



Tânia Vanessa **Oxidação e redução de poluentes em leito**
Dias Monteiro **fluidizado**



Tânia Vanessa

Oxidação e redução de poluentes em leito fluidizado

Dias Monteiro

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e coorientação do Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto “BiomAshTech - Impactos da cinza durante a conversão termoquímica de biomassa” PTDC/AACAMB/116568/2010 - FCOMP-01-0124-FEDER-019346, financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Dedico este trabalho aos meus pais e irmão, por todo o apoio incondicional que me deram ao longo deste percurso académico.

o júri

presidente

Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes

Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro
(Orientador)

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Agradeço a todos aqueles que direta ou indiretamente fizeram parte ou de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, professor auxiliar da Universidade de Aveiro e orientador, toda a orientação, disponibilidade, partilha de conhecimentos, dedicação e a forma simpática e amigável com que me recebeu ao longo destes meses para a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, professor auxiliar da Universidade de Aveiro e co-orientador, agradeço todo o apoio prestado e a partilha de conhecimentos ao longo deste trabalho.

A todos os docentes do Departamento de Ambiente e Ordenamento agradeço a formação e a partilha de conhecimentos.

Agradeço às minhas amigas Catarina Gonçalves e Mariana Campos, pela amizade ao longo destes anos, por toda a paciência que tiveram nos trabalhos de grupo e pela partilha de conhecimentos e memórias que ficam deste grande, complexo, mas muito feliz percurso académico.

Agradeço a todos os meus amigos que me acompanharam e me apoiaram neste percurso, em especial à Fabiana Vieira por toda a ajuda, dedicação e conselhos não só na realização deste trabalho, mas também a nível profissional e pessoal durante estes 12 anos de amizade.

Por último, mas com muito amor, agradeço aos meus pais e irmão por tudo na vida. Pelo apoio, compreensão, paciência, e interesse ao longo deste percurso académico; pelo acompanhamento e conselhos que me fizeram crescer nestes 25 anos de vida. A vocês devo aquilo que sou hoje...Obrigado!

palavras-chave

Gasificação, carbonizado, dióxido de carbono, reações heterogêneas, reação de Boudouard, cinética de reação, leito fluidizado.

resumo

O estudo das reações termoquímicas envolvendo CO_2 , O_2 , CO , carbonizados e sólidos de diferente natureza é um assunto com importância quer na área da conversão de combustíveis quer na área ambiental relativa à emissão de poluentes. No âmbito do trabalho realizado, foi efetuada uma análise bibliográfica sobre a gasificação de carbonizado em reator de leito fluidizado borbulhante tendo em vista o estudo cinético das reações heterogêneas envolvendo as condições referidas.

Este trabalho surge ainda na continuidade de trabalhos anteriores experimentais sobre a cinética da reação de redução do CO_2 com carvão vegetal (reação de Boudouard) variando a concentração do reagente e a tipologia do leito utilizado. Os ensaios experimentais foram realizados com misturas gasosas de concentrações de 5%, 10% e 20% de CO_2 numa gama de temperaturas entre 680 e 930°C na presença de cargas de aproximadamente 6 g de carbonizado, com granulometria entre 710 e 1000 μm . O modelo de análise dos resultados experimentais obtidos compreende a avaliação do efeito do transporte difusivo e convectivo em leito fluidizado na camada limite das partículas, bem como, na determinação dos parâmetros cinéticos da reação química heterogênea de consumo de CO_2 e formação de CO .

A análise dos resultados obtidos mostra que a conversão de CO_2 aumenta com a temperatura, sendo superior para as concentrações mais baixas.

Os valores das resistências à transferência de massa demonstram que a resistência que mais contribui para as limitações da reação está associada à reação química heterogênea e ao transporte nos poros do carbonizado.

A aplicação do modelo desenvolvido mostra que as velocidades de formação e desaparecimento de CO_2 são tanto maiores quanto maior for a concentração do reagente e a temperatura do reator. As velocidades de desaparecimento do CO_2 variam entre $1,35\text{E}-09$ e $5,06\text{E}-07 \text{ mol}_{\text{CO}_2}\cdot\text{cm}_r^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ a 725°C e a 977°C respectivamente. Nestas condições, para uma cinética de primeira ordem, em leito de areia, a reação de Boudouard apresenta uma energia de ativação de 200 a 250 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e um fator pré-exponencial de 10^7 a $10^9 \text{ m}_r^3\text{kg}_c^{-1}\text{s}^{-1}$.

O estudo preliminar da reação $\text{CO}+\text{O}_2$ em leito fluidizado mostrou que a presença de cinzas de combustão de biomassa tende a reduzir a velocidade de reação, quando comparada com leito de areia.

A substituição de leito de areia de quartzo por um leito com um conteúdo mais elevado de componentes ferromagnesianos mostrou que o desempenho em relação à velocidade das reações estudadas é sensivelmente idêntico.

Concluindo, os leitos de cinzas têm um efeito catalítico nas reações com CO_2 , no entanto, no estudo da oxidação do CO este material teve um efeito inibidor da reação.

keywords

Gasification, carbonized, carbon dioxide, heterogeneous reactions, Boudouard reaction, reactions kinetics, fluidized bed

abstract

The study of thermochemical reactions involving CO₂, O₂, CO, carbonized and different nature solids is an important subject in the fuel conversion or in emissions of environmental pollutants. In this context, a review was made taking into account the gasification of the char in bubbling fluidized bed, aiming the study the heterogeneous reactions kinetics involving the referred conditions.

To complement previous studies, additional experiments were made particularly on the kinetic of the reduction of CO₂ with vegetal charcoal (Boudouard reaction). In this study the concentration of reagent and the type of bed used were modified. Experimental tests were performed using different mixtures of CO₂ gaseous concentrations (5%, 10% and 20%), in a temperature range from 680°C to 930°C and a load of approximately 6g of carbonized particle (sized from 710 to 1000µm). The analysis model of the experimental results includes evaluation of the effect of diffusive and convective transport of fluidized bed particles into boundary layer. Additionally it was determined the kinetic parameters of the heterogeneous chemical reaction of CO₂ consumption and CO formation.

The analysis model of the experimental results includes evaluation of the effect of diffusive and convective transport of fluidized bed particles into boundary layer. Additionally it was determined the kinetic parameters of the heterogeneous chemical reaction of CO₂ consumption and CO formation.

Results show that CO₂ conversion is higher at higher temperatures and lower reactant concentrations. Also, regarding the resistance to mass transfer, it was observed that the resistance that limits the reaction is the one associated to heterogeneous chemical reaction and transport pores in the carbonized (R1).

Concerning the application of the developed model, CO₂ formation and disappearance speeds increase with higher reagent concentration and reactor temperature. The CO₂ disappearance speed, range from 1,35E-09 to 5,03E-07 mol_{CO2}.cm⁻³.s⁻¹ at 725°C and 977°C. In this conditions, for the first order kinetics, in sands bed, the Boudouard reaction introduce the activation energy from 200 a 250 kJ.mol⁻¹ and pre-exponential factor from 10⁷ a 10⁹ m_r³.kg_C⁻¹.s⁻¹.

The preliminary study of CO+O₂ reaction in fluidized bed showed that the combustion biomass ashes compared with sand bed reduce de speed reaction. The replacement of quartz sand bed by a higher content of ferromagnesian material has showed that the speed reaction performance studied is similar.

In conclusion, the ashes bed have a catalytic effect in reactions with CO₂, however, this material in study of CO oxidation have an inhibitory effect reaction.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	xi
Lista de abreviaturas	xii
Nomenclatura	xiii
1 Introdução	1
1.1 Recursos energéticos no mundo	2
1.1.1 Utilização de energia primária e final na europa	4
1.1.2 Utilização e consumo de recursos energéticos em portugal	6
1.2 Carvão como combustível sólido	10
1.3 Conversão de combustíveis sólidos	12
1.3.1 Combustão	13
1.3.2 Pirólise	14
1.3.3 Gasificação	15
1.4 Tecnologias de conversão	17
1.4.1 Leito Fixo	18
1.4.2 Leito Fluidizado	18
1.4.3 Vantagens e desvantagens da tecnologia de conversão em leito fluidizado	19
1.5 Fenomenologia das reações de gasificação	20
1.5.1 Reatividade do carvão	21
1.5.2 Formação e emissão de fuligem	22
1.5.3 O efeito catalítico das cinzas	23
1.6 Apresentação e objetivos do presente trabalho	24
2 Modelação de reações de gasificação de carbonizado em leito fluidizado	25
2.1 Introdução	25
2.2 Modelo cinético de reações químicas heterogéneas	27
2.3 Reações de gasificação	30
2.3.1 Reação heterogénea de carbonizado com CO ₂	32
2.3.1.1 Modelo cinético	32
2.3.1.2 Efeito da tipologia e tamanho do carvão	33
2.3.1.3 Efeito da pressão	34
2.3.1.4 Efeito da composição do gás reagente	34
2.3.1.5 Efeito da temperatura	34
2.3.1.6 Efeito da utilização de catalisadores	34
2.3.2 Modelo cinético de L-H	35
2.3.3 Velocidade de reação heterogénea	35

2.3.4	Cinética de ordem simples	37
2.4	Hidrodinâmica de um leito fluidizado	38
2.4.1	Modelo geral de reatores heterogêneos isotérmicos.....	41
2.4.2	Consumo/geração por reação química.....	42
2.5	Modelo de reator de leito fluidizado borbulhante	43
2.5.1	Velocidade e diâmetro das bolhas do leito	44
2.5.2	Parâmetros de um leito fluidizado borbulhante	46
2.5.2.1	Fração de bolhas.....	46
2.5.2.2	Velocidade mínima de fluidização	46
2.5.2.3	Altura do leito nas condições de mínima fluidização.....	47
2.5.2.4	Perda de carga	48
2.5.2.5	Velocidade terminal	48
2.5.2.6	Coeficientes de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão	49
2.5.2.7	Concentração de sólidos reativos em leito fluidizado.....	51
2.5.3	Modelo de transferência de massa na camada limite das partículas	52
2.5.3.1	Modelo de difusão equimolecular.....	53
2.5.3.2	Modelo aproximado de fluxo na camada limite	54
2.5.3.3	Modelo de transferência de massa através da camada de cinzas.....	56
2.5.3.4	Outros modelos de difusão.....	57
2.5.4	Reação química heterogênea.....	57
2.6	Modelo analítico integral de leito fluidizado de duas fases	61
2.6.1	Modelo integral de desaparecimento de CO ₂	62
2.6.2	Modelo integral de formação de CO	63
2.6.3	Resistências à transferência de massa	65
3	Materiais e Métodos	67
3.1	Equipamento laboratorial	67
3.1.1	Reator laboratorial de leito fluidizado	68
3.1.2	Preparação das misturas gasosas	70
3.1.3	Sistema de monitorização e aquisição de dados	71
3.1.4	Sistema de aquisição de dados e controlo automático	71
3.1.5	Sistema de medida e análise.....	72
3.1.5.1	Analisador de CO ₂ _ ADC	72
3.1.5.2	Analisador de CO ₂ _ MIR	73
3.1.5.3	Analisador de CO	73
3.1.5.4	Analisador de O ₂	73
3.2	Preparação, calibração e operação do sistema.....	73
3.2.1	Preparação e articulação das várias unidades do sistema	73
3.2.2	Calibração e medição	74
3.2.2.1	Medida de caudais de gás.....	74

3.2.2.2	Calibração dos caudalímetros	77
3.2.2.3	Calibração do caudal em rotâmetros	78
3.2.2.4	Calibração e medição da composição gasosa	80
3.2.2.5	Calibração e medição da temperatura	81
3.2.2.6	Calibração e medição da pressão	81
3.3	Reagentes gasosos	82
3.3.1	Misturas gasosas CO ₂ /N ₂	82
3.3.2	Misturas gasosas CO/O ₂ /N ₂	82
3.4	Carbonizado	83
3.4.1	Preparação e tratamento prévio	83
3.4.2	Caraterização imediata e elemental	84
3.4.3	Porosidade, densidade e área superficial	85
3.4.4	Distribuição e dimensão de poros	86
3.4.5	Morfologia (análise SEM) e composição superficial (análise EDS)	86
3.5	Leito	88
3.5.1	Leito de sílica	89
3.5.2	Leito de material ferromagnésiano	89
3.5.3	Leito de cinzas	90
3.6	Metodologia de ensaio laboratorial	90
3.6.1	Operação do sistema	91
3.6.2	Condições de ensaio laboratorial	92
3.6.3	Simplificações para validação do modelo matemático	93
3.7	Registo de dados	93
3.7.1	Registo e aquisição de dados em ficheiro	93
3.7.2	Filtragem de dados	94
3.8	Tratamento de dados relativos à gasificação de carbonizado com CO ₂	95
3.8.1	Conversão de CO ₂	95
3.8.2	Balanço mássico ao carbono gasificado	96
3.9	Tratamento de dados relativos à reação CO/O ₂	96
4	Resultados	99
4.1	Ensaio de referência	100
4.2	Conversão	101
4.2.1	Leito de Areia	101
4.2.2	Leito de material ferromagnésiano	102
4.2.3	Leito de cinzas do sobreaquecedor	103
4.2.4	Leito de cinzas de fundo	104
4.3	Cinética de reação	105
4.3.1	Resistências à transferência de massa	105
4.3.1.1	Leito de areia	105

4.3.1.2	Leito de material ferromagnésiano	107
4.3.1.3	Leito de cinzas do sobreaquecedor.....	109
4.3.1.4	Leito de cinzas de fundo.....	110
4.3.2	Constante de velocidade de primeira ordem	112
4.3.2.1	Leito de areia	112
4.3.2.2	Leito de material ferromagnésiano	114
4.3.2.3	Leito de cinzas do sobreaquecedor.....	115
4.3.2.4	Leito de cinzas de fundo.....	116
4.3.3	Constante de velocidade de reação	117
4.3.3.1	Leito de areia	117
4.3.3.2	Leito de material ferromagnésiano	119
4.3.3.3	Leito de cinzas do sobreaquecedor.....	121
4.3.3.4	Leito de cinzas de fundo.....	124
4.3.4	Concentrações de CO ₂ e de CO	126
4.3.4.1	Leito de areia	126
4.3.4.2	Leito de material ferromagnésiano	128
4.3.4.3	Leito de cinzas do sobreaquecedor.....	129
4.3.4.4	Leito de cinzas de fundo.....	131
4.4	Balanço mássico ao carbono gasificado.....	133
4.5	Ensaio com CO	135
4.5.1	Conversão do CO	135
4.5.2	Variação da composição da mistura gasosa	136
5	Conclusões e sugestões	139
5.1	Conclusões	139
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	141
	Referências bibliográficas.....	143
	Anexo A – Ficheiros de saída de dados	149
	Anexo A1 – Exemplo de um ficheiro M4DDMMD0.DAT	149
	Anexo A2 – Programa prpdata: determinação de erros	151
	Anexo A3 – Exemplo de um ficheiro M4DDMMD0.TAB.....	151
	Anexo A4 – Programa GRAF.EXE	152
	Anexo A5 – Programa T12.EXE	152
	Anexo A6 – Exemplo de um ficheiro CINO.RES	153
	Anexo B – Resistências à transferência de massa	155
	Anexo B1 – Resistências à transferência de massa com 5% de CO ₂ , para o leito de areia.....	155
	Anexo B2 – Resistências à transferência de massa com 10% CO ₂ , para o leito de areia.....	155
	Anexo B3 – Resistências à transferência de massa com 20% CO ₂ , para o leito de areia.....	156
	Anexo B4 – Resistências à transferência de massa com 5% CO ₂ , para o leito de material ferromagnésiano.....	156

Anexo B5 – Resistências à transferência de massa com 10% CO ₂ , para o leito de material ferromagnésiano	157
Anexo B6 – Resistências à transferência de massa com 20% CO ₂ , para o leito de material ferromagnésiano	158
Anexo B7 – Resistências à transferência de massa com 5% CO ₂ , para o leito de cinzas do sobreaquecedor	158
Anexo B8 – Resistências à transferência de massa com 10% CO ₂ , para o leito de cinzas do sobreaquecedor	159
Anexo B9 – Resistências à transferência de massa com 20% CO ₂ , para o leito de cinzas do sobreaquecedor	159
Anexo B10 – Resistências à transferência de massa com 5% CO ₂ , para o leito de cinzas de fundo.....	160
Anexo B11 – Resistências à transferência de massa com 10% CO ₂ , para o leito de cinzas de fundo.....	160
Anexo B12 – Resistências à transferência de massa com 20% CO ₂ , para o leito de cinzas de fundo.....	161
Anexo C – Constantes cinéticas de primeira ordem.....	163
Anexo C1 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k_1) para o leito de areia	163
Anexo C2 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k_1) para o leito de material ferromagnésiano	164
Anexo C3 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k_1) para o leito de cinzas do sobreaquecedor	164
Anexo C4 – Constantes cinéticas de primeira ordem (k_1) para o leito de cinzas de fundo.....	165
Anexo D – Dados cinéticos.....	167
Anexo D1 – Constantes de velocidade de reação e concentrações de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para o leito de areia e 5% de CO ₂	167
Anexo D2 – Constantes de velocidade de reação e concentrações de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para o leito de areia e 10% de CO ₂	167
Anexo D3 – Constantes de velocidade de reação e concentrações de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para o leito de areia e 20% de CO ₂	168
Anexo D4 – Constantes de velocidade de reação e concentrações de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para o leito de material ferromagnésiano e 5% de CO ₂	168
Anexo D5 – Constantes de velocidade de reação e concentrações de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para o leito de material ferromagnésiano e 10% de CO ₂	169
Anexo D6 – Constantes de velocidade de reação e concentrações de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para o leito de material ferromagnésiano e 20% de CO ₂	170
Anexo D7 – Constantes de velocidade de reação e concentrações de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para o leito de cinzas do sobreaquecedore e 5% de CO ₂	171

