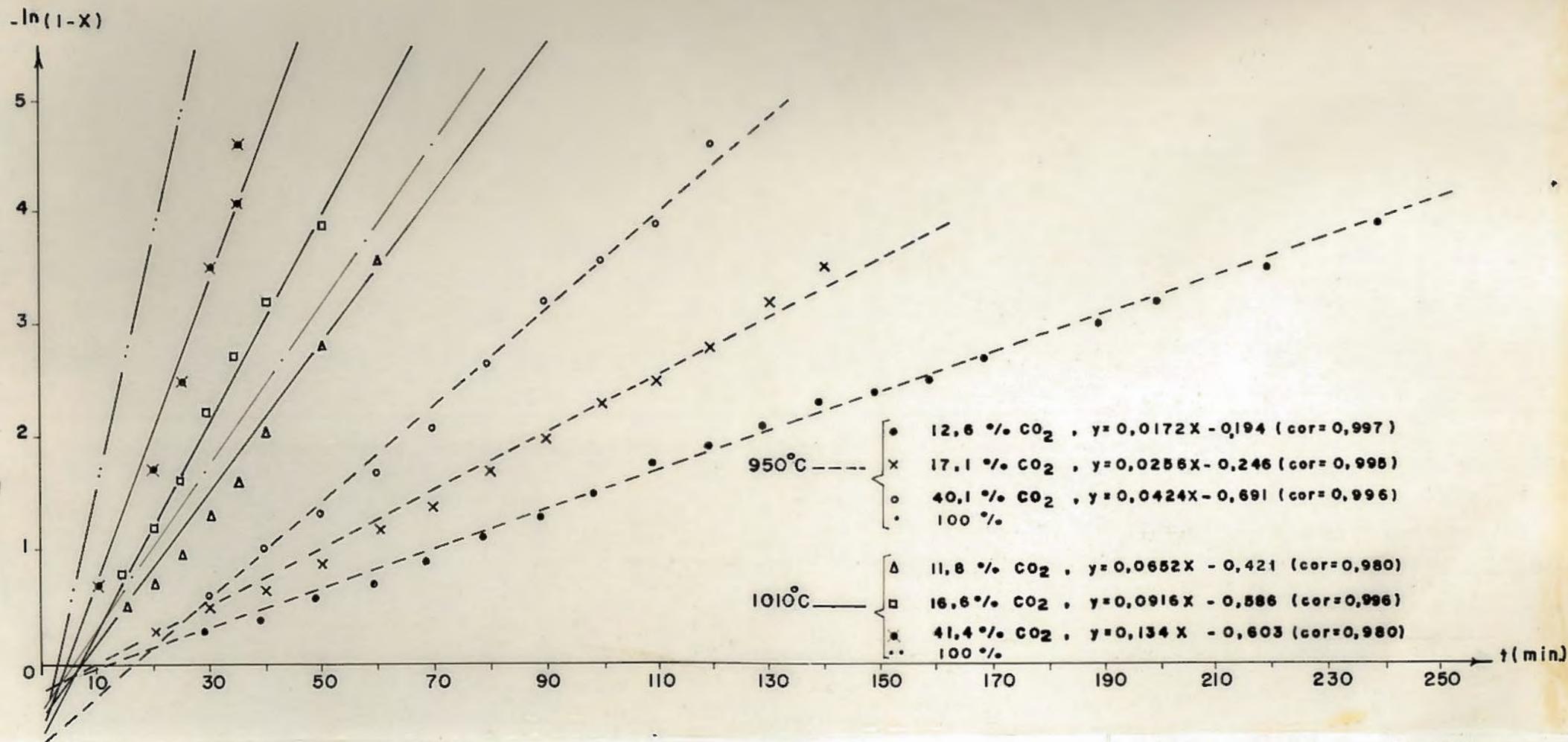


Figura 30. Ajuste dos resultados de influência da pressão parcial ao modelo da reação contínua. ($m_0=30$ mg, $v_{CO_2} = 0,46$ cm/s, taxa de aquecimento = 50 K/min, $D_p=0,505$ mm, cadinho prato).

Temperatura(°C)	Atmosfera(%CO ₂)	R	ln R	ln p	K	n	1 K	1/T (°K) ⁻⁴
1110	100,0	0,667	-0,40	0,0	0,667	-	-0,40	7,23x10 ⁻⁴
1010	100,0	0,216	-1,53	0,0	0,201	0,492	-1,60	7,79x10 ⁻⁴
	41,4	0,134	-2,01	-0,882				
	40,9	0,10	-2,22	-0,894				
	16,6	0,09	-2,39	-1,796				
	11,8	0,065	-2,73	-2,137				
	11,5	0,07	-2,61	-2,163				
985	100,0	0,156	-1,86	0,0	0,156	-	-1,86	7,95x10 ⁻⁴
950	100,0	0,071	-2,64	0,0	0,069	0,536	-2,67	8,18x10 ⁻⁴
	41,6	0,04	-3,16	-0,877				
	40,1	0,042	-3,16	-0,914				
	17,1	0,02	-3,67	-1,766				
	13,4	0,029	-3,54	-2,010				
	12,6	0,017	-4,06	-2,072				
	10,0	0,02	-3,78	-2,303				
900	100,0	0,0283	-3,57	0,0	0,028	-	-3,57	8,52x10 ⁻⁴

Tabela 27: Cálculos necessários para o ajuste dos dados ao modelo da reação contínua e a equação de Arrhenius.

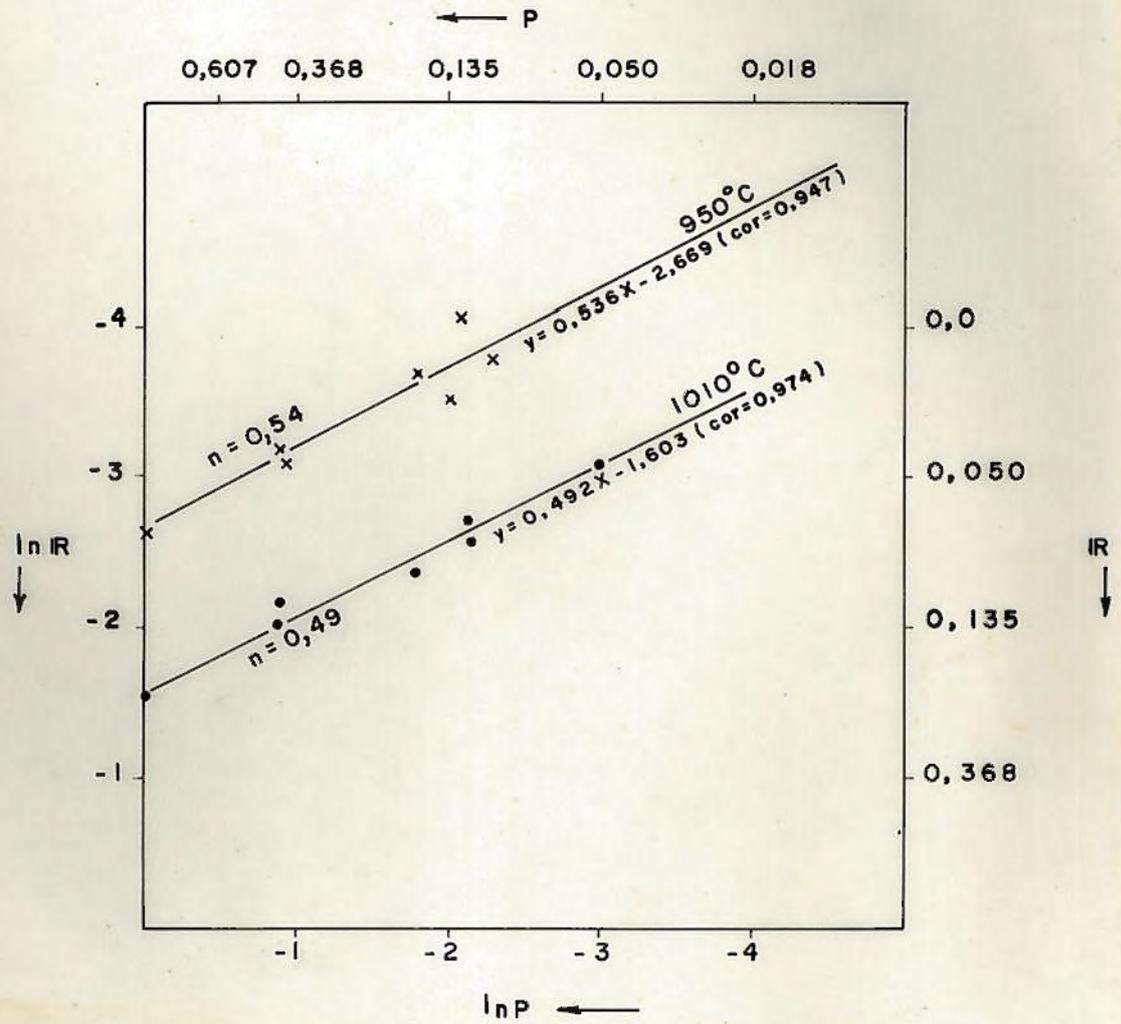


Figura 31. Cálculo da ordem da reação através dos resultados do modelo da reação contínua.