Anexo D8 – Constantes de velocidade de reação e concentrações de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para o leito de cinzas do sobreaquecedore e 10% de CO ₂	171
Anexo D9 – Constantes de velocidade de reação e concentrações de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para o leito de cinzas do sobreaquecedore e 20% de CO ₂	172
Anexo D10 – Constantes de velocidade de reação e concentrações de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para o leito de cinzas de fundo e 5% de CO ₂	172
Anexo D11 – Constantes de velocidade de reação e concentrações de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para o leito de cinzas de fundo e 10% de CO ₂	173
Anexo D12 – Constantes de velocidade de reação e concentrações de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para o leito de cinzas de fundo e 20% de CO ₂	173
Anexo E – Balanço mássico ao carbono gasificado	175
Anexo E1 – Leito de areia	175
Anexo E2 – Leito de material ferromagnésiano	175
Anexo E3 – Leito de cinzas do sobreaquecedor	176
Anexo E4 – Leito de cinzas de fundo	176

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Contribuição da energia renovável no consumo final de energia global em 2011.....	3
Figura 1.2 – Evolução mundial do consumo anual de recursos energéticos, em unidade Mtep.....	5
Figura 1.3 – Estimativa mundial da produção de eletricidade com base nos vários recursos energéticos	6
Figura 1.4 – Comparação do consumo de energia primária e final em Portugal para o ano de 2013.....	6
Figura 1.5 – Evolução dos consumos de energia primária e final em Portugal desde 2005.....	7
Figura 1.6 – Evolução da dependência energética em Portugal entre 2005 e 2013.....	8
Figura 1.7 – Evolução da produção de energia elétrica em Portugal entre 1999 e 2013.....	8
Figura 1.8 – Produção de eletricidade por fonte em Portugal em 2013	9
Figura 1.9 – Peso das diferentes fontes de produção de eletricidade em Portugal em 2013	9
Figura 1.10 – Evolução das reservas de carvão desde 1993 até 2013, por região	10
Figura 1.11 – Evolução da produção de carvão por região, de 1988 até 2013 (Mtoe)	11
Figura 1.12 – Composição típica de um gás de síntese utilizando ar como agente de gasificação.....	16
Figura 1.13 – Esquema do processo de gasificação.....	16
Figura 1.14 – Classificação de regimes de escoamento quando um caudal de gás flui através de um leito de partículas sólidos	17
Figura 1.15 – Reatores de leito fixo (contracorrente e co-corrente).....	18
Figura 1.16 – Aspeto visual do carvão antes e após a reação de gasificação, respetivamente (dados ensaio: granulometria: 710-1000 μm ; $T = 930^{\circ}\text{C}$; 20% CO_2); fricção da camada superficial do carbonizado após ensaio.....	23
Figura 2.1 – Esquemas da várias escalas envolvidas na modelização da reação com o CO_2 com o carvão	27
Figura 2.2 – Perfil de concentração de um reagente gasoso de gasificação na camada limite e no interior de uma partícula de carbonizado	28
Figura 2.3 – Efeito da temperatura na conversão do carbonizado ; CGE: <i>Cold Gas Efficiency</i>	32
Figura 2.4 – As três zonas representativas da mudança da velocidade de reação; $\Gamma_{v,\text{eff}}$ é a velocidade de reação segundo a equação L-H	36
Figura 2.5 – Comparação da velocidade de gasificação de um carvão de biomassa com CO_2 e H_2O	38
Figura 2.6 – Comportamento hidrodinâmico de um leito de partículas suspensas numa corrente gasosa	39
Figura 2.7 – Escalas de modelização de um reator de leito fluidizado borbulhante.....	40
Figura 2.8 – Representação de k_{pe} com base nos vários modelos apresentados anteriormente ...	51
Figura 2.9 – Esquema da estrutura da camada limite de uma partícula de carbonizado.....	52

Figura 2.10 – Imagem SEM dos poros de uma partícula de carbonizado tipicamente utilizada	60
Figura 3.1 – Fotografias dos vários elementos que constituem todo o processo deste estudo	68
Figura 3.2 – Esquema do sistema reacional	68
Figura 3.3 – Esquema do reator laboratorial de leito fluidizado	69
Figura 3.4 – (a) reator de leito fluidizado com o leito de areia; (b) placa superior com três <i>stuffing-box</i> ; (c) placa de distribuição e injectores; (d) câmara de arrefecimento e (e) montagem completa do reator com o sistema de aquecimento (forno).	70
Figura 3.5 – Esquema da sequência do sistema de operação e aquisição de dados.....	71
Figura 3.6 – Esquema do circuito de gás para o modelo de calibração simples com recurso ao contador de gás húmido	77
Figura 3.7 – Tipo de termopar K, utilizado no trabalho.....	81
Figura 3.8 – (a) análise SEM da partícula de carbonizado antes da gasificação; (b) pormenor de um poro profundo	87
Figura 3.9 – Análise SEM da partícula de carbonizado após a gasificação	87
Figura 3.10 – Três granulometrias distintas do material ferromagnésiano: (a) 250-355 μm , (b) 355-500 μm , (c) 500-710 μm	89
Figura 3.11 – Distribuição granulométrica das cinzas de fundos e das do sobreaquecedor.	90
Figura 3.12 – Esquema da metodologia de ensaio adoptada para a gasificação do carbonizado com CO_2	92
Figura 3.13 – Esquema da metodologia de ensaio adoptada para o estudo das reações com CO	93
Figura 3.14 – Esquema da sequência de filtragem e tratamento de dados, (azul) tratamento inicial; (verde) tratamento cinético.	95
Figura 4.1 – Comparação dos ensaios de referência dos leitos em estudo.....	100
Figura 4.2 – Comparação da conversão do CO_2 em função da temperatura para as diferentes concentrações, para o leito de areia.....	101
Figura 4.3 – Comparação da conversão do CO_2 em função da temperatura para as diferentes concentrações, para o leito de material ferromagnésiano.	102
Figura 4.4 – Comparação da conversão do CO_2 em função da temperatura para as diferentes concentrações, para o leito de cinzas do sobreaquecedor.	103
Figura 4.5 – Comparação da conversão do CO_2 em função da temperatura para as diferentes concentrações, para o leito de cinzas de fundo.	104
Figura 4.6 – Má fluidização do leito de cinzas.....	105
Figura 4.7 – Comparação das resistências à transferência de massa para as diferentes concentrações, para o leito de areia.....	106
Figura 4.8 – Comparação das resistências à transferência de massa para as diferentes concentrações, para o leito de material ferromagnésiano.	108
Figura 4.9 – Comparação das resistências à transferência de massa para as diferentes concentrações, para o leito de cinzas do sobreaquecedor.	110

Figura 4.10 – Comparação das resistências à transferência de massa para as diferentes concentrações, para o leito de cinzas de fundo.	112
Figura 4.11 – Comparação das constantes de velocidade de primeira ordem para as diferentes concentrações, para o leito de areia.....	112
Figura 4.12 – Comparação das constantes de velocidade de primeira ordem para as diferentes concentrações, para o leito de material ferromagnésiano.....	114
Figura 4.13 – Comparação das constantes de velocidade de primeira ordem para as diferentes concentrações, para o leito de cinzas do sobreaquecedor.	115
Figura 4.14 – Comparação das constantes de velocidade de primeira ordem para as diferentes concentrações, para o leito de cinzas de fundo.	116
Figura 4.15 – Comparação das velocidades globais de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para as três concentração em estudo, para o leito de areia.	118
Figura 4.16 – Comparação das velocidades específicas de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para as três concentração em estudo, para o leito de areia.	119
Figura 4.17 – Comparação das velocidades globais de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para as três concentração em estudo, para o leito de material ferromagnésiano.	120
Figura 4.18 – Comparação das velocidades específicas de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para as três concentração em estudo, para o leito de material ferromagnésiano.	121
Figura 4.19 – Comparação das velocidades globais de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para as três concentração em estudo, para o leito de cinzas do sobreaquecedor.	122
Figura 4.20 – Comparação das velocidades específicas de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para as três concentração em estudo, para o leito de cinzas do sobreaquecedor. ...	123
Figura 4.21 – Comparação das velocidades globais de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para as três concentração em estudo, para o leito de cinzas de fundo.	124
Figura 4.22 – Comparação das velocidades específicas de desaparecimento de CO ₂ e formação de CO para as três concentração em estudo, para o leito de cinzas de fundo.	125
Figura 4.23 – Comparação das concentrações de CO ₂ e o CO na fase de emulsão (CAE e CBE) e na interface das partículas (CAS e CBS), para o leito de areia nas várias concentrações em estudo.	127
Figura 4.24 – Comparação das concentrações de CO ₂ e o CO na fase de emulsão (CAE e CBE) e na interface das partículas (CAS e CBS), para o leito de material ferromagnésiano nas várias concentrações em estudo.....	129
Figura 4.25 – Comparação das concentrações de CO ₂ e o CO na fase de emulsão (CAE e CBE) e na interface das partículas (CAS e CBS), para o leito de cinzas do sobreaquecedor nas várias concentrações em estudo.....	131
Figura 4.26 – Comparação das concentrações de CO ₂ e o CO na fase de emulsão (CAE e CBE) e na interface das partículas (CAS e CBS), para o leito de cinzas de fundo nas várias concentrações em estudo.....	132
Figura 4.27 – Comparação da conversão do CO para os vários leitos em estudo.	136

Figura 4.28 – Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios do leito de areia 136

Figura 4.29 – Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios do leito de material ferromagnésiano. 137

Figura 4.30 – Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios do leito de cinzas..... 137

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Parâmetros operacionais dos vários processos de pirólise.....	14
Tabela 2.1 – Vários modelos para o cálculo de k_{be}	50
Tabela 3.1 – Parâmetros de regressão dos caudalímetros.....	78
Tabela 3.2 – Parâmetros de regressão dos rotâmetros.....	79
Tabela 3.3 – Parâmetros de regressão das curvas de calibração dos analisadores de gás.....	81
Tabela 3.4 – Composição das misturas em estudo.....	82
Tabela 3.5 – Caudais mássicos de CO, N ₂ e AirR utilizados para a determinação da mistura com a percentagem v/v CO/O ₂ /N ₂ de 5,3/10,9/83,8%.....	83
Tabela 3.6 – Caracterização imediata e elementar do carbonizado ensaiado.....	84
Tabela 3.7 – Parâmetros físico-químicos do carvão vegetal em estudo.....	85
Tabela 3.8 – Elementos químicos presentes nas amostras de carbonizado antes de sofrer gasificação.....	87
Tabela 3.9 – Elementos químicos presentes nas amostras de carbonizado após sofrer gasificação em três zonas distintas da partícula.....	88
Tabela 3.10 – Propriedades do enchimento do leito de areia.....	89
Tabela 4.1 – Propriedades cinéticas para as várias concentrações de reagente no leito de areia.....	113
Tabela 4.2 – Propriedades cinéticas para as várias concentrações de reagente no leito de material ferromagnésiano.....	114
Tabela 4.3 – Propriedades cinéticas para as várias concentrações de reagente no leito de cinzas do sobreaquecedor.....	116
Tabela 4.4 – Propriedades cinéticas para as várias concentrações de reagente no leito de cinzas de fundo.....	117
Tabela 4.5 – Massa de carbono gasificada durante o ensaio para o leito de areia.....	133
Tabela 4.6 – Massa de carbono gasificada durante o ensaio para o leito de material ferromagnésiano.....	134
Tabela 4.7 – Massa de carbono gasificada durante o ensaio para o leito de cinzas do sobreaquecedor.....	134
Tabela 4.8 – Massa de carbono gasificada durante o ensaio para o leito de cinzas do sobreaquecedor.....	135

Lista de abreviaturas

BET	- <i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
DGEG	- Direção Geral de Energia e Geologia
GEE	- Gases com Efeito de Estufa
GWh	- Gigawatt-hora ($=10^9$ Wh ou $3,6 \times 10^{12}$ J)
Lpm	- Litros por minuto
Mtep	- Milhões de toneladas equivalentes de petróleo ($=4,1868E^{16}$ J)
PAH	- <i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>
OCDE	- <i>Organization for Economic Co-operation and Development</i>
SEM	- <i>Scanning electron microscope</i> (MEV- microscopia ótica de varrimento)
TWh	- Terawatt-hora ($=10^{12}$ Wh ou $3,6 \times 10^{15}$ J)
UE	- União Europeia

Símbolos e Compostos Químicos

Al	- Alumínio
Ca	- Cálcio
CaO	- Óxido de Cálcio
Cl	- Cloro
CH ₄	- Metano
C ₂ H ₄	- Etileno
CO	- Monóxido de Carbono
CO ₂	- Dióxido de Carbono
Fe	- Ferro
H ₂	- Hidrogénio
H ₂ O	- Água
K	- Potássio
Mg	- Magnésio
MgO	- Óxido de Magnésio
Na	- Sódio
Ni	- Níquel
N ₂	- Azoto
NO _x	- Óxidos de Azoto
O ₂	- Oxigénio
P	- Fósforo
S	- Enxofre
Si	- Silício
SO ₂	- Dióxido de Enxofre

Nomenclatura

A_r	- Área de seção livre do reator perpendicular ao escoamento	$[m_r^2]$
A_0	- Área de distribuidor por orifício	$[m_r^2 \cdot \text{orifício}^{-1}]$
a_b	- Área interfacial das bolhas por unidade de volume do reator	$[m_b^2 \cdot m_r^{-3}]$
a_m	- Área ocupada por uma molécula de gás adsorvido	$[m_m^2 \cdot m_r^{-3}]$
a_{ij}	- Área interfacial da fase i em contacto com a fase j por unidade de volume do leito	$[m_i^2 \cdot m_r^{-3}]$
C_{Ai}	- Concentração de A no gás da fase i	$[\text{mol}_A \cdot \text{cm}_f^{-3}]$
C_{Bi}	- Concentração de B no gás da fase i	$[\text{mol}_B \cdot \text{cm}_f^{-3}]$
C_{AS}	- Concentração de A na superfície externa reativa das partículas	$[\text{mol}_A \cdot \text{cm}_f^{-3}]$
C_{BS}	- Concentração de B na superfície externa reativa das partículas	$[\text{mol}_B \cdot \text{cm}_f^{-3}]$
C_0	- Concentração do reagente gasoso à entrada do reator	$[\text{kmol}_A \cdot m_r^{-3}]$
C_b	- Concentração do reagente gasoso na fase de bolha	
C_{bH}	- Concentração do reagente gasoso da fase bolha à saída do leito	$[\text{kmol}_A \cdot m_f^{-3}]$
C_e	- Concentração do reagente gasoso na fase de emulsão	$[\text{kmol}_A \cdot m_f^{-3}]$
C_{eH}	- Concentração da fase emulsão	$[\text{kmol}_A \cdot m_f^{-3}]$
C_H	- Concentração do reagente gasoso à saída do leito fluidizado	$[\text{kmol}_A \cdot m_f^{-3}]$
c_T	- Concentração (molar) total de uma mistura gasosa	$[\text{kmol} \cdot m^{-3}]$
d_b	- Diâmetro de bolha	$[m_b]$
d_{b0}	- Diâmetro de bolha após a sua formação	$[m_b]$
d_p	- Diâmetro máximo para uma bolha	$[m_b]$
d_r	- Diâmetro do reator	$[m_r]$
d_{12}	- Diâmetro médio de Sauter das partículas do enchimento	$[m_p]$
d_{20}	- Diâmetro médio referido à superfície de uma classe granulométrica de carbonizado	$[m_c]$
d_{30}	- Diâmetro médio referido ao volume de uma classe granulométrica de carbonizado	$[m_c]$
D_{gi}	- Coeficiente de dispersão axial do gás na fase i	$[m_f^3 \cdot m_r^{-1} \cdot s^{-1}]$
D_{AB}	- Difusividade molecular da espécie A (i.e. o reagente gasoso) numa mistura gasosa (constituída por A e B)	$[m_f^2 \cdot s^{-1}]$
D_{eA}	- Difusividade efetiva do reagente gasoso através da matriz porosa da partícula reativa	$[m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}]$
D_{eL}	- Difusividade efetiva do reagente gasoso na camada limite das partículas reativas	$[m_f^2 \cdot s^{-1}]$
D_{kA}	- Difusividade de Knudsen do reagente gasoso	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
E_a	- Energia de ativação	$[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$