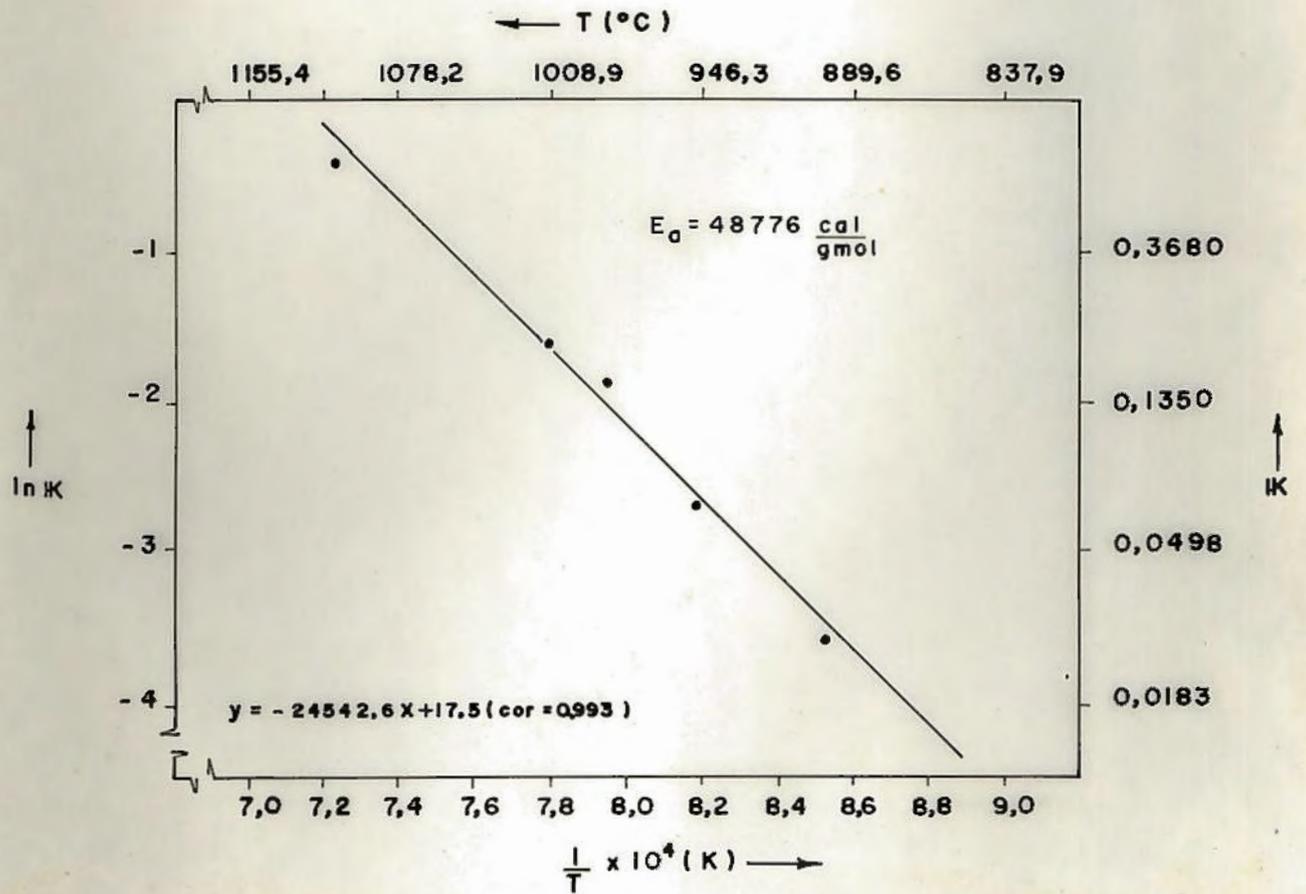


Figura 32. Ajuste dos resultados do modelo da reação contínua a equação de Arrhenius.

de K ajustaram-se bem a equação de Arrhenius (a correlação para a reta é de 0,993). Obteve-se uma energia de ativação de 48.766 cal/gmol e um fator de frequência de $3,91 \times 10^7$ gC reagindo/(min.gC restante.atmⁿ).

6.3. Influência da Granulometria

Tal como foi descrito na secção 5.1 deste trabalho, observou-se um leve aumento na velocidade da reação com o decréscimo do diâmetro médio da partícula. No entanto, a análise das tabelas 22 e 23 (secção 5) permite concluir que este aumento não é significativo, pois o desvio percentual obtido quando se compara os resultados das três diferentes granulometrias entre si (intervalo de 0,4 a 2,4% para 1010°C e 0,8 a 2,6% para 1010°C); é menor que o erro experimental apontado na secção 4.1.a.

Os resultados apresentados nas figuras 20 e 21 (secção 5) ajustaram-se tanto ao modelo do núcleo não reagido como ao modelo da reação contínua, como se pode ver nas figuras 33 e 34. Note-se que os coeficientes de correlação linear para os dois modelos estão entre 0,980 e 0,998.

6.4. Comparação dos Resultados com os Dados da Bibliografia

a) Influência do cadinho

Dutta et al⁽³¹⁾ (trabalhando com CO₂) testaram 3 formatos diferentes de cadinho em uma termobalança, não encontrando influência significativa da forma do cadinho na velocidade de reação. Saffer⁽⁴⁹⁾ (trabalhando com vapor d'água) testou dois cadinhos cilíndricos em uma termobalança, um perfurado e outro compacto. Seus resultados são

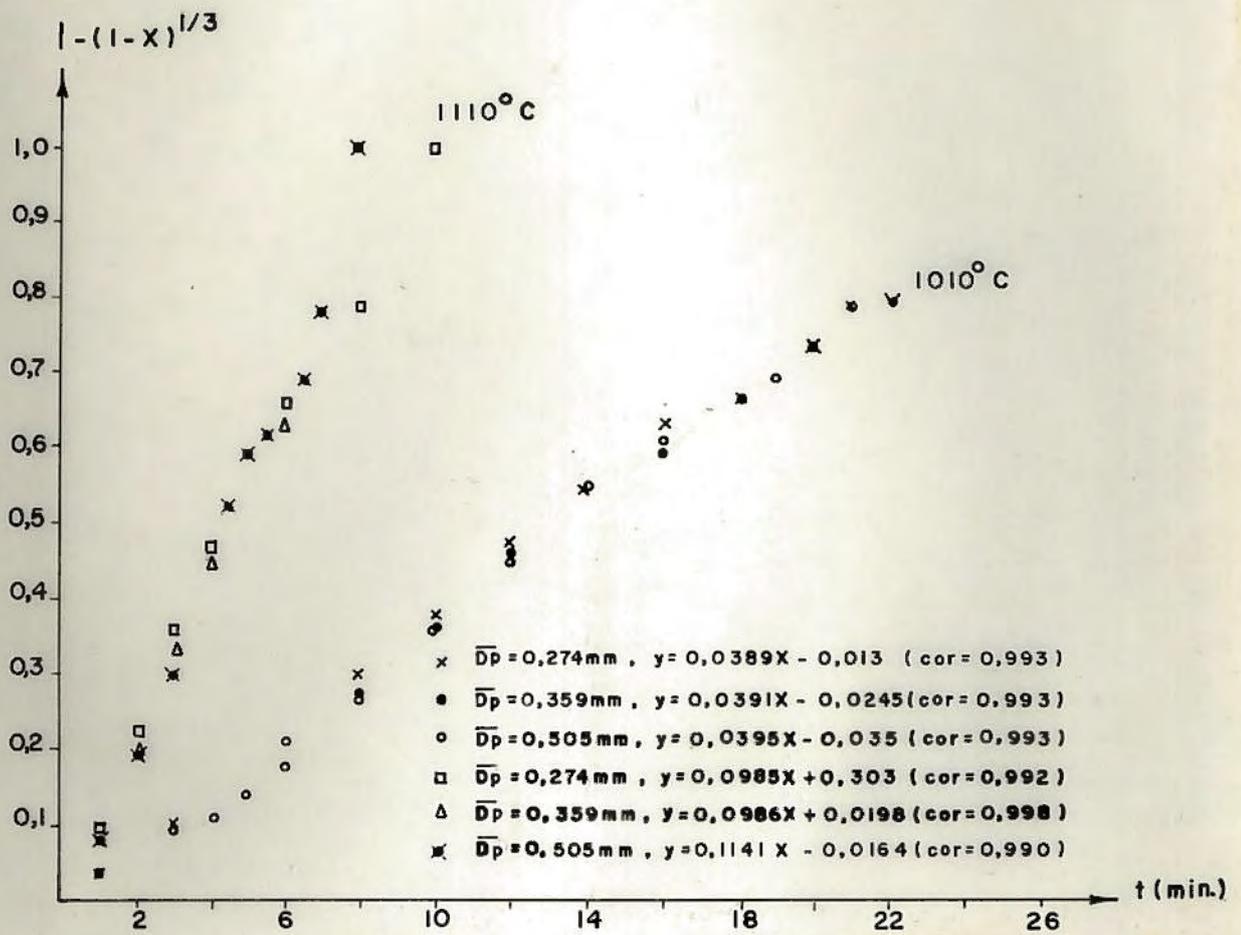


Figura 33. Ajuste dos resultados de influência da granulometria ao modelo do núcleo não reagido. ($M_0=30\text{mg}$, $v_{\text{CO}_2}=0,46\text{ cm/s}$, taxa de aquecimento = 50 k/min , cadinho prato, $100\%\text{CO}_2$)