f_{i,N_2}	- Fator de resposta de um sensor de caudal mássico relativo a um gás i em relação ao azoto	$[\text{kg}_i \cdot \text{kg}_{N_2}^{-1}]$
f_{k,N_2}	- Fator de resposta de um sensor de caudal mássico relativo a um gás simples k em relação ao azoto	$[\text{kg}_i \cdot \text{kg}_{N_2}^{-1}]$
g	- Aceleração da gravidade	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
G_i	- Caudal molar de i	$[\text{mol}_i \cdot \text{min}^{-1}]$
G_{i_in}	- Caudal molar de mistura gasosa à entrada do reator	$[\text{mol}_i \cdot \text{min}^{-1}]$
G_{i_out}	- Caudal molar de mistura gasosa à saída do reator	$[\text{mol}_i \cdot \text{min}^{-1}]$
G_m	- Caudal mássico de uma mistura gasosa	$[\text{g} \cdot \text{min}^{-1}]$
G_v	- Caudal volumétrico de uma mistura gasosa	$[\text{L} \cdot \text{min}^{-1}]$
H	- Altura do leito fluidizado expandido (altura atual)	$[\text{m}_r]$
H_{mf}	- Altura do leito às condições mínimas de fluidização	$[\text{m}_r]$
ΔH_r	- Entalpia de reação química	$[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
Δt	- Variação de tempo do ensaio	$[\text{min}]$
J_i	- Fluxo difusivo da espécie i (1ª Lei de Fick)	$[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
k_{be}	- Coeficiente global de transferência de massa entre a fase de bolha e a fase de emulsão	$[\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_b^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
k_c	- Coeficiente de transferência de massa na camada limite de partículas reativas	$[\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_c^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
k_m	- Coeficiente de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão	$[\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_r^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
k_1	- Constante cinética de reação química heterogénea de primeira ordem à superfície do sólido reativo	$[\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
k_{ij}	- Coeficiente de transferência de massa local entre as fases i e j	$[\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_i^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
k_0	- Fator pré-exponencial	$[\text{m}_f^3 \cdot \text{kg}_c^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
K_t	- Constante global de reação química baseada na concentração do reagente gasoso à entrada do reator	$[\text{m}_f^3 \cdot \text{m}_r^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$
L	- Espessura de uma casca localizada à periferia externa da partícula reativa	$[\text{m}_c]$
M_i	- Massa molar do componente gasoso i	$[\text{g}_i \cdot \text{mol}_i^{-1}]$
M_A	- Massa molar do componente gasoso A	$[\text{g}_A \cdot \text{mol}_A^{-1}]$
M_C	- Massa molar do carbonizado	$[\text{g}_C \cdot \text{mol}_C^{-1}]$
M_r	- Massa molar do gás de referência do rotâmetro	$[\text{g}_r \cdot \text{mol}_r^{-1}]$
M_s	- Massa molar da mistura que atravessa o rotâmetro	$[\text{g}_s \cdot \text{mol}_s^{-1}]$
M_G	- Massa molar de uma mistura gasosa	$[\text{g}_G \cdot \text{mol}_G^{-1}]$
m_c	- Massa de carbonizado	$[\text{g}_c]$
m_{C_in}	- Massa de carbono total admitido ao reator	$[\text{g}_c]$
$m_{C_CO_2}$	- Massa de carbono presente como CO ₂	$[\text{g}_c]$
m_{C_CO}	- Massa de carbono presente como CO	$[\text{g}_c]$
m_p	- Massa de partículas de enchimento do leito	$[\text{g}_p]$

m_i	- Massa de sólidos reativos na fase i	[g]
n	- Número de moles	[mol]
N_0	- Numero de orifícios por unidade de área do distribuidor	[orifícios· m_r^{-2}]
N_A	- Fluxo difusivo do reagente gasoso A através da camada limite das partículas reativas	[$kmol_A \cdot m_f^{-2} \cdot s^{-1}$]
N_B	- Fluxo difusivo do reagente gasoso B através da camada limite das partículas reativas	[$kmol_B \cdot m_f^{-2} \cdot s^{-1}$]
P	- Pressão absoluta	[Pa]
P_{atm}	- Pressão atmosférica	[Pa]
P_{rot}	- Pressão nos rotâmetros	[bar]
P_A	- Pressão parcial do gás A	[Pa _A]
P_B	- Pressão parcial do gás B	[Pa _B]
P_r	- Pressão absoluta no reator	[Pa]
$(-r_A)_i$	- Velocidade intrínseca de desaparecimento de CO ₂ por reação química heterogénea na fase i	[$mol_A \cdot s^{-1} \cdot g_C^{-1}$]
$-R_A$	- Velocidade global de desaparecimento de CO ₂	[$mol_A \cdot s^{-1} \cdot cm_r^{-3}$]
$(r_B)_i$	- Velocidade intrínseca de formação de CO por reação heterogénea na fase i	[$mol_B \cdot s^{-1} \cdot g_C^{-1}$]
R_B	- Velocidade global de formação de CO	[$mol_B \cdot s^{-1} \cdot cm_r^{-3}$]
$-R_C$	- Velocidade global de gasificação de carbonizado	[$mol_C \cdot min^{-1} \cdot cm_r^{-3}$]
$-r_C$	- Velocidade intrínseca de desaparecimento de carbono por reação química heterogénea	[$mol_C \cdot min^{-1} \cdot g_C^{-1}$]
R_C	- Velocidade de reação	[s^{-1}]
r_c	- Raio das partículas de reativas de carbonizado	[m]
$R1$	- Resistência associada à reação química heterogénea e ao transporte nos poros do carbonizado	[$m_r^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]
$R2$	- Resistência associada à transferência de massa na camada limite	[$m_r^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]
$R3$	- Resistência associada à transferência de massa entre as bolhas e a emulsão	[$m_r^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]
$R4$	- Soma de todas as resistências no reator	[$m_r^3 \cdot s \cdot m_f^{-3}$]
R	- Constante dos gases perfeitos (= 8314 J·kmol ⁻¹ ·K ⁻¹)	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
R_p	- Raio dos poros	[m]
$Re_{p,mf}$	- Número de Reynolds de uma partícula às condições de mínima fluidização	[-]
Re	- Número de Reynolds de uma partícula às condições atuais	[-]
Sh	- Número de Sherwood	[-]
S_t	- Área específica total das partículas reativas	[$m_C^2 \cdot g_C^{-1}$]
S_e	- Área específica externa das partículas reativas	[$m_C^2 \cdot g_C^{-1}$]
S_v	- Área específica interna das partículas reativas	[$m_C^2 \cdot g_C^{-1}$]

T	- Temperatura absoluta	[K]
T _{ref}	- Temperatura do termopar de referência (do circuito de junção fria)	[K]
t	- Tempo	[min]
t _H	- Tempo necessário para as bolhas atravessarem o reator	[s]
u _{mf}	- Velocidade superficial de mínima fluidização	[m _r ·s ⁻¹]
u _b	- Velocidade de ascensão duma bolha isolada no reator	[m _r ·s ⁻¹]
u _{br}	- Velocidade atual de ascensão das bolhas no reator	[m _r ·s ⁻¹]
u	- Velocidade superficial referida à secção livre do escoamento	[m _r ·s ⁻¹]
u _t	- Velocidade terminal	[m _r ·s ⁻¹]
V	- Output de um caudalímetro	[Volt]
V _r	- Volume do reator	[m _r ⁻³]
V _{rot}	- Volume de gás que atravessa os rotâmetros	[m _r ⁻³]
v _i	- Caudal volumétrico de gás através da fase i do reator a P,T	[m _r ⁻³ ·s ⁻¹]
w _C	- Massa de partículas reativas por unidade de volume de sólidos totais	[kg _C ·m _{C+p} ⁻³]
w _i	- Fração mássica do componente i numa mistura	[kg _i ·kg _i ⁻¹]
X	- Número de renovações das bolhas	[-]
X _A	- Grau de conversão do reagente gasoso A entre a entrada e a saída do leito fluidizado	[-]
y _i	- Fração molar do componente i (referido à mistura)	[mol _i ·mol _M ⁻¹]
z	- Distância à base do leito fluidizado, 0 ≤ z ≤ H	[m]

Símbolos gregos

α _i	- Fração volumétrica de sólidos na fase i	[m _s ³ ·m _i ⁻³]
Ψ _i	- Fração do volume do reator ocupado pela fase i	[m _i ³ ·m _r ⁻³]
β	- Fração do caudal total de fluidização que ocorre como bolhas	
ε	- Fração total de vazios do leito	[-]
ε _d	- Fração de vazios da fase emulsão em relação ao volume do leito	[m _v ³ ·m _r ⁻³]
ε _{mf}	- Fração de vazios do leito às condições de mínima de fluidização	[m _e ³ ·m _r ⁻³]
ε _b	- Fração do volume do reator ocupado pelas bolhas	[m _b ³ ·m _r ⁻³]
ω _C	- Massa de partículas reativas por unidade de volume do reator	[kg _C ·m _r ⁻³]
ω _i	- Concentração de sólidos na fase i por unidade de volume do reator	[g _C ·m _r ⁻³]
φ _C	- Esfericidade das partículas reativas	[-]
φ _p	- Esfericidade das partículas do enchimento	[-]
ψ _i	- Fração de volume no reator ocupado pela fase i	[m _r ³ ·m _r ⁻³]
τ _C	- Tortuosidade dos poros das partículas reativas	[-]
τ _e	- Tortuosidade dos vazios da fase de emulsão	[-]

η	- Fator de eficiência para uma reação química heterogénea de primeira ordem	[-]
δ_{dif}	- Espessura da camada limite das partículas reativas	[m]
X_c	- Porosidade das partículas reativas	[$m_f^3 \cdot m_c^{-3}$]
ρ_c	- Massa volúmica aparente das partículas reativas de carbonizado	[$g_c \cdot m_c^{-3}$]
ρ_p	- Massa volúmica aparente das partículas do enchimento	[$g_p \cdot m_p^{-3}$]
ρ_g	- Massa volúmica do fluido gasoso	[$g_f \cdot m_f^{-3}$]
ρ_s	- Massa volúmica verdadeira das partículas reativas	[$g_c \cdot m_c^{-3}$]
Φ	- Módulo de Thiele para uma reação heterogénea de primeira ordem	[-]
μ	- Viscosidade dinâmica da mistura gasosa	[$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$]

Subscritos

i	- referente ao iésimo componente de uma mistura gasosa
j	- referente ao sensor de caudal mássico j ou à mistura j
G	- referente a uma mistura de gases
A	- CO ₂ ou H ₂ O
B	- CO ou H ₂
C	- Carbono
c	- Carbonizado

1 INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento demográfico, a expansão dos transportes, o desenvolvimento industrial e económico provocaram um aumento radical no consumo de energia, levando à necessidade de o Homem procurar combustíveis diversificados (petróleo, carvão, biomassa, etc.) em maior ou menor quantidade.

A energia tornou-se num elemento indispensável na sociedade desde a revolução industrial. A luz, o calor, o transporte, a produção industrial, são serviços indispensáveis ao quotidiano dos cidadãos e das empresas que dependem somente do setor energético, no entanto, o uso dos combustíveis fósseis, em todas as suas formas, domina como fonte principal para produção de energia devido à situação provocada pelos preços acessíveis, facilidade de utilização e aparente inesgotabilidade dos recursos. No entanto, atualmente não se verifica esta situação e o consumo massivo destes recursos tem vindo a provocar sérios impactos a nível das reservas, da economia, do ambiente e consequentemente da saúde humana.

A constante preocupação relacionada com os referidos impactos associados aos combustíveis fósseis, tem promovido a procura de fontes de energia alternativas, nomeadamente renováveis, à conversão dos combustíveis diversificados de baixa qualidade em formas de energias úteis (energia térmica, produtos energéticos, etc.). Esta conversão ocorre através de processos termoquímicos com eficiências de conversão, que dependem do processo e da utilidade encontrada para as formas de energia disponíveis.

No caso dos combustíveis, e independentemente da origem, a conversão de energia presente nas ligações químicas das respetivas estruturas moleculares, através da sua destruição dá origem à libertação de calor (energia térmica), sendo que a sua conversão noutras formas de energia (produção de matérias primas, incluindo combustíveis) ocorre normalmente com eficiências limitadas (Neves, 2007).

A procura de alternativas e de soluções ambientais, levou à criação de estratégias de desenvolvimento nacional e internacional que enfatizam a utilização de fontes de energia renováveis, evitando as consequências das alterações climáticas associadas à utilização de combustíveis fósseis, orientadas para a redução das emissões de gases com efeito de estufa (GEE), como por exemplo: Conferência de Estocolmo (1972), Relatório de Brundtland (1987), Conferência do Rio-92 e consequentemente a Agenda 21 (1992),

Conferência de Berlim (1995), Protocolo de Quioto (1997), Conferência Rio+10 (2002), Conferência de Rio+20 (2012), entre outras.

É fundamental que a sociedade atual compreenda as limitações ao nível das atividades humanas dedicadas à utilização dos combustíveis para fins energéticos, para que a sociedade caminhe no sentido do modelo proposto para o futuro, denominado de desenvolvimento sustentável.

Atualmente, a União Europeia (UE) tem criado políticas e estratégias legislativas no sector energético que enfatizam a utilização de fontes de energia renováveis, evitando os custos associados às consequências das alterações climáticas e de forma a minimizar as quantidades de GEE emitidos.

1.1 RECURSOS ENERGÉTICOS NO MUNDO

A energia consiste numa grandeza termodinâmica equivalente a calor ou trabalho, podendo encontrar-se armazenada ou em circulação, ocorrendo na Terra sob diferentes formas: energia cinética, potencial, mecânica, elétrica, térmica, radiação, nuclear e química.

As principais fontes de energia disponíveis na Terra, com potencial para serem utilizadas pelo Homem, podem ser caracterizadas em dois grupos (Neves, 2007): (i) os recursos capitais de energia, tais como os combustíveis fósseis, a energia geotérmica e a energia nuclear; e (ii) as fontes de energia que decorrem direta ou indiretamente da energia do Sol ou da ação gravitacional da Lua.

Tendo em conta a disponibilidade energética atual e futura, as fontes mencionadas anteriormente podem ser classificadas em dois grupos distintos: fontes de energia renováveis, que representam cerca de 19% do consumo de energia final e subdividem-se em energia solar, energia geotérmica, energia das ondas, energia eólica, energia das marés, energia hídrica e energia de biomassa, e fontes de energia não renováveis que consistem em 81% do consumo total (combustíveis fósseis e energia nuclear), como demonstra a Figura 1.1 (REN21, 2013). Nos últimos anos, as pressões sobre o meio ambiente global e sobre a segurança energética, provocou um interesse crescente pelas fontes de energia renovável e pela diversificação da oferta mundial de energia (Tarelho et al., 2011).

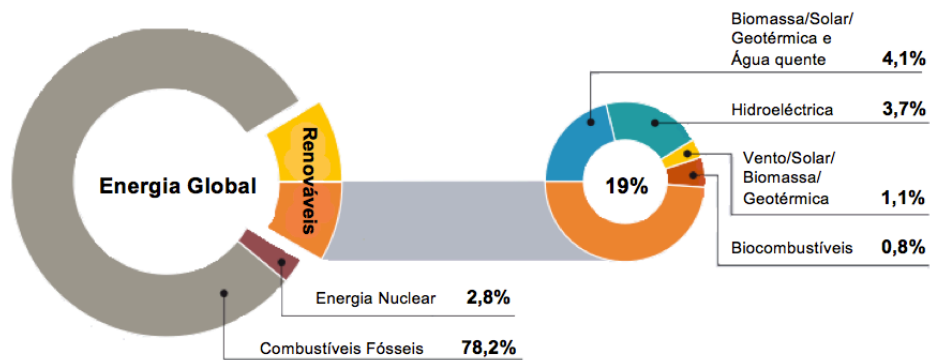


Figura 1.1 – Contribuição da energia renovável no consumo final de energia global em 2011. (Fonte: adaptado de REN21, 2013)

As fontes de energia renovável têm-se tornado, cada vez mais, numa opção viável devido aos custos dos combustíveis fósseis, aos impactos gerados no ambiente pelo uso destes e ao forte incentivo governamental para o aumento das fontes de energias alternativas através de tarifas de energia subsidiadas. As energias renováveis podem classificar-se quanto à sua disponibilidade no tempo, subdividindo-se em fontes de energia com potencial para um aproveitamento contínuo (energia hídrica, energia geotérmica e a biomassa) e em recursos cujo aproveitamento varia ao longo do tempo e das condições atmosféricas (energia eólica, energia das ondas, energia das marés e energia solar). Tendo em conta que estes sistemas energéticos destinam-se à produção e distribuição de energia elétrica, é indispensável que estas fontes sejam contínuas.

Os combustíveis fósseis presentes na natureza, caracterizam-se como fontes de energia não renováveis e resultaram de um processo de transformação da matéria orgânica muito lento, em condições anaeróbias, a baixa temperatura e por vezes a elevada pressão, durante um período de tempo representável apenas à escala geológica, ou seja, milhões de anos. Com a necessidade de evolução no setor energético, os combustíveis fósseis têm sido utilizados para produção de energia, com base em processos termoquímicos (combustão, gasificação e pirólise).

A UE tem estado na vanguarda da luta contra as alterações climática, incentivando a uma economia com baixas emissões de carbono. Desde 1990, quando se comprometeu até 2000 baixar as emissões de dióxido de carbono (CO₂), a UE tem tomado uma série de medidas políticas para a redução das emissões de GEE, nomeadamente através do 1º Programa Europeu de Alterações Climáticas (ECCP), lançado em 2000.

Recentemente foram definidos objetivos ambiciosos no domínio do clima e da energia para 2020, sendo que, em 2009 foi aprovado pela UE um pacote de legislação vinculativa para assegurar que esses objetivos sejam alcançados. Este pacote legislativo estabelece metas nacionais obrigatórias para as energias renováveis que refletem as diferenças dos Estados-Membros em termos de situações de partida e de potencial para aumentarem a produção deste tipo de energias.

As medidas tomadas destinam-se até 2020 reduzir em 20% as emissões de GEE na UE, onde a vigésima parte da energia produzida a partir de fontes de energia renováveis aumentará 20% e que a eficiência energética será melhorada em 20% (UE, 2013).

Se as diversas metas nacionais forem cumpridas, a UE atingirá no seu conjunto uma redução de 20%, conseguindo um aumento substancial na percentagem das energias renováveis no consumo de energia (UE, 2013).

1.1.1 UTILIZAÇÃO DE ENERGIA PRIMÁRIA E FINAL NA EUROPA

A produção de energia é um setor estratégico de uma qualquer economia: no setor doméstico, desde a cozinha ao conforto (luz, frio, calor), nos transportes, estando também na base de todos os setores económicos: agricultura, indústria e serviços, bem como, do processo científico. Uma elevada qualidade de vida da população gera grandes necessidades de energia, tendo ainda como consequência a geração de grandes quantidades de materiais residuais que importa gerir adequadamente sob pena de causar inevitavelmente poluição do ar, da água, dos solos com impactos locais, regionais e globais que são conhecidos.

Uma das fragilidades da Europa é a sua dependência energética em relação ao exterior. A UE é a segunda maior economia mundial, consome um quinto da energia produzida a nível mundial, mas possui muito poucas reservas. Desta forma, a dependência energética europeia tem consequências para a economia, uma vez que, há necessidade de importar petróleo e gás natural, representando uma perda económica significativa (UE, 2013).

Por estas razões, são concebidos objetivos europeus, como por exemplo: garantir o abastecimento energético; assegurar que os preços energéticos não impedem a sua competitividade; proteger o ambiente e lutar contra as alterações climáticas, e desenvolver as redes energéticas. Estes objetivos são assumidos de forma a que todos os Estados-Membros possam desenvolver as fontes de energia endógena que estejam ao seu alcance mas tendo sempre em conta as metas europeias em energias renováveis (UE, 2013).

A Figura 1.2 apresenta a evolução do consumo mundial de energia primária que cresceu 2,3% em 2013, notando-se um decréscimo desde 2011 (2,5%). O petróleo continua a ser o combustível dominante do mundo, no entanto, perdeu participação de mercado por 14 anos consecutivos, sendo que, as energias renováveis hidroelétricas e outras atingiram recordes de consumo mundial primário (6,7% e 2,2%, respetivamente) (Dudley, 2014).

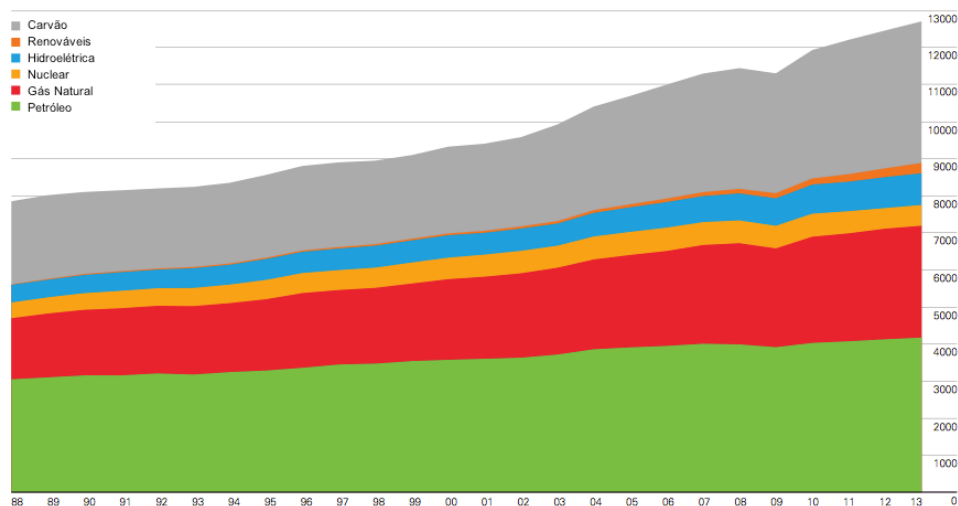


Figura 1.2 – Evolução mundial do consumo anual de recursos energéticos, em unidade Mtep.(Fonte: adaptado de Dudley, 2014).

Relativamente ao ano de 2012, não se nota qualquer alteração no consumo mundial de recursos, no entanto, em relação ao ano de 2011, o consumo de energia total aumentou cerca de 1,8%, sendo a parcela mais notória de aumento nas energias renováveis.

Segundo dados da REN21 (2014), relativos ao final do ano de 2013, a utilização de energias renováveis, a nível mundial, na produção de eletricidade corresponde a 22,1% crescendo cerca de 3% desde 2012, Figura 1.3. Relativamente às energias não renováveis continuam a ter um peso superior na produção de eletricidade, 77,9%, no entanto, com um decréscimo de aproximadamente 2% para o ano de 2011 (REN21, 2014).

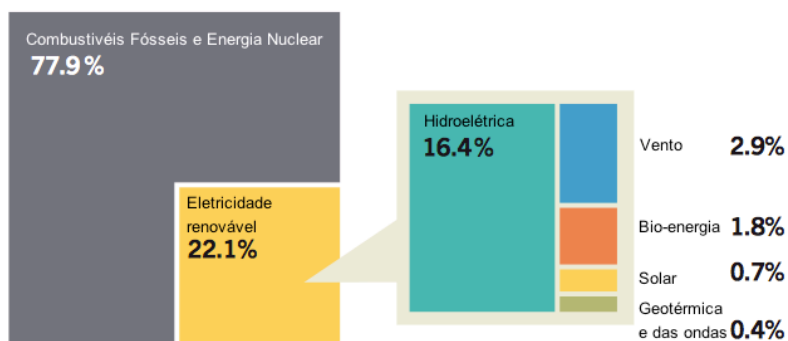


Figura 1.3 – Estimativa mundial da produção de eletricidade com base nos vários recursos energéticos (Fonte: adaptado de REN21, 2014).

1.1.2 UTILIZAÇÃO E CONSUMO DE RECURSOS ENERGÉTICOS EM PORTUGAL

Com base no estudo realizado pela Direção Geral de Energia e Geologia, após fortes quebras no consumo de energia final sentidas em 2011 e 2012, o ano de 2013 caracterizou-se pela estabilização nos consumos de energia final e primária. É de salientar que, apesar dos 7% de importações de petróleo e seus derivados, as exportações deste setor cresceram 43%.

O ano de 2013 distingue-se também, pelo aumento na produção doméstica de energia elétrica em 58%, provocando uma forte redução no consumo de carvão e gás natural na produção termoelétrica (-9% e -70% respetivamente).

A queda de cerca de 10% no saldo importador possibilitou que a dependência energética evoluiu-se de 79,4% em 2012 para 71,5% em 2013.

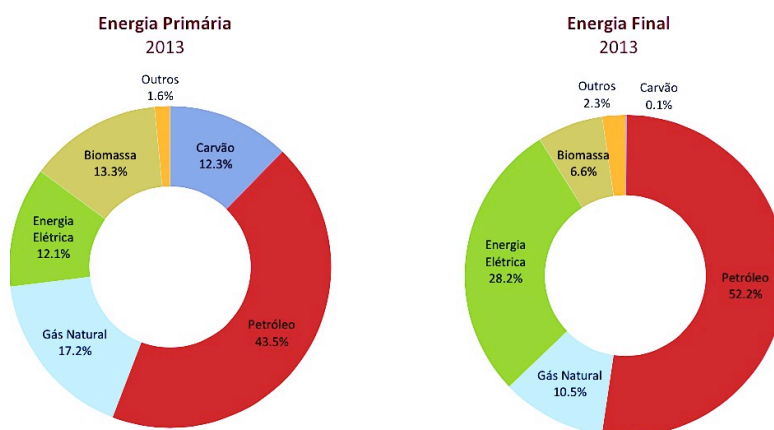


Figura 1.4 – Comparação do consumo de energia primária e final em Portugal para o ano de 2013 (Fonte: DGEG, 2013).

Desde o ano de 2005 que se verifica em Portugal, um decréscimo no consumo de energia primária e final (Figura 1.5). O consumo final de energia em 2013 sofreu um quebra de 1,2%, que é consequência principalmente da redução no consumo de derivados de petróleo e gás natural. Com um comportamento oposto, o consumo de energia primária subiu 0,5%, devendo-se sobretudo ao consumo no setor energético e ao consumo como matéria-prima (DGEG, 2013).

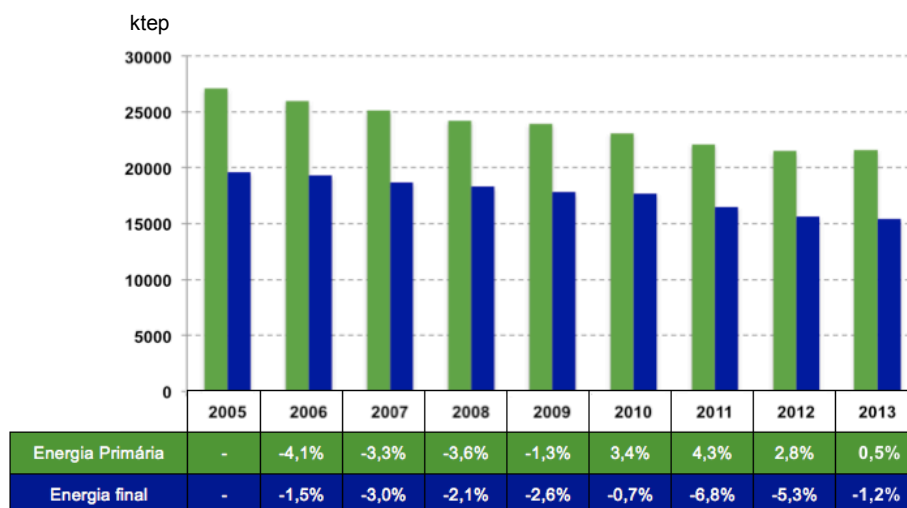


Figura 1.5 – Evolução dos consumos de energia primária e final em Portugal desde 2005 (Fonte: adaptado de DGEG, 2013).

A forte dependência em 7,9% de 2012 para 2013 (Figura 1.6), deve-se sobretudo ao consumo de carvão e gás natural para produção de energia elétrica, uma vez que, a produção doméstica cresceu 21%. A maior contribuição proveio da produção hídrica e da eólica. A produção e exportação de pellets tem vindo a aumentar, o seu peso no balanço energético é representado com 6% de exportações (DGEG, 2013).

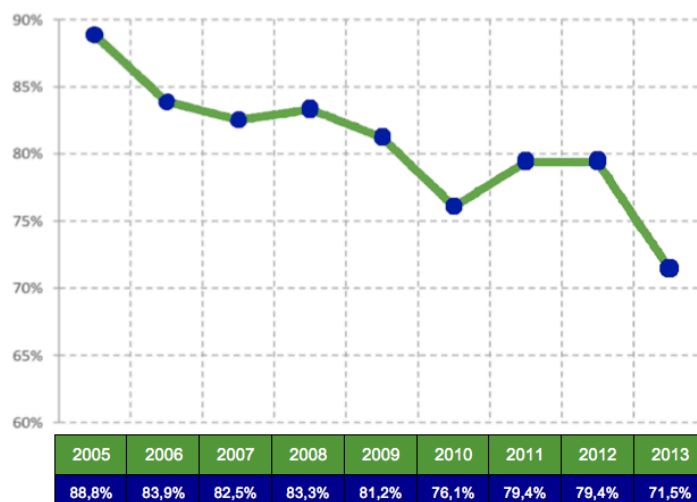


Figura 1.6 – Evolução da dependência energética em Portugal entre 2005 e 2013 (Fonte: adaptado de DGEG, 2013).

A dependência energética pode ser calculada com base na seguinte expressão:

$$\text{Dependência Energética} = \frac{\text{Importações} - \text{Exportações}}{\text{CEP} + \text{NMI} + \text{AI}} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

onde, CEP = Consumo de energia primária; NMI = Navegação marítima internacional e AI = Aviação internacional.

Relativamente à produção de energia elétrica em Portugal, esta tem aumentado com a contribuição das fontes renováveis. No entanto, a utilização de processos térmicos continua a ter a maior parcela (Figura 1.7) (APREN, 2013).

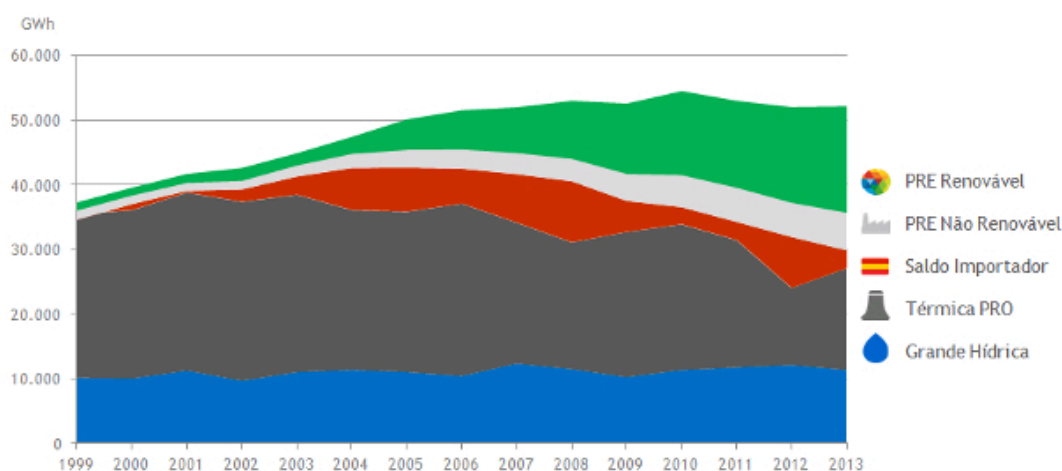


Figura 1.7 – Evolução da produção de energia elétrica em Portugal entre 1999 e 2013 (Fonte: APREN, 2013).

Com as metas estabelecidas pela UE para 2020 e o objetivo de satisfazer um quinto do consumo de energia a partir de fontes renováveis, a capacidade de produção de energias renováveis aumentou drasticamente na última década, a um ritmo superior ao das centrais convencionais.

Portugal tem contribuído para essa produção de eletricidade por fontes renováveis, com uma parcela maior na energia hídrica e de seguida a eólica (Figura 1.8).

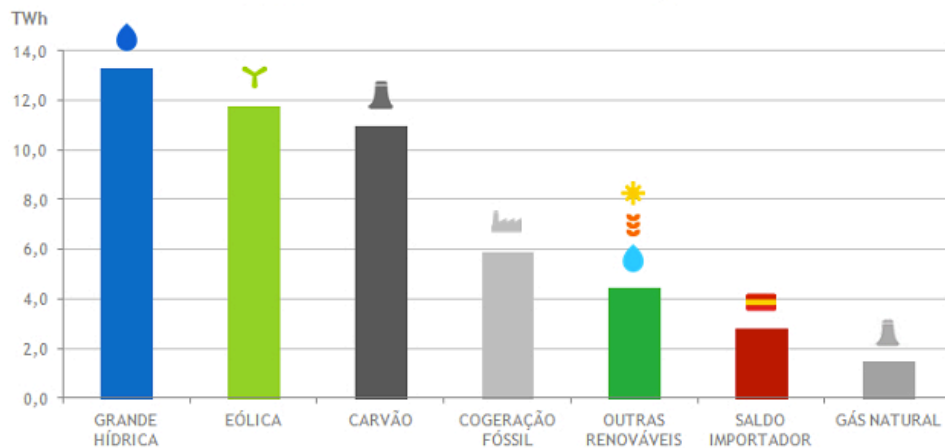


Figura 1.8 – Produção de eletricidade por fonte em Portugal em 2013 (Fonte: APREN, 2013).

Segundo dados da APREN, Portugal tem baseado a sua produção de eletricidade essencialmente em fontes de energia renováveis, sendo o saldo de importação muito reduzido (Figura 1.9).

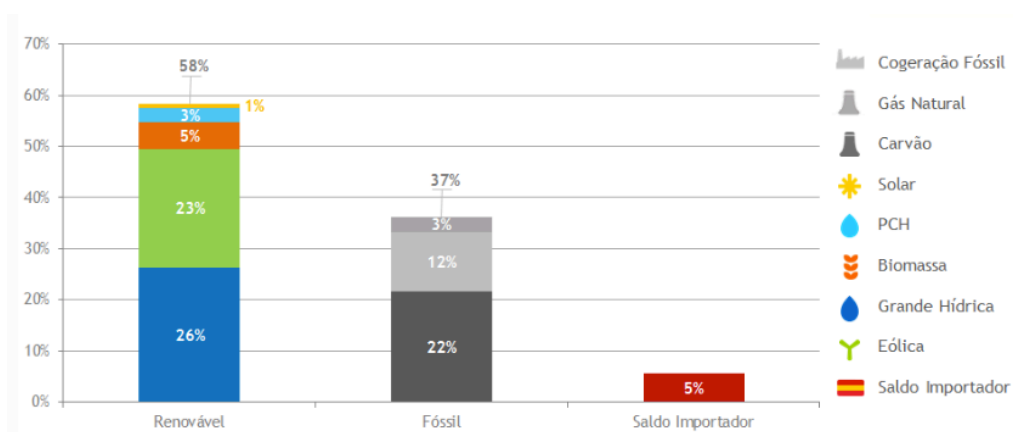


Figura 1.9 – Peso das diferentes fontes de produção de eletricidade em Portugal em 2013 (Fonte: APREN, 2013)

1.2 CARVÃO COMO COMBUSTÍVEL SÓLIDO

O carvão consiste numa rocha sedimentar, constituída por uma parte orgânica composta por carbono, oxigénio, hidrogénio, e em menores quantidades, enxofre, azoto, e uma parte inorgânica de diversos minerais. O carvão tem origem em materiais biológicos, plantas e restos de animais, através de um processo complexo, denominado de incarbonização, sob ação da temperatura e pressão, na ausência de oxigénio, ao longo de milhões de anos (Matos, 1995).

As reservas de carvão conhecidas em 2013 permitem assegurar as necessidades globais do planeta para os próximos 113 anos (Dudley, 2014), uma vez que, a sua disponibilidade é significativamente superior à do petróleo e do gás natural. A Figura 1.10 demonstra a evolução, por região, das reservas de carvão ao longo dos últimos anos, demonstrando um crescimento desde aproximadamente 2008 na Europa.