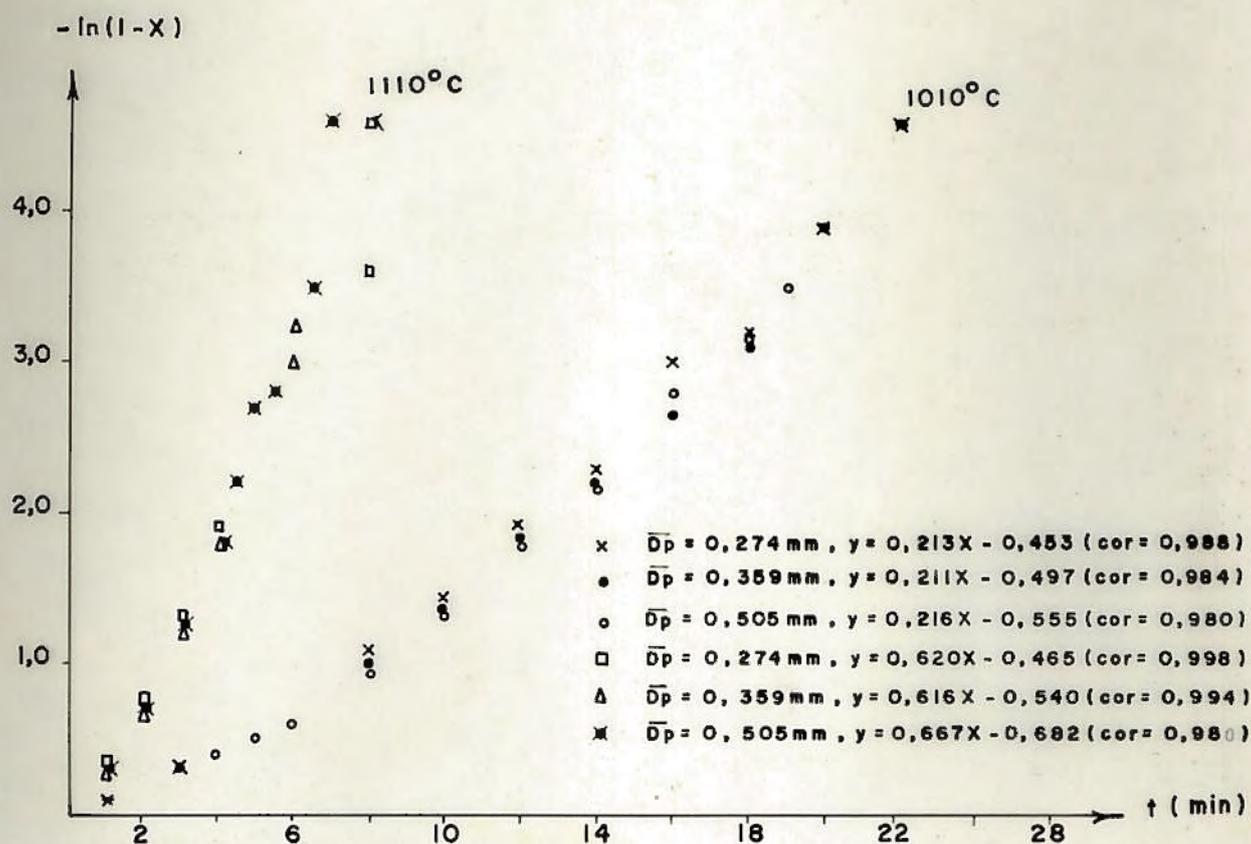


Figura 34. Ajuste dos resultados de influência da granulometria ao modelo da reação contínua.

($M_0 = 30 \text{ mg}$, $v_{\text{CO}_2} = 0,46 \text{ cm/s}$, taxa de aquecimento = 50 k/min, cadinho prato, 100% CO_2)

opostos aos de Dutta⁽³¹⁾. Como descrito na secção 4.5, no presente trabalho constatou-se a influência do cadino na velocidade de reação.

b) Influência da massa

Tal como ocorreu neste trabalho (veja secção 4.7), Souza⁴¹ (para CO₂), Saffer⁴⁹ e Castellan³⁹ (para vapor), encontraram uma quantidade limite de massa, a partir da qual os efeitos difusivos no meio poroso (interpartícula) passam a interferir nos resultados. Dutta et al⁽³¹⁾ não verificaram esta influência.

c) Influência da velocidade dos gases na câmara de reação:

Neste caso, verifica-se opinião unânime na literatura (Castellan³⁹, Souza⁴¹, Dutta³¹, Saffer⁽⁴⁹⁾), existe uma velocidade mínima para o gás reagente, abaixo da qual a difusão do reagente gasoso no filme gasoso estagnado em torno da partícula passa a ter participação significativa na resistência global. O mesmo foi descrito na secção 4.8 deste trabalho.

d) Influência da granulometria

Neste trabalho, para diâmetros médios de partículas de 0,505, 0,359 e 0,274 mm não se observou influência significativa da granulometria na taxa de reação. Este resultado está em acordo com os de Dutta et al⁽³¹⁾ (diâmetros médios de 0,630, 0,335, 0,199 e 0,149 mm).

Conforme descrito nas secções 4.1 e 4.2 os resultados se ajustaram bem tanto ao modelo do núcleo não reagido com o controle cinético, como ao modelo da reação contínua. A tabela 28 é uma comparação entre os resultados obtidos por diversos autores com CO₂ e/ou vapor d'água. Verifica-se para temperaturas entre 900 e 1110°C, que em todos os casos houve ajuste dos dados ao modelo do núcleo não reagido quando o controle é cinético.

A tabela 29 é uma comparação entre as energias de ativação e ordens de reação encontradas neste trabalho com o auxílio dos dois modelos teóricos. Observa-se que a energia de

AUTOR	Agente Gaseificante	CARVÃO	Temperatura (°C)	MODELO
(38) Salles et all	CO ₂	vegetal	750 - 900	Núcleo não reagido
(41) Souza et all	CO ₂	Charqueadas	900 - 1050	Núcleo não reagido
(39) Castellan	vapor	Charqueadas	Abaixo 850 850 - 1000	Reação contínua Núcleo não reagido
(40) Marcilio	vapor	Charqueadas	900 - 1000	Núcleo não reagido
(49) Saffer	vapor	Espanhol	850 - 1000	Núcleo não reagido

Tabela 28: Comparação entre resultados obtidos por vários autores - ajuste de modelo para reação a pressão atmosférica.