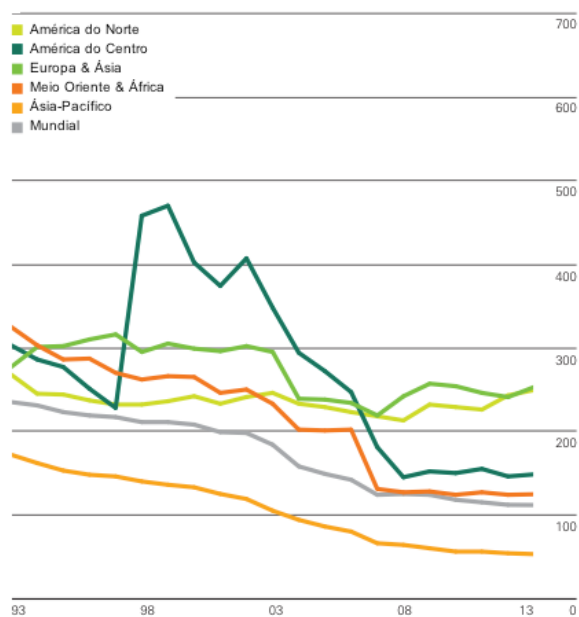


Figura 1.10 – Evolução das reservas de carvão desde 1993 até 2013, por região (Fonte: adaptado de Dudley, 2014).

É possível verificar que as maiores reservas se situam, atualmente, na Europa juntamente com a Ásia e a América do Norte.

Contrariamente às reservas de petróleo e de gás natural, as reservas de carvão encontram-se distribuídas de forma uniforme por todo o mundo, no entanto, são poucos os países que produzem quantidades suficientes deste recurso para ser exportado (Estado Unidos, China,

Rússia, Índia, Colômbia e Austrália). O país com uma produção mais significativa deste recurso é a Ásia-Pacífico, Figura 1.11.

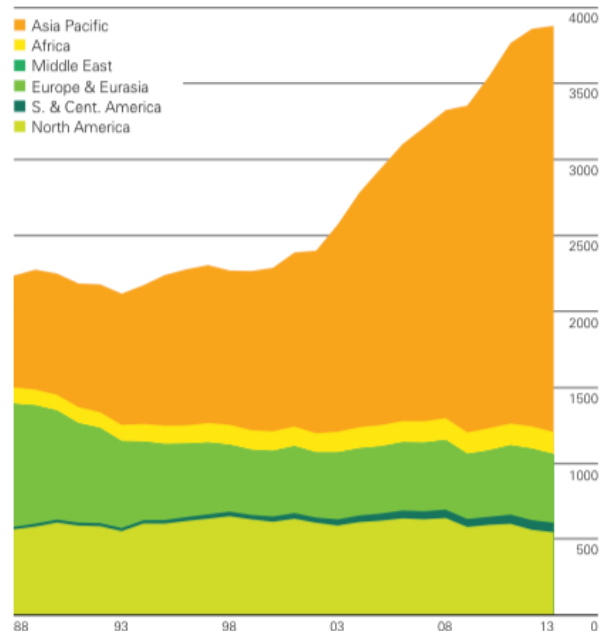


Figura 1.11 – Evolução da produção de carvão por região, de 1988 até 2013 (Mtoe) (Fonte: adaptado de Dudley, 2014).

Devido ao crescimento económico de alguns países, como a China e Índia (63% e 29% respetivamente) é de prever um crescimento exponencial no consumo do carvão total mundial em 2035, enquanto que, o consumo nos países da OCDE deverá diminuir cerca de 0,8%.

As várias tipologias do carvão podem ser distinguidas com base nas propriedades químicas e físicas, que determinam posteriormente, a sua variedade de utilização. Como foi referido inicialmente, o carvão é composto essencialmente por matéria orgânica e em menores quantidades por matéria inorgânica, no entanto, é a combinação dos elementos presentes na matéria orgânica que faz variar a tipologia do carvão. O conteúdo em carbono fixo e a matéria volátil que condiciona o poder calorífico deste recurso.

Existem quatro técnicas principais de conversão do carvão: gasificação, combustão, liquefação e pirólise.

A partir da gasificação de carvão, é possível produzir um gás que pode ser usado como combustível para produção de eletricidade ou, matéria prima para a síntese, nomeadamente de compostos tais como os derivados de petróleo.

Os sistemas de conversão energéticos baseados na gasificação denominados de *Integrated Gasification Combined Cycle* (IGCC) ou *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC) têm vindo a ser desenvolvidos devido à sua facilidade de redução/captura de CO₂. O CO₂ capturado pode ser utilizado posteriormente na indústria para o fabrico de diversos produtos químicos (p.e. metanol e ácido acético), na produção de gás síntese, entre outros (Renganathan et al., 2012).

1.3 CONVERSÃO DE COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS

As principais economias mundiais, basearam-se nos combustíveis fósseis (principalmente petróleo, gás natural e carvão) como a principal fonte de produção de energia mundial, estabelecendo um consumo intensivo destes recursos com base no conceito de fontes inesgotáveis e sustentáveis. No entanto, atualmente este facto não se verifica e em consequência ocorre um aumento nos custos de extração e utilização destes recursos.

Devido a esta problemática, o futuro energético passa por uma adaptação a curto/médio prazo de novas formas de energia, como por exemplo, recursos agrícolas, florestais e resíduos com base em tecnologias de conversão energética. A biomassa é considerada a fonte de energia renovável com maior potencial para contribuir para as necessidades energéticas da sociedade moderna (Bridgwater, 2003). Este recurso energético pode ser convertido em energia através de processos térmicos, biológicos e físicos.

Os combustíveis sólidos apresentam um reduzido número de processos de conversão, comparativamente aos existentes para combustíveis líquidos e gasosos, no entanto, geralmente ocorrem em pequeno número sistemas mas com elevada capacidade de produção de energia térmica (Bridgwater, 2003).

Estes processos termoquímicos de conversão dependem dos fluxos de calor e das reações químicas, que por sua vez dependem de um conjunto de condições químicas e físicas associadas ao tipo de combustível utilizado e ao produto final que se pretende. De acordo com o produto final pretendido, os processos termoquímicos de conversão podem classificar-se em pirólise, gasificação e combustão (Bridgwater, 2003; Pereira et al., 2012). O processo de combustão é utilizado quando o objetivo consiste na conversão total do combustível em energia térmica, enquanto que, a gasificação e a pirólise permitem recuperar parte da energia química do combustível nos produtos. No conjunto das tecnologias de conversão termoquímica apresentadas, a gasificação consiste no processo que representa maior eficiência em relação aos restantes processos (combustão e pirólise)

(Bridgwater, 2003). Os processos termoquímicos referidos anteriormente ocorrem a elevadas temperaturas e numa sequência de fases, onde primeiramente sucede a etapa de secagem que permite a libertação do vapor de água existente à superfície e nos poros intersticiais do combustível.

1.3.1 COMBUSTÃO

A combustão pode ser definida como um processo de oxidação exotérmica, que ocorre a temperaturas elevadas (Basu, 2006). A energia armazenada nas ligações químicas do combustível é convertida em energia térmica, que posteriormente é utilizada em diferentes locais para produção de eletricidade e calor (Abuelnuor et al., 2014).

Numa combustão completa ocorre uma sequência de reações homogéneas entre as espécies, onde o carbono é oxidado a dióxido de carbono e o hidrogénio é oxidado a água, sendo que estes gases de combustão podem ser utilizados em unidades de pequena dimensão para aquecimento da água, produção de vapor ou para fornecer energia a outros processos termoquímicos. A combustão incompleta leva à formação de diversos produtos não desejados devido à falta de oxigénio. O excesso de ar é um dos principais parâmetros do processo de combustão para se obter uma elevada eficiência de conversão em calor, sendo que, este requisito depende das características físicas e químicas do combustível (Abuelnuor et al., 2014).

O tempo de residência, a temperatura e a turbulência são as três variáveis principais de um processo de combustão. Num reator de leito fluidizado, cujas condições internas favorecem a recirculação de sólidos quentes, em que a temperatura de combustão é homogénea, fornece um longo tempo de residência e é adequada a uma significativa variedade de tipo de combustível (Basu, 2006).

No estudo da combustão, as características do combustível podem ser agrupadas em químicas, térmicas e físicas. As propriedades químicas, tais como: o poder calorífico dos voláteis, os produtos da pirólise e o poder caloríficos do carvão. Propriedades como a condutividade térmica, a emissividade, que varia com o teor de humidade, o calor específico, a temperatura e o grau de degradação térmica são propriedades térmicas importantes na combustão. Por outro lado, a densidade, a porosidade, a área de superfície interna e o tamanho da partícula são propriedades físicas (Abuelnuor et al., 2014).

No processo de combustão, uma partícula de combustível ao entrar no reator sofre a seguinte sequência de etapas: aquecimento e secagem, desvolatilização, fragmentação

primária (em alguns tipos de carvão), e por fim, a combustão do carvão e a fragmentação secundária deste (Basu, 2006).

1.3.2 PIRÓLISE

O processo de pirólise ou desvolatilização consiste na degradação térmica do combustível na ausência de oxigênio, onde ocorre a transformação do combustível em gases leves (H_2 , CO_2 , CO , H_2O , CH_4 e hidrocarbonetos), alcatrões (moléculas orgânicas pesadas na forma gasosa) e carbonizado (fração sólida constituída essencialmente por carbono e minerais).

Tendo em conta as condições de funcionamento, o processo de pirólise pode ser dividido em três subclasses: pirólise convencional (carbonização) que consiste na decomposição térmica lenta e irreversível dos componentes orgânicos; a pirólise rápida que é caracterizada pela utilização de altas temperaturas e por um arrefecimento rápido dos produtos líquidos e flash pirólise. O que difere entre estes três tipos de pirólise são parâmetros operacionais que estão apresentados na Tabela 1.1 (Balat, 2008; Yaman, 2004).

Tabela 1.1 – Parâmetros operacionais dos vários processos de pirólise (Fonte: adaptado de Balat, 2008; Yaman, 2004).

	Pirólise convencional	Pirólise convencional	Pirólise flash
Temperatura (K)	550 - 950	850 - 1250	1050 - 1300
Velocidade de aquecimento (K/s)	0,1 - 1	10 - 200	> 1000
Tamanho das partículas (mm)	5 - 50	< 1	< 0,2
Tempo de residência do sólido (s)	450 - 550	0,5 - 10	< 0,5

Considerando o estudo da pirólise convencional, as reações químicas neste processo ocorrem de forma lenta e a baixas temperaturas, no entanto, os mecanismos de reação são complexos mas podem ser definidos em cinco etapas (Balat, 2008; Chern & Hayhurst, 2010):

- Transferência de calor para as partículas de carvão (processo de secagem): perda de humidade e alguns voláteis;
- Decomposição química do carvão com libertação de material volátil gasoso (CO e CO_2);
- Parte do calor libertado anteriormente é transferido novamente para o carvão ocorrendo uma reação exotérmica, que provoca o aumento da temperatura e emissão de CH_4 e etano (C_2H_6);

- Necessidade de energia externa para continuar o processo;
- Decomposição completa do combustível.

A quantidade de produtos formados e as suas propriedades são afectadas por parâmetros como: diâmetro da partícula, humidade inicial, temperatura, pressão, poder calorífico e tempo de reacção (Commandré et al., 2011; Matos, 1995).

Este método tem sido utilizado para a produção comercial de um amplo conjunto de combustíveis, solventes e produtos químicos a partir de matérias-primas, como a biomassa.

Em todos os processos de conversão termoquímica, a pirólise desempenha um papel fundamental na cinética das reacções e, portanto, no projeto do reator e na determinação da distribuição do produto, da sua composição e propriedades.

1.3.3 GASIFICAÇÃO

A gasificação surge como um processo tecnológico de conversão de matérias-primas sólidas num combustível gasoso com melhor eficiência de combustão e que possa ser utilizado como matéria-prima noutros processos.

O processo de gasificação consiste num "conjunto de processos que convertem combustíveis sólidos ou líquidos num combustível gasoso com ou sem contacto com um agente de gasificação" (Basu, 2006).

Na degradação térmica do sólido, na presença de um agente de gasificação (O_2 , H_2O (g), CO_2 , ou mistura destes componentes) ocorre um conjunto de reacções heterogéneas entre o combustível sólido (carbonizado) e as espécies gasosas da atmosfera envolvente, dando origem a uma mistura gasosa constituída por CO , CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 e outros hidrocarbonetos (alcatrões) (Aravind & Jong, 2012; Richardson et al., 2012), na Figura 1.12 é possível observar a composição típica deste gás. A composição deste gás depende de fatores como a composição do combustível, o agente de gasificação, o conteúdo em humidade, o tipo de reator, a temperatura de reacção e da oxidação dos produtos da pirólise (Bridgwater, 2003).

Composição típica do gás de síntese

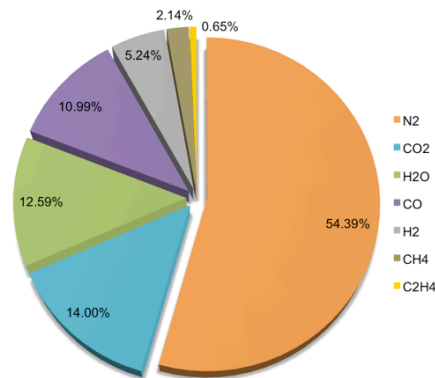


Figura 1.12 – Composição típica de um gás de síntese utilizando ar como agente de gasificação (Fonte: adaptado de Aravind & Jong, 2012)

O processo de gasificação pode ser descrito numa sequência de fases (Bridgwater, 2003; Richardson et al., 2012), como é demonstrado esquematicamente na Figura 1.13:

- Pré-tratamento: crivagem e secagem (desvolatilização) do combustível sólido;
- Gasificação (900°C - 1200°C) com recurso a um agente de gasificação;
- Purificação do gás obtido: remoção de partículas, alcatrões e algumas impurezas inorgânicas;
- Conversão do combustível em combustíveis secundários para posterior utilização comercial (etapa opcional).

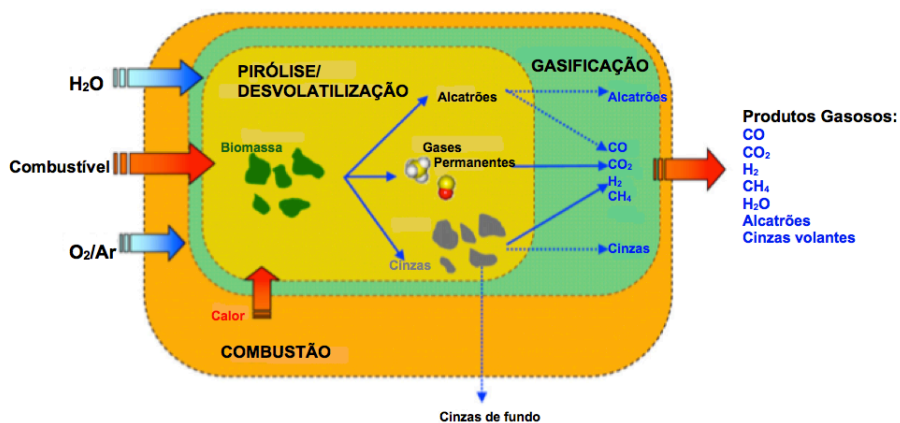


Figura 1.13 – Esquema do processo de gasificação (Fonte: adaptado de Gómez-Barea & Leckner, 2010).

A sequência de reações que ocorrem no reator de gasificação, são essencialmente reações heterogêneas gás-sólido, onde ocorre o consumo do combustível sólido pela fase gasosa. No entanto, na ocorrência da gasificação do carvão ou da biomassa este processo reativo

pode ser descrito em três etapas (Van de steene et al., 2011): primeiramente, adsorção do gás reagente sobre o carbono ativo livre; de seguida as reações C-Gás (Gás = CO₂, H₂O, O₂), e por fim, a desadsorção dos produtos gasosos (H₂, CO e CO₂). Os mecanismos das reações heterogêneas será visto com maior pormenor no Capítulo 2.

1.4 TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO

Os processos de conversão de combustíveis requerem tecnologias específicas onde as reações heterogêneas possam ocorrer de forma controlada, os reatores heterogêneos, que podem ser classificados tendo por base o método de transferência de calor, o agente de gasificação, a capacidade térmica e o design técnico (Zuberbühler et al., 2005).

Com base na classificação anterior, é possível identificar três de modos de contacto gás-sólido: leito fixo, leito fluidizado e *entrained flow* (Gómez-Barea & Leckner, 2010). Estes reatores apresentam comportamentos hidrodinâmicos distintos, principalmente relacionados com a mobilidade e a concentração das partículas no reator (Matos, 1995).

Um determinado leito de partículas sólidas quando sujeito à passagem de um gás com caudal crescente através dos seus interstícios, passa por alguns dos regimes hidrodinâmicos apresentados na Figura 1.14. A situação do regime em leito fixo acontece para caudais pequenos, onde as partículas preservam a mesma posição relativa; com o aumento do caudal as partículas adquirem mobilidade ficando em suspensão (fase denominada de emulsão), ou seja, o leito fica no estado fluidizado onde é possível observar a passagem de gás sob a forma de bolhas; para caudais ainda mais elevados, as partículas são completamente arrastadas (Matos, 1995).

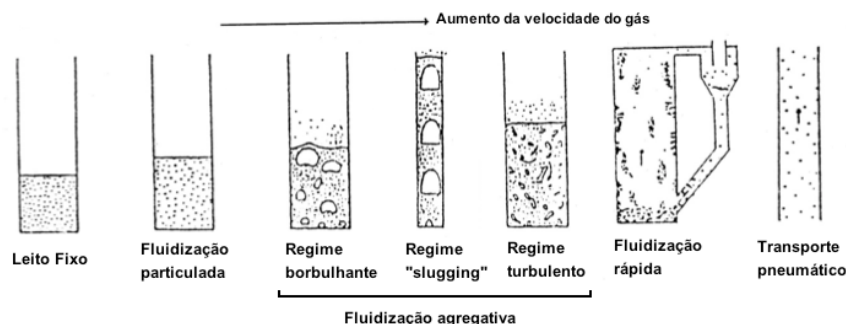


Figura 1.14 – Classificação de regimes de escoamento quando um caudal de gás flui através de um leito de partículas sólidas (Fonte: Matos, 1995).