	E _a (cal/gmol)	Ordem	
		950°C	1010°C
Mod. núcleo não reag.	47 878	0,49	0,52
Mod. reação contínua	48 776	0,54	0,49

Tabela 29: Comparação entre os resultados obtidos com modelos teóricos diferentes

ativação está em torno de 48.000 cal/gmol e a ordem da reação em torno de 0,50. A tabela ³⁰ permite comparar estes resultados com os de outros autores. Nota-se que a ordem da reação encontrada neste trabalho confere com a ordem calculada pela quase totalidade dos autores. Os valores para energia de ativação listados na tabela 31 variam entre 10.000 e 69.300 cal/gmol. A energia de ativação encontrada neste trabalho está dentro destes limites.

ANO	AUTOR	FAIXA TEMP (°C)	Tipo de Carbono	Energia de ativ.(Kcal/mol)	Ordem
1939	6,7	600 - 900	Açúcar	26-27	0 - 1
1947	11	1100	Filamento de carbono	-	0,7
1948	12	700 - 830	Coco e carvão vegetal	38	-
1965	22	775 - 925	Grafite	60	0,6 - 0,7
1967	23	850	Carvão negro	36 - 56	-
1969	24	700 - 1300	Grafite e Car vão de coco	68	0,5
1970	26	700 - 1400	Coque	-	0,5
1980	35	870 - 1000	Coque	53,5-69,3	-
1981	36	850 - 1000	Coque	10 - 68	-
1983	49	850 - 1000	Carv. Min.	37,5	0,69 - 0,82
1984	41	950 - 1050	Carv. Min.	40,6	-
1985	38	750 - 950	Carv. Veg.	40,8	-

Tabela 30: Valores de energia de ativação e ordem de reação encontradas na bibliografia para pressão total igual a 1 atm.

7. CONCLUSÕES

7. CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais obtidos na gaseificação do carvão da Mina do Leão (RS) com dióxido de carbono a pressão total de 1 atm e na faixa de temperaturas compreendida entre 900 e 1110°C, pode-se chegar as seguintes conclusões:

1) Os resultados experimentais de conversão x tempo se ajustam tanto ao modelo do núcleo não reagido quando a reação química controla o processo, como ao modelo da reação contínua, para todas as temperatura.

2) Com o uso do modelo do núcleo não reagido calculou-se que:

- i) A ordem da reação é 0,49 a 950°C e 0,52 a 1010°C.
- ii) A constante específica da reação (K) ajusta-se bem a equação de Arrhenius, sendo a energia de ativação 47878 cal/gmol e o fator de frequência $5,97 \times 10^3$ gmol/(min.cm².atmⁿ).

3) Com o uso do modelo da reação contínua calculou-se que:

- i) A ordem da reação é 0,54 a 950°C e 0,49 a 1010°C.
- ii) A constante específica da reação (K) ajusta-se bem a equação de Arrhenius, sendo a energia de ativação 48.776 cal/gmol e o fator de frequência $3,91 \times 10^7$ g de C reagindo/(min.g de C restante)

4) Para diâmetros médios de partícula de 0,505, 0,359 e 0,274 mm e temperaturas de 1010 e 1100°C não se observou influência significativa do diâmetro da partícula na velocidade da reação.

5) sobre o uso da termobalança Netzch/STA 409 para o estudo da cinética de gaseificação de carvão, pode-se afirmar que:

- i) O equipamento é adequado para este tipo de estudo.

- ii) O efeito de empuxo (Empuxo estático mais força de arraste) é significativo quando se usa atmosfera dinâmica.
- iii) O tipo de cadinho usado durante os experimentos influencia a velocidade da reação, proporcionalmente ao crescimento da relação altura/diâmetro, pois esta dificulta o acesso do gás reagente às partículas mais internas.
- iv) O percurso dos gases dentro da câmara de reação pode influir nos resultados.
- v) Existe uma quantidade máxima de amostra que pode ser utilizada em cada teste, a partir dela os efeitos difusivos e/ou térmicos no meio poroso passam a influenciar a taxa da reação química.
- vi) Existe uma velocidade mínima para o gás reagente dentro da câmara de reação. Abaixo desta velocidade forma-se um filme gasoso estagnado em torno das partículas e a difusão do reagente gasoso neste filme passa a participar significativamente na resistência total do processo.
- vii) Os estudos de reprodutibilidade e estabilidade do equipamento, juntamente com as tabelas de desvios percentuais em relação à média, recomendam que se repita pelo menos uma vez cada teste.

8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

8. Sugestões para Futuros Trabalhos

Na revisão bibliográfica verifica-se a escassez de dados sobre a cinética da gaseificação de carvões nacionais com dióxido de carbono. Por este motivo, sugere-se que sejam estudados as seguintes assuntos:

- i) Sendo que a reação de Boudouard sempre acompanha a reação de gaseificação com vapor d'água, um estudo cinético com misturas de CO_2 e vapor d'água em diferentes proporções permitiria medir a influência da reação de Boudouard durante a gaseificação com vapor para os carvões nacionais.
- ii) A possível influência catalítica de substâncias como magnésio, cálcio, ferro, sódio e potássio.
- iii) A influência da granulometria na velocidade da reação para uma faixa granulométrica mais ampla.
- iv) A influência do teor de cinzas na velocidade da reação e a possibilidade de atividade catalítica das cinzas.
- v) A relação entre velocidade de reação, grau de converção e porosidade da amostra.
- vi) A correlação entre testes cinéticos em termobalança e a determinação de reatividade em testes padronizados expeditos.
- vii) O estudo cinético da gaseificação com CO_2 para outros carvões nacionais.
- viii) A influência da história pregressa do carvão (taxa de aquecimento durante a pirólise, por exemplo) na velocidade da reação.
- ix) A reatividade relativa dos carvões nacionais ao CO_2 .