1.4.1 LEITO FIXO

Os gasificadores de leito fixo podem ser caracterizados em dois tipos (Figura 1.15): reatores em contracorrente (*Updraft*), onde o agente de gasificação flui de baixo para cima e o combustível em sentido contrário, permitindo uma excelente troca energética, no entanto, produzem um elevado teor em alcatrões; e reatores em co-corrente (*Downdraft*) onde o agente de gasificação e o combustível fluem no mesmo sentido e o gás sai do reator perto da zona mais quente, o que faz com que o gás produzido funcione como um craqueador de alcatrões (Basu, 2006; Gómez-Barea & Leckner, 2010).

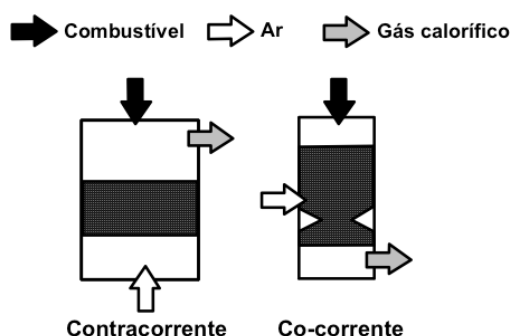


Figura 1.15 – Reatores de leito fixo (contracorrente e co-corrente) (Fonte: adaptado de Zuberbühler et al., 2005).

1.4.2 LEITO FLUIDIZADO

Num leito fluidizado o ar e o combustível são misturados num leito de material inerte (p.e. sílica de areia) a elevadas temperaturas, obtendo condições homogêneas de temperatura devido às transferências de calor rápidas ao longo de todo reator. Este tipo de reator apresentam características únicas tais como a uniformidade da temperatura, os elevados coeficientes de transferência de calor associados à mobilidade das partículas sólidas, longos períodos de operação e a renovação contínua do material do leito. A temperatura de operação é limitada pelo conteúdo do leito, bem como, o conteúdo de alcatrão no gás resultante. Este tipo de reator apresenta condições heterogêneas de escoamento, geradas pelas várias fases ao longo do processo sendo designadas de forma corrente por "fase" para nomear quer as bolhas ("fase" bolha ou "fase" diluída) quer a emulsão ("fase" emulsão ou "fase" particulada ou "fase" densa) (Matos, 1995; Zuberbühler et al., 2005).

Este tipo de reator apresenta um padrão de escoamento mais complexo do que o leito fixo devido ao contacto gás-sólido que cria vários compartimentos de escoamento (fase bolha e

emulsão) através dos quais se reparte o caudal de gás e ocorre a transferência de massa (Matos, 1995).

Tendo em conta a hidrodinâmica do escoamento, um leito fluidizado pode ser subdividido em leito fluidizado borbulhante e circulante. O leito circulante permite obter eficiências de conversão superiores comparativamente ao borbulhante, uma vez que, consiste num sistema mais alto que permite a recirculação contínua de partículas aumentando o tempo de residência destas. Relativamente à velocidade superficial do escoamento, o leito circulante opera com valores superiores, na gama dos 2 - 5 m/s, enquanto que o leito borbulhante varia entre 0,5 - 2 m/s, mantendo apenas a proporção de gás necessária para fluidização (Basu, 2006; Gómez-Barea & Leckner, 2010).

1.4.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA TECNOLOGIA DE CONVERSÃO EM LEITO FLUIDIZADO

A conversão em leito fluidizado apresenta um conjunto de vantagens comparativamente às restantes tecnologias, que explicam o crescente interesse por esta tecnologia (Matos, 1995):

- Flexibilidade relativamente ao tipo de combustível, permitindo a utilização de uma ampla gama de matérias-primas a gasificar;
- Permite a utilização de combustíveis de má qualidade, com teores em cinzas elevados e baixos teores de voláteis;
- Distribuição homogénea da temperatura ao longo de reator;
- A presença de adsorventes sólidos (CaO ou MgO) permite o controlo de emissões de SO₂;
- Opera a temperaturas compreendidas entre 800 e 950°C, que permitem a redução de concentrações de NO_x-térmico e, também, a possibilidade de fusão e colmatagem do sistema por cinzas;
- O contacto com o enchimento adsorvente ou o uso do próprio carvão pode reduzir de modo importante as emissões de óxidos de azoto (NO_x);
- Consiste num incinerador de características adequadas de tempo, temperatura e turbulência (3T's);
- Opera com partículas até cerca de 1cm, exigindo menos energia de trituração.

Como todos os processos tecnológicos, a tecnologia em leito fluidizado também acarreta algumas desvantagens (Matos, 1995):

- Exige uma potência de ventilação apreciável para vencer as perdas de carga do distribuidor do leito;

- Apresenta uma pequena margem de controlo na produção de vapor;
- Está sujeito a erosão e corrosão nos permutadores que estão mergulhados no leito;
- Necessita de um sistema de despoeiramento eficiente, uma vez que, os gases de combustão transportam quantidades significativas de partículas finas, incluindo o próprio carvão;
- Emite níveis de N_2O superiores aos verificados nos outros sistemas de combustão.

1.5 FENOMENOLOGIA DAS REAÇÕES DE GASIFICAÇÃO

Diversos estudos relacionados com os processos de gasificação do carvão concluem que fatores como o tamanho e a forma das partículas, o tipo de carvão, a temperatura, a pressão parcial dos gases, entre outros, têm grande influencia nas reações.

A temperatura é um dos fatores determinantes nas reações, sendo que este parâmetro, aumenta a taxa de gasificação (Van de steene et al., 2011). A temperatura ideal para a gasificação do carvão em leito fluidizado, situa-se na entre os 800-900°C. Apesar do aumento da temperatura permitir um aumento na conversão do carbonizado, a temperaturas superiores irá ocorrer a sinterização de cinzas e do material do leito (Gómez-Barea & Leckner, 2010).

Relativamente à forma e ao tamanho das partículas, a presença de partículas grandes provoca uma diminuição da velocidade de reação, bem como, a forma das partículas tem influência na reatividade e transferência de massa e calor. Este facto deve-se à partícula mais fina ter uma área superficial externa maior e a resistência que oferece na difusão dos poros ser reduzida (Mani et al., 2011; Van de steene et al., 2011). Numa comparação entre partículas esféricas e com lascas para o mesmo volume, Groeneveld & Swaaij (1980) verificaram, que as partículas esféricas são menos reativas. No entanto, outros autores investigaram o comportamento de partículas de madeira com forma de paralelepípedo e observaram que a reatividade foi consideravelmente maior quando as partículas eram posicionadas com as fibras na direção do caudal de gás (Van de steene et al., 2011). A explicação pode estar na origem dos diferentes tipos de carvão, na respetiva estrutura com diferentes reatividades intrínsecas e na área superficial disponível, que se revela como fator mais importante na quantidade de átomos de carbono ativos, ou seja, que intervêm na reação e que determinam a velocidade de reação química (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

A velocidade com que o sólido carbonáceo é gasificada depende da reatividade e da área superficial, vindo expresso em $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$; tendo a grafite (com grande quantidade de carbono) a maior reatividade (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

Relativamente à pressão, apenas tem um papel influente na gasificação quando toma valores elevados. Sendo que, à mesma temperatura no processo de gasificação com o CO_2 um aumento da pressão até 4 bar não tem qualquer influência no processo, no entanto, para valores acima do referido valor já afeta negativamente porque promove a reação de *Boudouard* e a reação *Water-gas* no sentido inverso (Renganathan et al., 2012).

1.5.1 REATIVIDADE DO CARVÃO

A reatividade do carvão consiste num parâmetro que depende de vários fatores como a massa e o diâmetro inicial das partículas, a área da superfície externa, a superfície reativa inicial, a pressão, a temperatura do gás e da partícula, a conversão instantânea do carbonizado, a porosidade e o conteúdo em matéria mineral (Gómez-Barea & Leckner, 2010; Kumar & Ghoniem, 2013).

A presença de catalisadores permite o aumento da velocidade das reações de gasificação, ou seja, a presença de determinadas substâncias com atividade catalítica (Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 , óxidos de ferro, etc.) aumenta a reatividade do carbonizado e consequentemente o grau de conversão da reação (Irfan et al., 2011). Metais alcalinos e alcalino-terrosos são considerados os mais eficientes, no entanto, os catalisadores mais utilizados são os de dolomite calcinados, ferro e níquel (Irfan et al., 2011; Richardson et al., 2012). Os metais alcalinos presentes na biomassa têm influência na decomposição térmica da biomassa, sendo que o elementos mais importantes são o potássio (K), o sódio (Na) e o níquel (Ni) que reduzem a duração da pirólise (Saddawi et al., 2012). A utilização de cinzas de biomassa também poderá ter efeito catalítico na reação de gasificação, devido à presença de metais (Nanou et al., 2013).

A utilização de catalisadores é favorável a temperaturas mais baixas, uma vez que, como já foi referido a temperaturas superiores pode dar-se a sinterização do material do leito.

Outro parâmetro que define a reatividade do carbonizado é a área BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) que é tanto maior quanto maior for a área de contacto gás-sólido que depende do raio médio dos poros, diminuindo com o aumento deste parâmetro. Os poros de carbonizado permitem o acesso do reagente gasoso ao interior da partícula, aumentando a área superficial disponível, sendo os macroporos, $d_p > 50 \text{ nm}$, onde domina o teor de carvão, e os

microporos, $d_i < 0,8\text{nm}$ ou $0,8 < d_i < 2\text{nm}$ com alto teor de carbono. Uma possível razão para a área de superfície BET aumentar com o teor de carbono pode dever-se ao processo de desvolatilização, onde ocorre o aumento e coalescência dos poros (Dhaneswar & Pisupati, 2012).

Contudo, o carvão com maior número de microporos tem mais átomos de carbono ativos, e por isso, a reatividade é maior (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

1.5.2 FORMAÇÃO E EMISSÃO DE FULIGEM

Durante a realização experimental deste trabalho observou-se a presença de partículas de fuligem, tal como já havia sido observado por Marques (2013).

A formação de fuligem em reações de conversão de carvão está relacionada com a presença de hidrocarbonetos, sendo ainda um processo mal conhecido, por isso, alvo de muitos estudos. A fuligem consiste, normalmente, em agregados de partículas individuais pseudo-esféricas em que o diâmetro pode variar entre 10-40nm, podendo atingir os 500nm em sistemas de pirólise.

A fuligem pode ser um produto indesejável, podendo provocar problemas em motores (p.e. motores de combustão interna a gásóleo), problemas ambientais e respiratórios. No entanto, também se pode tornar num produto desejável, por exemplo na produção de matéria-prima para o fabrico de tinteiros ou para a incorporação em pneus.

Atualmente, os principais precursores na formação de fuligem são os PAH's (alcatrões), que são produtos de uma pirólise primária. Segundo Marques (2013) a identificação de PAH's como originários de fuligem está relacionada com as semelhanças na composição a nível atómico dos materiais. Desta forma, as incertezas associadas a este produto está, essencialmente, na identificação dos seus precursores gasosos, na cinética de reação e na sua etapa de formação.

Segundo o estudo apresentado por Marques (2013), numa primeira fase, através da análise visual do carbonizado antes e depois de cada ensaio foi possível verificar a deposição de uma camada de carbonáceo na superfície do carbonizado (camada relativamente mais escura de poeira carbonácea) que, se soltava facilmente por fricção entre os dedos (Figura 1.16).



Figura 1.16 – Aspeto visual do carvão antes e após a reação de gasificação, respetivamente (dados ensaio: granulometria: 710-1000 μm ; $T = 930^{\circ}\text{C}$; 20% CO_2); fricção da camada superficial do carbonizado após ensaio (Fonte: Marques, 2013).

A fim de estudar, em concreto a emissão de fuligem, Marques (2013) recolheu as amostras de carbonizado no final de todos os ensaios e pesou a massa, a fim de determinar a influência das diferentes variáveis (concentração CO_2 e temperatura) na emissão. No final, concluí que, relativamente à concentração de CO_2 , ocorreu uma diminuição na quantidade de fuligem emitida com o aumento da concentração, a temperaturas mais baixas (880°C - 780°C), no entanto, às temperaturas mais elevadas ocorre um aumento desta (930°C - 905°C). No que diz respeito à temperatura, a conclusão a retirar é a mesma que a apresentada anteriormente, ou seja, a emissão de fuligem depende das duas variáveis apresentadas. Por fim, Marques (2013) conclui que a dependência da temperatura deve-se a dois fatores: para temperaturas baixas não são formados os percursos necessários para a formação, e esses percursos sofrem pirólise e oxidação a altas temperaturas.

1.5.3 O EFEITO CATALÍTICO DAS CINZAS

No processo de combustão da biomassa, em leito fluidizado, resultam dois tipos de cinzas: cinzas de fundo e cinzas volantes. Este tipo de cinzas têm como principais constituintes elementos inorgânicos, que geralmente pertencem à estrutura orgânica do combustível (oxigénio, enxofre e azoto).

As cinzas consistem na fração inorgânica que resulta da combustão e que contém a maior parte da fração de minerais da biomassa numa variedade de forma, tais como, catiões ligados a compostos orgânicos, sais inorgânicos e minerais (Khan et al., 2008). Os principais componentes encontrados nas cinzas de biomassa são Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, P, Cl na forma de óxidos, hidróxidos, cloretos, sulfatos e carbonatos (Skrifvars et al., 1998). No entanto, a composição das cinzas varia consoante a tipologia da biomassa (florestal, casca

eucalipto, estilha de pinheiro, etc.) e com a tecnologia de conversão utilizada (Loo & Koppejan, 2008).

Segundo (Hattingh et al., 2011) um dos fatores que controlam a reatividade do carvão consiste no efeito catalítico de constituintes inorgânicos presentes nas cinzas, como Ca^- , K, e Mg Na^- . A estrutura macromolecular de alguns tipos de carvão é caracterizada pela quantidade significativa de grupos de ácido carboxílico, sendo que, a fração de H^+ desses grupos é permutada com cátions metálicos (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{3+}) aumentando a reatividade da superfície do carvão no processo de gasificação, sendo o composto Ca^{2+} o que desempenha um papel catalítico mais importante.

Concluindo, e com base em alguns estudos realizados por vários autores e apresentados por (Hattingh et al., 2011) o efeito catalítico das cinzas varia com a composição destas, sendo que a reatividade aumenta com o conteúdo em Ca^{2+} , Mg^{2+} e com o índice alcalino.

1.6 APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

Este trabalho tem como principal objetivo o estudo das reações químicas heterogêneas envolvendo carbonizado e diferentes gases. O estudo das reações químicas heterogêneas surge com a necessidade de compreender melhor as interações gás-sólido que ocorrem nos processos termoquímicos (p.e. pirólise, gasificação e combustão).

Esta temática tem uma elevada importância, uma vez que, está subjacente a um conjunto diversificado de processos termoquímicos tais como a conversão de combustíveis em energia ou o tratamento de resíduos sólidos (p.e. incineração). A aplicação das reações heterogêneas em leito fluidizado utiliza reatores químicos de contacto gás-sólido, que importa modelizar em termos dos fenómenos de transferência de massa entre fases e das condições de reação ao nível das partículas reativas.

No presente trabalho foram definidas tarefas específicas, como a revisão bibliográfica, a preparação e caracterização de leitos de partículas (areia, material ferromagnético, cinzas de fundo e cinzas de sobreaquecedor), bem como, das amostras de carbonizado e do equipamento de ensaio (reator de leito fluidizado e sistema de monitorização), a calibração dos equipamentos de medida, e por fim, o ensaio do reator em diferentes condições de operação e a monitorização, registo, tratamento e análise da informação recolhida.

As diferentes condições de operação de estudo, incluem o efeito da temperatura, da concentração de reagentes e do tipo de leito em estudo, tendo em vista a aquisição de informação cinética.

2 MODELAÇÃO DE REAÇÕES DE GASIFICAÇÃO DE CARBONIZADO EM LEITO FLUIDIZADO

2.1 INTRODUÇÃO

No processo de gasificação de carvão em leito fluidizado coexistem várias fases (sólida e gasosa) que interagem por via homogénea, catalítica ou heterógena. A reação química de uma substância em fase sólida com uma fase gasosa denomina-se de reação heterogénea. Neste tipo de reação a transformação dos reagentes em produtos envolve pelo menos duas fases, denominando-se num sistema bifásico, entre as quais podem ocorrer transferências de massa e de energia (Hattingh et al., 2011).

Neste trabalho, são objeto de estudo dois tipos de reação: uma que envolve o carbonizado (sólido) e o CO_2 (gás) (reação heterogénea), variando a composição do leito; e a reação entre o CO e o O_2 (gases) (reação homogénea) mudando do mesmo modo a composição do leito.

A modelização das reações heterogéneas exige o controlo de um conjunto de parâmetros físico-químicos que permitem avaliar a velocidade de reação, tais como a taxa de conversão, as características do combustível (i.e. composição, morfologia, estrutura, reatividade do carvão), a composição dos gases, a pressão do ensaio que deve ser uniforme, o contacto entre as várias fases e a temperatura de ensaio que tem influencia posteriormente na velocidade de reação (Gómez-Barea & Leckner, 2010).