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 1 - RHEAD, Thomaz Fred Eric e WHEELER, Richard Vernon. The effect of temperature on the equilibrium $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$. J. Chem.Soc., 97 : 2178-89, 1910.
- 2 - BOUDOUARD, M.O. Recherches Sur les équilibres chimiques. Ann. Chimie et des Physique, 24 : 5-85, 1901.
- 3 - LANGMUIR, Irving. Chemical reactions at low pressures. Journal of the American Chemical Society, 37 : 1139-67, 1915.
- 4 - BROOM, W.E.J, e TRAVERS, Morris W.. Reactions between carbon and certain gases. Proceeding of the Royal Society of London, 135A : 512-37, 1932.
- 5 - MAYERS, Martin A.. The rate of reduction of carbon dioxide by graphite. Journal of the American Chemical Society, 56 : 70-76, 1934.
- 6 - FRANK-KAMENETZKY; D.A.. Carbon dioxide reduction. Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Scienses de l'URSS, XXIII (7) : 663-5, 1939.
- 7 - SEMECHKOVA, A.F. e FRANK-KAMENETZKY, D.A. Carbon dioxide reduction. ACTA Physicochimica URSS, VXII (6) : 879-98, 1940.
- 8 - STRICKLAND-CONSTABLE, R.F.. Part played by surface oxides in the oxidation of carbon. Transactions of the Faraday Society, 34 : 1074-80, 1938.
- 9 - STRICKLAND-CONSTABLE, R.F. The interaction of oxygen and carbon filaments at high temperatures. Transactions of the Faraday Society, 40 : 333-43, 1944.
- 10 - STRICKLAND-CONSTABLE, R.F.. Interaction of steam and charcoal at low pressures. Proc.Roy.Soc., 189A : 1-10, 1947.
- 11 - STRICKLAND-CONSTABLE, R.F. The interaction of carbon filaments at high temperatures with nitrous oxide, carbon dioxide and water vapour. Transactions of the Faraday

Society, 43 : 769-78, 1947

- 12 - GADSBY, J., LONG, F.S., SLEIGHTHOLM e SYKES, K.W.. The mechanism of the carbon dioxide-carbon reaction. Proc. Roy. Soc., 193A : 357-76, 1948.
- 13 - STRICKLAND-CONSTABLE, R.F.. Some comments on the work of key on the reactions between coke and carbon dioxide and between coke and steam. J. Chim. Phys., 47 : 356-60, 1950.
- 14 - BONNER, Francis e TURKEVICH, John. Study of the carbon dioxide-carbon reaction using C^{14} as tracer. J. Am. Chem. Soc., 73 : 561-64, 1951.
- 15 - BROWN, F.. The exchange of C^{14} between elementary carbon and its oxides. Transactions of the Faraday Society, 48 : 1005-14. 1952.
- 16 - REIF, Arnold E.. The mechanism of the carbon dioxide-carbon reaction. J. Phys. Chem., 56 : 785-88, 1952.
- 17 - BATCHELDER, Howard R. e BUSCHE, Robert, M.. Kinetics of coal gasification. Proposed mechanism of gasification. Industrial and Engineering Chemistry, 45 (9) : 1856-67, 1953.
- 18 - ERGUN, Sabri. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon. J. Phys. Chem., 60 : 480-5, 1956.
- 19 - WALKER, P.L., RUSINKO, Frank e AUSTIN, L.G.. Gas reaction of carbon. Advances in Catalysis, 11 : 133-221, 1959.
- 20 - FREDERSDORFF, C.G. e ELLIOTT, Martin A.. Chemistry of Coal Utilization. ed. New York, J. Wiley & Sons, 1960. Supplementary volume, cap. 20.
- 21 - ERGUN, Sabri. Kinetics of the Reactions of Carbon Dioxide and Steam with Coke. Bulletin 598, Bureau of Mines, 38p, 1962.
- 22 - BLAKELY, J.P. e OVERHOLSER, L.G.. Oxidation of atj graphite by low concentrations of water vapour and carbon dioxide in helium. Carbon, 3 : 269-75, 1965.

- 23 - MENTSER, M. e ERGUN, S.. Kinetics of oxigen exchange between CO_2 and CO on carbon. Carbon, 5 : 331-37, 1967.
- 24 - TURKDOGAN, E.T. e VINTERS, J.V.. Kinetics of oxidation of graphite and charcoal in carbon dioxide. Carbon, 7 : 101-27, 1965.
- 25 - TURKDOGAN, E.T. OLSSON, R.G. e VINTERS, J.V.. Pore characteristics of carbons. Carbon, 8 : 545-64, 1970.
- 26 - TURKDOGAN, E.T. e VINTERS, J.V.. Effect of carbon monoxide on the rate of oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide. Carbon, 8 : 39-53, 1970.
- 27 - GRABKE, H.J. Oxigen transfer and carbon gasification in the reaction of different carbons with CO_2 . Carbon. 10 : 587-99, 1972.
- 28 - HIPPO, Edwin e WALKER, Philip, L.. Reactivity of heat-treated coals in carbon dioxide at 900°C . Fuel, 54 : 245-48, 1975.
- 29 - BERGER, Jerzy, SIEMIENIEWSKA, Teresa e TOMKOW, Kazimierz. Development of porosity in brown-coal chars on activation with carbon dioxide. Fuel, 55 : 9-15, 1976.
- 30 - TOMKOW, Kazimierz, SIEMIENIEWSKA, Teresa, CKCHOWSKI, Franciszek e JANKOWSKA, Anna. Formation of Porous structures in activated brown-coal chars using O_2 , CO_2 and H_2O as activating agents. Fuel, 56 : 121-24, 1977.
- 31 - DUTTA, S., WEN, C.Y. e BELT, R.J.. Reactivity of coal and char. 1. In carbon dioxide atmosphere. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 16 (1) : 20-30, 1977.
- 32 - GOL'DBERG, L.E. e YAVORSKII, I.A.. The mechanism of the high-temperature oxidation of coal. Solid Fuel Chemistry, 12 (1) : 82-84, 1978.
- 33 - JOHNSON, James Lee. Kinetics of Coal Gasification. New York, J. Wiley & Sons, 1979. 324p.
- 34 - AGARWAL, A.K. e SEARS, J.T.. The coal char reaction with

- CO₂-CO gas mixtures. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 19 : 364-371, 1980.
- 35 - HAAVISTO, I., GUDENAU, H.W. e LILIUS, K.. A contribution to the kinetics of the gasification of peat coke with CO₂-CO gas mixtures. Aufbereitungs-Technik, nº 6 : 319-23, 1980.
- 36 - ADERIBIGDE, A.D. e SZEKELY, J.. Studies in coke reactivity: Part 1. Reaction of conventionally produced coke with CO-CO₂ mixtures over temperatures range 850-1000°C. Ironmaking and Steelmaking, nº 1 : 11-19, 1981.
- 37 - ADERIBIGDE, A.D. e SZEKELY, J.. Structural changes and reactivity of conventional coke and form coke during reaction with CO-CO₂ gas mixtures at 1000°C. Ironmaking and Steelmaking, 9 (3) : 130-135, 1982.
- 38 - SALLES, José Eduardo Fernandes, CASTRO, Luis Fernando Andrade de e TAVARES, Roberto Parreiras. Cinética de Gaseificação do Carvão Vegetal com CO₂. Metalurgia - ABM, 41 (326) : 15-29, 1985.
- 39 - CASTELLAN, Jorge Luiz. Cinética da Gaseificação de Carvão I. R.J., tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, novembro de 1978.
- 40 - MARCILIO, Nilson Romeu. Cinética da Gaseificação de Carvão II. R.J., tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, julho de 1979.
- 41 - SOUZA, G.L.M. de e MONTEIRO, J.L.F.. Gaseificação de carvão nacional com gás carbônico. VI Congresso Brasileiro de Enga.Química, julho de 1984. Vol. 1 pp 274-284.
- 42 - CORRÊA DA SILVA, Z.C.. Considerações sobre a pesquisa geológica de carvão no estado do Rio Grande do Sul. I Encontro de Pesquisadores em carvão do Rio Grande do Sul. Anais, Porto Alegre, 2 a 6 de setembro de 1985. UFRGS. Tabela V p. 17.
- 43 - LEUSIN, J.C. e DUARTE, C.F.. Modificações na planta de beneficiamento da Mina de Leão I, VIII Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Anais (Solari, J.A, e Rubio, J. Eds), P.Alegre, RS, 1981, p.33-53.

- 44 - SAFFER, Mario e RECH, René Lucio. Atividades de pesquisa e desenvolvimento em gaseificação de carvão fóssil no Brasil - Revisão bibliográfica. I Encontro de Pesquisadores em carvão do Rio Grande do Sul. Anais, Porto Alegre, 2 a 6 de setembro de 1985. UFRGS. p. 157-73.
- 45 - LEVENSPIEL, O.. Engenharia das Reações Químicas. São Paulo, Edgard Blöche, 481 p., 1980.
- 46 - BENNET, C.O. e MYERS, J.E. Fenômenos de Transporte: Quantidade de Movimento, Calor e Massa. São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1978. 812 p.
- 47 - WEN, C.Y. Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models. Industrial and Engineering Chemistry, 60 (9): 34-54, 1968.
- 48 - KUNNI E LEVENSPIEL. Fluidization Engineering. New York , John Wiley & Sons, 1969. 534 p. cap. 15.
- 49 - SAFFER, M. Étude de la Gazeification d'un Charbon par thermogravimétrie et dans un Reacteur a lit Fluidisé - Approche de la Modelisation du Gaseifieur. Tese Doc. Ing., I.G.C. - INPT, Toulouse, França, 1983.