A reação heterogénea de um sólido carbonáceo que provém da biomassa do tipo lenhoso, portanto um sólido poroso, ocorre numa sequência de processos apresentados de seguida (Niksa et al., 2003):

1. Transporte das moléculas de reagente da fase fluída até à superfície da partícula de carbonizado, por convecção e/ou difusão;
2. Adsorção das moléculas de reagentes pela superfície da partícula;
3. Reação(ões) envolvendo várias combinações de moléculas adsorvidas na própria superfície e as moléculas na fase gasosa;
4. Desadsorção das moléculas de produtos através dos poros até à superfície externa da partícula;
5. Transporte das moléculas de produtos da superfície externa da partícula do carbonizado para a fase fluída.

A primeira e a última etapas referidas anteriormente estudam os processos de transferência de massa, enquanto que, as restantes necessitam de um estudo mais pormenorizado relacionado com os processos físico-químicos.

A taxa de conversão de reação num sistema heterogéneo depende do contacto entre a fase gasosa e a fase sólida, bem como, de fatores que controlam as reações como por exemplo: temperatura, concentração e pressão. O contacto entre as várias fases pode caracterizar-se em processos físicos de transporte que limitam a velocidade das reações químicas relacionados com o processo difusivo dentro dos poros das partículas, com os fluxos difusivos através da camada limite das partículas (Froment & Bischoff, 1990).

No entanto, não é possível medir experimentalmente a velocidade das reações químicas ao nível da superfície das partículas, pelo que é necessário um modelo teórico baseado na medida da velocidade global de reação ao nível da entrada e saída de um reator. No presente trabalho, foram utilizadas quatro escalas de modelização do ensaio desenvolvidas por (Matos, 1995; Tremel & Spliethoff, 2013) onde se localizam os vários fenómenos de reação com o CO₂:

- **Escala I:** delimitada pela superfície externa da partícula de carvão. Nesta escala são considerados os fenómenos de difusão dos reagentes e dos produtos gasosos nos poros do carbonizado, bem como, a reação química heterogénea.
- **Escala II:** delimitada pela fase gasosa envolvente à partícula de carvão (fase de emulsão próxima à partícula), tem em consideração a transferência de massa na camada limite da partícula.
- **Escala III:** delimitada pela secção do escoamento a um dada altura do leito, tem em conta como o gás pode atravessar o leito, ou seja, o modelo hidrodinâmico de mistura das várias fases.
- **Escala IV:** delimitada pelas paredes exteriores do reator, é a escala em que é possível atingir a composição gasosa (C_0 e C_H).

Na Figura 2.1 apresenta um esquema com as diferentes escalas de modelização da reação de CO₂ mencionadas anteriormente.

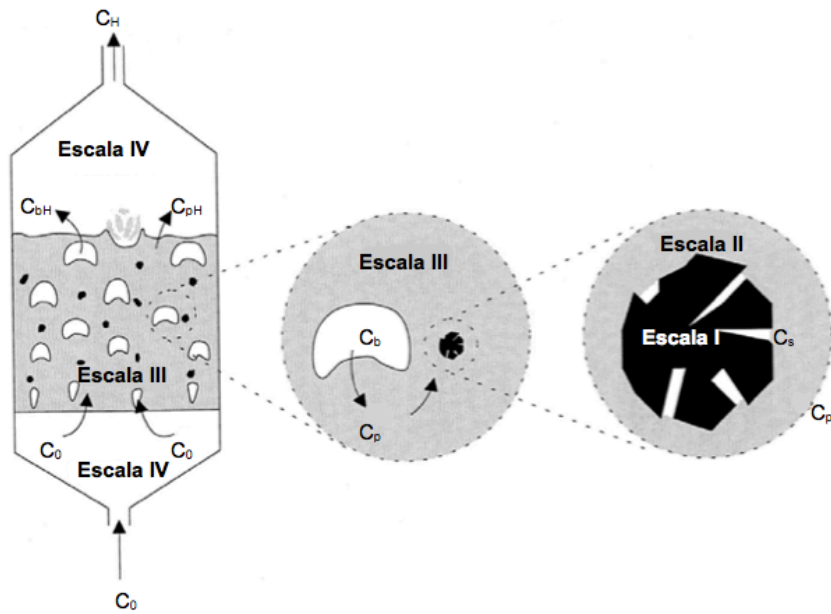


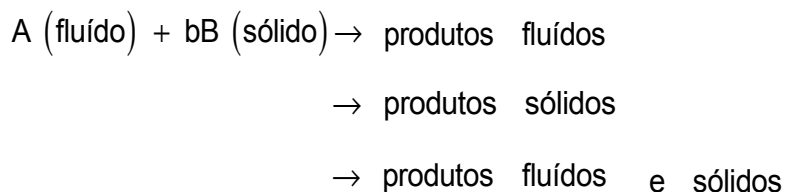
Figura 2.1 – Esquemas da várias escalas envolvidas na modelização da reação com o CO_2 com o carvão (Fonte: Matos, 1995).

A modelação das reações em reatores heterógenos é um procedimento mais complexo comparativamente à modelação das reações em reatores homogéneos (i.e. sistema monofásico), devido (i) à forma da equação que descreve a velocidade de reação química e (ii) ao modo de contacto entre as várias fases no reator heterogéneo (Levenspiel, 1999).

A metodologia a utilizar no estudo experimental das reações heterogéneas em reator laboratorial no processo de gasificação de carvão, necessita de modelos de cinética e de transferência de massa, e ensaios com agentes de gasificação diversificados em concentrações conhecidas e efetua-se a análise da composição dos produtos e reagentes (estequiometria). Para tal, controlam-se variáveis como a granulometria e a quantidade de carvão, a massa do leito, a concentração dos reagentes e o reator de leito fluidizado a usar permite modelizar parâmetros como a homogeneidade de temperatura e operacionalidade.

2.2 MODELO CINÉTICO DE REAÇÕES QUÍMICAS HETEROGÉNEAS

Como referido anteriormente, na modelação de reações químicas heterogéneas ocorre transferência de massa entre as várias fases, a equação seguinte apresenta de forma sintetizada as possíveis reações (Levenspiel, 1999):



Desta forma, é necessário analisar o perfil de transferência de massa entre as diferentes fases e mesmo dentro de cada fase. As transferências mássicas podem ocorrer a diferentes escalas, como por exemplo, a concentração de reagente nos poros da partícula (área interna) pode ser inferior à respetiva concentração na superfície exterior (área externa), por sua vez, a concentração à superfície exterior pode ser apenas uma fração da concentração envolvente, e por fim, a concentração dos reagentes pode variar ao longo do reator. A Figura 2.2 apresenta o perfil de concentração em fase gasosa de um reagente com base nas escalas 1 e 2 apresentadas no ponto anterior. As diferentes escalas apresentadas, estão relacionadas com a velocidade de reação química que depende da concentração das substâncias reagentes, pelo que é necessário dispor de ferramentas para modelizar a concentração ao nível da própria partícula de sólido reativo (carbonizado).

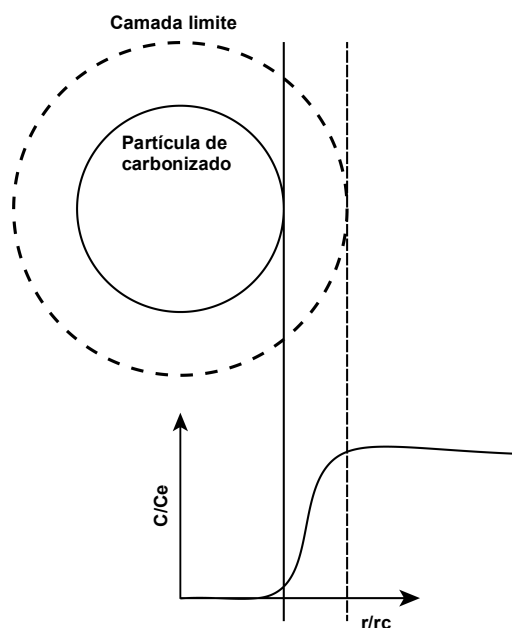


Figura 2.2 – Perfil de concentração de um reagente gasoso de gasificação na camada limite e no interior de uma partícula de carbonizado (Fonte: adaptado de Neves, 2007).

Desta forma, os mecanismos que influenciam a velocidade das reações químicas heterogéneas no sistema reacional, desde a entrada do gás reativo no reator até à superfície da partícula de carbonizado são (Matos, 1995):

- a difusão dentro dos poros das partículas;
- a difusão através da camada limite da partícula (camada gasosa que envolve a partícula);
- a transferência de massa para o leito, bem como, das bolhas para a emulsão.

A passagem de gás através de um leito de partículas pode ocorrer sob diferentes padrões de escoamento (regimes hidrodinâmicos). O contacto gás-sólido é um processo complexo e de difícil modelização, sendo que, o conhecimento do comportamento hidrodinâmico do leito é um aspecto importante no estudo da cinética das reações (Matos, 1995).

Na literatura existe um conjunto de modelos matemáticos que descrevem as características hidrodinâmicas de um leito fluidizado borbulhante com diferentes complexidades e considerações (Tarelho, 2001). Normalmente consistem em modelos multifase, que consideram que o escoamento gasoso do leito fluidizado se realiza em paralelo através de duas ou três fases distintas, i.e., fase emulsão, fase bolha e nuvem ou rasto, com comportamentos hidrodinâmicos diferentes, onde cada uma das fases é representada por uma equação de balanço mássico.

A primeira teoria a surgir nos modelos de multifase, é conhecida pela teoria de duas fases (fase emulsão e fase bolha) desenvolvida por Toomey & Johnstone (1952), sendo as principais considerações:

- mistura perfeita entre o gás e os sólidos na fase de emulsão;
- escoamento pistão para o gás na fase bolha;
- as reações heterogéneas ocorrem apenas na fase de emulsão;
- a fase de emulsão permanece nas condições mínimas de fluidização;
- os sólidos da fase de emulsão encontram-se no estado estacionário, exceto durante a passagem das bolhas;
- os efeitos térmicos são reduzidos.

Um dos modelos mais utilizados consiste no modelo de duas fases desenvolvido por Davidson & Harrison (1963) *apud* Levenspiel (1999), que se baseia na teoria de Toomey & Johnstone (1952) adicionando que o diâmetro das bolhas permanece constante ao longo do escoamento no leito e que a transferência de massa entre as bolhas e a emulsão recebe uma contribuição difusiva e uma convectiva.

Partridge & Rowe (1966) introduzem uma alteração relacionada com a transferência de massa entre as fases, uma vez que, consideram apenas o transporte difusivo. Este modelo introduz o conceito referido anteriormente de fase nuvem/bolha, que admite que juntamente

com as bolhas formam apenas uma fase onde ocorre a transferência de massa com a emulsão. A particularidade deste modelo está nas reações químicas heterogêneas que deixam de ocorrer apenas na fase de emulsão e passam a ocorrer também na fase de nuvem/bolha.

Kunii & Levenspiel (1991) desenvolvem um modelo de três fases, onde consideram a fase de nuvem uma fase independente das restantes. Este pormenor faz variar o coeficiente de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão, passando a receber uma contribuição da transferência de massa entre as bolhas e as fases de nuvem e emulsão. Desta forma, o modelo considera que as reações químicas heterogêneas ocorrem tanto na fase de emulsão como na fase de nuvem.

Posteriormente Kato & Wen (1996) desenvolveu um modelo, bastante utilizado na bibliografia, *Bubble Assemblage Model*, onde introduz o facto de o leito fluidizado ser modelizado com base num conjunto de compartimentos de altura igual ao diâmetro das bolhas, sendo que o diâmetro da bolha é em função da altura do leito.

Matos (1995) verificou que em alguns modelos analíticos integrais, como o de Davidson & Harrison (1963) e o de Grace (1986), o termo cinético das equações de balanço mássico para a fase de emulsão referente à cinética de reações homogêneas, não deverão ser aplicados na modelização das reações heterogêneas. Assim, o autor adaptou o modelo com base em diferentes configurações para o regime de escoamento de emulsão e nas bolhas para a modelização das reações heterogêneas em leito fluidizado borbulhante.

Desta forma, não existe um modelo de leito fluidizado para utilização geral, sendo possível aplicar prós e contras aos vários modelos apresentados anteriormente. O modelo utilizado neste trabalho experimental segue os procedimentos da teoria de duas fases, e particularmente o modelo de Davidson & Harrison (1963), devido à sua simplicidade e também ao seguimento dos trabalhos apresentados por Matos (1995).

2.3 REAÇÕES DE GASIFICAÇÃO

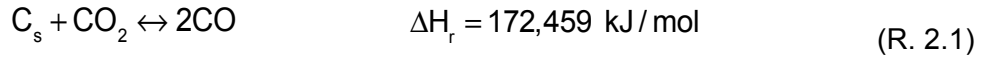
As reações de gasificação consistem em reações endotérmicas e heterogêneas entre o gás reativo (CO_2 , H_2O , CH_4 , NO , O_2 , etc.) e a superfície das partículas reativas de carbonizado.

Para a conversão destes gases é necessário o controlo de algumas propriedades como a temperatura, a pressão parcial e a velocidade de gasificação. Segundo Van de Steene et al. (2011) a conversão da partícula de carbonizado é mais rápida a temperaturas mais

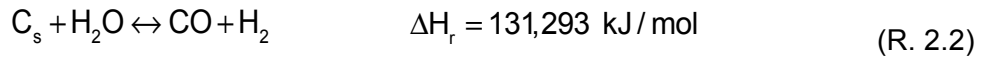
elevadas, bem como, para pressões parciais maiores do gás reagente. Relativamente à velocidade de gasificação, esta aumenta com o aumento de temperatura.

As principais reações de gasificação são (Basu, 2006; Renganathan et al., 2012):

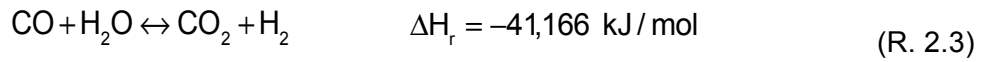
1. Reação de *Boudouard*



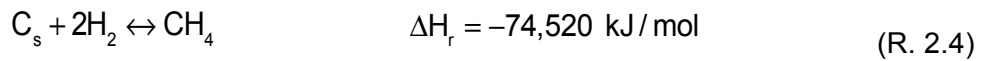
2. Reação *water-gas*



3. Reação *water-gas shift* (ou *shift conversion*)



4. Reação de formação de metano



Das reações apresentadas anteriormente, as reações mais utilizadas para o estudo da gasificação são a R. 2.1 e R. 2.2, que utilizam o CO_2 e o H_2O como agentes oxidantes (Basu, 2006; Renganathan et al., 2012).

Muitos têm sido os estudos propostos para explicar os diferentes modelos cinéticos para a reação do carvão com o CO_2 e o H_2O . No entanto, os modelos básicos homogéneos são os escolhidos para descrever a variação da conversão do carvão com o tempo se a reação química for uma etapa controlada. Para descrever os mecanismos de gasificação do carvão, foi escolhida a cinética de Langmuir-Hinshelwood para expressar a influência da pressão sobre as reações de adsorção e desadsorção (Irfan et al., 2011).

Foram propostos dois modelos de mecanismos de reação de superfície: o primeiro considera que as reações de C- CO_2 e C- H_2O ocorrem nos mesmo sítios ativos, enquanto que o segundo modelo considera que as reações ocorrem em sítios ativos diferentes. A diferença entre este dois modelos consiste na pressão parcial dos agentes de gasificação, uma vez que, esta afeta o grau de saturação superficial, conseqüentemente a uma pressão parcial mais elevada a diferença entre as taxas de gasificação com base nos modelos apresentados tornam-se maiores (Chen et al., 2013).

2.3.1 REAÇÃO HETEROGÊNEA DE CARBONIZADO COM CO₂

No presente trabalho irá ser estudada em particular a reação de gasificação do carbonizado com o CO₂.

Esta reação de gasificação também denominada de reação de *Boudouard*, não é favorável em condições adiabáticas, uma vez que, sendo uma reação endotérmica tende a diminuir a temperatura e a velocidade de reação (ver Figura 2.3). Assim, ensaios em condições adiabáticas mostram que a temperatura diminui lentamente à medida que se aumenta o caudal de gás de CO₂, sendo a reação inversa favorável para o estudo da reação com o carbonizado (Umemoto et al., 2013).

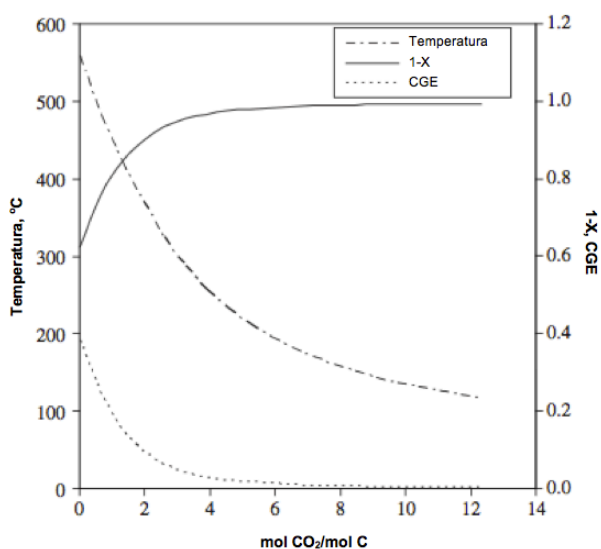
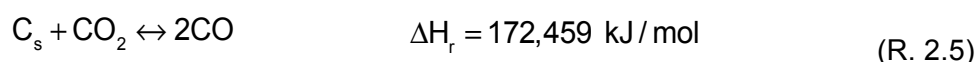


Figura 2.3 – Efeito da temperatura na conversão do carbonizado; CGE: *Cold Gas Efficiency* (Fonte: Renganathan et al., 2012).

2.3.1.1 MODELO CINÉTICO

De acordo com vários autores a gasificação do carvão com o CO₂ consiste numa reação não catalítica e endotérmica (García-Serna, García-Merino, & Cocero, 2007; Niksa et al., 2003) (R. 2.5):



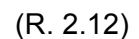
Esta reação compreende duas etapas, denominadas de quimissorções do oxigênio que ocorrem nos locais ativos da superfície da partícula de carvão, a primeira etapa corresponde à adsorção de um átomo de O₂, formando um complexo de O₂ superficial (R. 2.6),

posteriormente ocorre a dessorção do produto (CO), deixando um local ativo livre (R. 2.7). Com a presença de CO, pode ocorrer a existência de inibição por este produto quando atingida determinada razão CO/CO₂, explicada através da reação inversa (R. 2.6) (García-Serna et al., 2007; Niksa et al., 2003):



onde, C_f representa o átomo de carbono da superfície disponível para reagir com o O₂ e C(O) corresponde ao complexo de óxido na superfície da partícula de carvão que estão a ocupar um local ativo. Os autores assumiram que os complexos de O₂ superficiais são móveis sobre a superfície do carvão, essencial para explicar os mecanismos das cinéticas.

Em síntese, as reações são analisadas pelo seguinte mecanismo de troca de O₂:



onde, as constantes de reação k_k são definidas com k=1,2,3,4:

$$k_1 = i_1; k_2 = (i_1/i_4 + i_5/i_3); k_3 = (i_2/i_3 + i_6/i_3); k_4 = (i_1 i_5 / i_3)$$

Existe um conjunto de parâmetros que têm influência sobre a gasificação do carvão com CO₂ (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006): a tipologia e tamanho das partículas de carvão, o efeito da pressão, da composição do gás, da utilização de catalisadores, da taxa de aquecimento, e por fim, a variação das características do reator.

2.3.1.2 EFEITO DA TIPOLOGIA E TAMANHO DO CARVÃO

A utilização de diferentes tipologias de carvão não tem uma tendência geral de efeito sobre a reatividade do carvão. Irfan et al. (2011) apresenta um estudo onde concluí que carvão de

baixa qualidade tem reatividade mais elevada, enquanto que, carvão de alta qualidade tem teores reativos mais baixos.

Relativamente ao tamanho da partícula existe um conjunto de apreciações contrárias, enquanto que, alguns autores afirmam que a única influência que o tamanho da partícula de carvão tem é nas restrições sobre o processo de difusão, outros autores apresentam que o tamanho da partícula não tem qualquer restrição (Kovacik et al., 1991; Matsui et al., 1987).

2.3.1.3 EFEITO DA PRESSÃO

Os efeitos das variações de pressão podem ser difíceis de resolver, uma vez que, podem afetar a gasificação tanto diretamente, alterando a pressão parcial dos reagentes, como indiretamente, modificando as taxas de transporte (Kovacik et al., 1991; Matsui et al., 1987).

2.3.1.4 EFEITO DA COMPOSIÇÃO DO GÁS REAGENTE

Segundo o estudo apresentado por Irfan et al. (2011) alguns autores relatam que o efeito da concentração de CO_2 tem influência sobre a velocidade da reação C-CO_2 , ou seja, entre a partícula de carvão e o gás reagente.

2.3.1.5 EFEITO DA TEMPERATURA

A temperatura consiste no parâmetro que tem maior influência no estudo das reações de carbonizado. É evidente que a taxa de conversão depende da temperatura de reação, ou seja, quanto maior a temperatura, maior a velocidade de reação (Irfan et al., 2011).

2.3.1.6 EFEITO DA UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES

A gasificação do carvão com CO_2 é um processo que ocorre a altas temperaturas, no entanto, do ponto de vista económico a reação a temperaturas mais baixas é desejada. Desta forma, tem sido proposta a utilização de catalisadores de gasificação para ultrapassar uma taxa de conversão lenta que ocorre a temperaturas baixas (Irfan et al., 2011).

2.3.2 MODELO CINÉTICO DE L-H

Um dos modelos cinéticos mais utilizados para o estudo das reações de gasificação é o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). O modelo é apresentado com base nas seguintes hipóteses (Irfan et al., 2011):

1. As espécies químicas adsorvidas não têm mobilidade, ou seja, estão ligadas à superfície em locais fixos;
2. Cada centro ativo da superfície apenas pode receber uma espécie adsorvida;
3. A energia de adsorção é idêntica em todos os centros ativos e independente da presença ou não de espécies adsorvidas. O que permite afirmar que o calor da reação é independente da quantidade adsorvida.

A expressão geral deste modelo cinético pode ser aplicada à gasificação do carvão com CO_2 e H_2O , sendo a reação geral da velocidade a seguinte (Figueiredo & Ribeiro, 2007):

$$(-r_c) = \frac{k_1 P_A}{1 + k_2 P_A + k_3 P_B} \quad (\text{Eq. 2.13})$$

onde, $A = \text{CO}_2$ e $B = \text{CO}$ ou $A = \text{H}_2\text{O}$ e $B = \text{H}_2$, consoante o estudo para a reação de CO_2 ou H_2O .

No entanto, a pressões baixas a equação L-H pode ser reduzida à equação de Arrhenius de ordem 1, apresentada no ponto 2.3.4 (Eq. 2.14) (Nilsson et al., 2014).

Quando comparada com a equação de ordem n , a equação de L-H assume três características importantes: (a) a reatividade intrínseca é uma função não linear da pressão parcial do CO_2 e não utiliza uma pressão de ordem n incerta; (b) apresenta um mecanismo básico, devido à consideração de uma reação do tipo adsorção-dessorção de duas etapas e (c) inclui o efeito inibidor do produto gasoso (CO), o qual pode ser significativo a pressões parciais elevadas. Por outro lado, o principal problema da equação L-H consiste na avaliação do grande número de parâmetros de adsorção e de parâmetros cinéticos quando vários gases estão presentes (Irfan et al., 2011).

2.3.3 VELOCIDADE DE REAÇÃO HETEROGÉNEA

Como a reação heterogénea envolve um sólido poroso e um gás, pode ser influenciada por limitações de transferência de massa entre as várias fases. À medida que a reação de gasificação com o CO_2 ocorre na superfície porosa do carvão, tanto a área superficial

disponível, como a área intrínseca pode influenciar a velocidade da reação (Irfan et al., 2011).

A influência das condições operacionais sobre a gasificação do carvão com CO_2 e com H_2O pode ser descrita com base num modelo de equações: modelo de Arrhenius de ordem n e o modelo de Langmuir-Hinshelwood. No entanto, o parâmetro que mais tem influência sobre o estudo da velocidade de reação consiste na temperatura de conversão, que com base no modelo de Arrhenius é representada pela energia de ativação que depende do combustível principal e das condições de preparação do carvão (Tremel & Spliethoff, 2013).

Tremel & Spliethoff (2013) apresentam as três zonas que mostram a mudança da velocidade de reação de um carbono poroso com a temperatura (Figura 2.4). A zona I é controlada quimicamente e é referente ao interior da partícula e as zonas II e III são controladas por difusão e são relativas ao transporte nos poros e ao transporte através da camada limite, respetivamente. Este diagrama pode ser aplicado independentemente do agente gasificador ser CO_2 ou H_2O (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

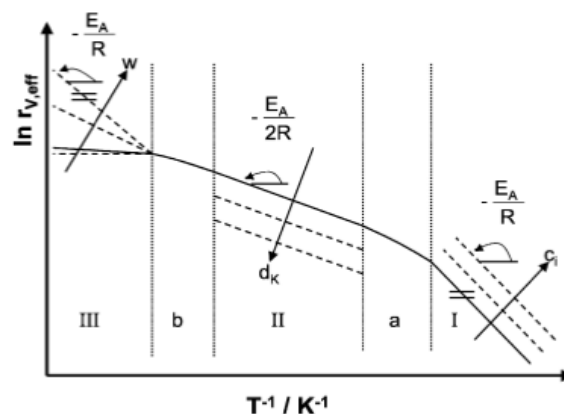


Figura 2.4 – As três zonas representativas da mudança da velocidade de reação; $r_{v,eff}$ é a velocidade de reação segundo a equação L-H (Fonte: Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006)

No estudo das reações químicas heterógenas é geralmente aceite que a reação química ocorra na superfície do carvão, sendo que a velocidade química deve estar relacionada com a área superficial disponível. Assim, são apresentadas várias áreas superficiais na literatura, segundo Klose & Wolki (2005) a área superficial total (*total surface area - TSA*), a área superficial ativa (*active surface area - ASA*) e a área superficial reativa (*reactive surface area - RSA*).

É também apresentado que partículas de carvão com a mesma área superficial podem ter velocidades de reação distintas, uma vez que, a área da superfície reativa é normalmente

usada para explicar a reatividade de diferentes tipos de carvão durante a gasificação, uma vez que, está relacionada com a velocidade de reação intrínseca (Klose & Wolki, 2005).

2.3.4 CINÉTICA DE ORDEM SIMPLES

Os estudos de cinética deverão ser realizados através da observação das reações que ocorrem em condições de controlo distintas (temperatura, caudal e concentração de gases).

A equação de Arrhenius consiste no modelo mais apresentado na literatura relativamente ao estudo da velocidade de reação. Esta equação é principalmente utilizada quando as reações ocorrem a pressões baixas, sendo a velocidade de gasificação dada por (Klose & Wolki, 2005):

$$(-r_A) = k_0 e^{-E_a/RT} C_{As}^n \quad (\text{Eq. 2.14})$$

onde, $A = \text{CO}_2$ ou H_2O , k_0 corresponde ao fator pré-exponencial, E_a à energia de ativação, R a constantes dos gases perfeitos, T à temperatura da reação, C_{As} à concentração do gás reativo (A), e n representa um parâmetro empírico relativo à ordem da reação.

Os valores dos parâmetros cinéticos são determinados com base nas condições de pirólise, bem como, no conteúdo de cinzas. Normalmente são determinados valores de energia de ativação elevados para as reações de gasificação (Di Blasi, 2009; Irfan et al., 2011; Levenspiel, 1999). Segundo (Hecht et al., 2012) a energia de ativação da gasificação de carvão com CO_2 situa-se entre os 230-270 kJ/mol, mas para Di Blasi (2009) seria entre 88-250 kJ/mol.

Como já foi mencionado anteriormente, a temperatura consiste num fator muito importante no processo das reações de gasificação, sendo que, com o aumento da temperatura a velocidade de reação também aumenta (Irfan et al., 2011; Van de steene et al., 2011). Para além disso, o aumento da temperatura na gasificação favorece as seguintes reações: reação de *Boudouard*, reação *water-gas* e a reação de formação de metano, resultando no aumento da concentração de CO e na diminuição da concentração de CO_2 ; e no consumo de H_2 através da reação *reverse water-gas shift*, fazendo com que o resultado seja um aumento na concentração de H_2 a baixas temperaturas seguido por um decréscimo gradual a temperaturas elevadas. De um modo geral, a razão molar CO_2/C necessária para se obter uma conversão completa diminui com o aumento da temperatura em misturas de $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$, devido à influência positiva da temperatura nas reações endotérmicas. A uma determinada temperatura a energia necessária diminui como aumento da concentração de H_2O devido ao

facto destas reações serem menos endotérmicas relativamente às reações com CO_2 (Irfan et al., 2011; Van de steene et al., 2011).

Alguns autores afirmam que a gasificação de carvão de biomassa com H_2O é mais rápida do que com CO_2 , para a mesma pressão parcial dos gases, Figura 2.5 (Renganathan et al., 2012).

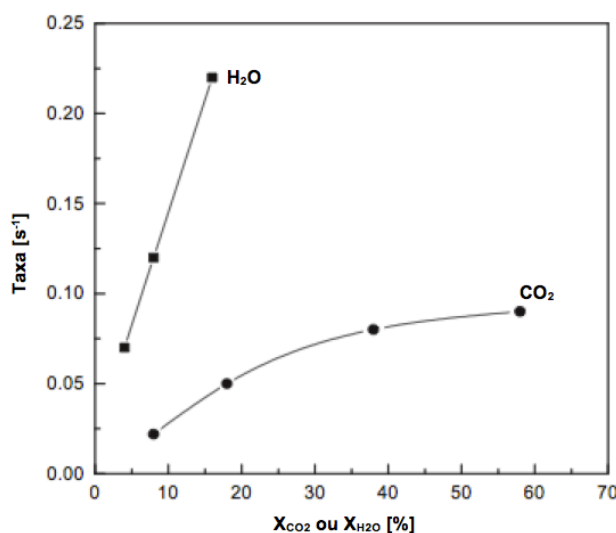


Figura 2.5 – Comparação da velocidade de gasificação de um carvão de biomassa com CO_2 e H_2O . (Fonte: adaptado de Irfan et al., 2011; Renganathan et al., 2012; Van de steene et al., 2011)

2.4 HIDRODINÂMICA DE UM LEITO FLUIDIZADO

A necessidade de um modelo de leito fluidizado baseia-se nos pontos mencionados anteriormente, ou seja, o estudo da velocidade de reação assenta no conhecimento da concentração dos reagentes e produtos na interface gás-sólido. Para tal, é essencial dispor de modelos de leito fluidizado, de transferência de massa na camada limite das partículas e nos poros destas, e de reação química heterogénea.

O modelo apresentado de seguida baseia-se no trabalho desenvolvido por Neves (2007), Pereira (2012), Marques (2013), que seguem o modelo apresentado por Matos (1995).

O processo de fluidização consiste numa operação que transforma as partículas sólidas num estado idêntico ao do líquido, através da suspensão da fase sólida com recurso a um gás ou líquido (Kunii & Levenspiel, 1991).

Os leitos fluidizados consistem em reatores heterogéneos constituídos por um leito de partículas sólidas em permanente movimento, onde se reconhecem duas ou mais fases em

simultâneo (p.e. um gás e um sólido) entre as quais há transferência de massa. Assim, um reator de leito fluidizado pode ser visto em duas zonas principais: uma com elevada concentração de sólidos em suspensão num fluido gasoso ascendente, denominada de leito fluidizado; e outra situada entre a camada limite superior da zona referida anteriormente e a saída dos gases do reator, denominada de *freeboard* (Figura 2.7). Desta forma, a modelização de um reator de leito fluidizado pode referir-se à modelização das duas regiões em série.

O comportamento hidrodinâmico do leito fluidizado depende do regime de fluidização praticado, o qual é definido pelo equilíbrio de forças estabelecido entre o peso das partículas do leito suspensas e a força de arrasto do gás de fluidização. Assim, através do controlo do caudal de gás admitido ao leito, isto é, a velocidade superficial do gás de fluidização, é possível definir diferentes regimes de fluidização (Figura 2.6). Particularmente em condição de fluidização mínima (baixo caudal) dá-se a situação de leito fixo, onde se observa as partículas em estado estacionário e o gás a infiltrar-se entre elas devido à pressão gerada pelo gás ser superior à do próprio leito. Nesta condição regista-se uma fração volúmica de gás (que ocupa os espaços intraparticulares) superior à observada no leito fixo, denominada de fração de vazios do leito às condições de mínima fluidização (ϵ_{mf}). Com o aumento do caudal de gás, e conseqüentemente da velocidade de fluidização, atinge-se um ponto em que as partículas estão suspensas pelo gás, neste ponto o leito perde o aspecto homogêneo e é possível observar a existência de descontinuidades, conhecidas por bolhas, características dos leitos fluidizados borbulhantes. Numa fase mais extrema, a velocidade de fluidização ultrapassa a velocidade terminal das partículas do leito (elutriação), atingindo-se uma condição de escoamento gasoso adequado ao transporte pneumático.

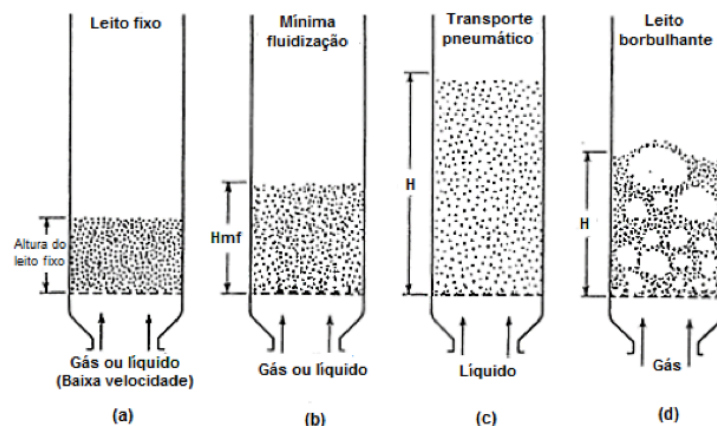


Figura 2.6 – Comportamento hidrodinâmico de um leito de partículas suspensas numa corrente gasosa (Fonte: adaptado de Kunii & Levenspiel, 1991)

Na Figura 2.6 é possível ver com pormenor o comportamento de um leito fluidizado borbulhante (d). É possível observar duas regiões distintas, como referido anteriormente: a fase bolha, que possui pouco ou nenhum material no seu interior e que atravessa todo o leito; e a fase de emulsão, que consiste na região de grande concentração de sólidos (leito e sólidos reativos). O comportamento das duas fases, em termos de escoamento, de gás ou de modelo de mistura é distinto, sendo aproximados por modelos teóricos de reatores ideais (escoamento pistão ou escoamento de mistura perfeita), estabelecendo interações ao nível da transferência de massa.

Segundo Kunii & Levenspiel (1991) também podem ocorrer reações heterogéneas nas bolhas, apesar da presença de apenas uma pequena fração de sólidos reativos. Visto que, a sua concentração ser muito diminuta (aproximadamente 0,1% em termos de fração volúmica), a maioria dos modelos cinéticos assume que a fase bolha não contém sólidos.

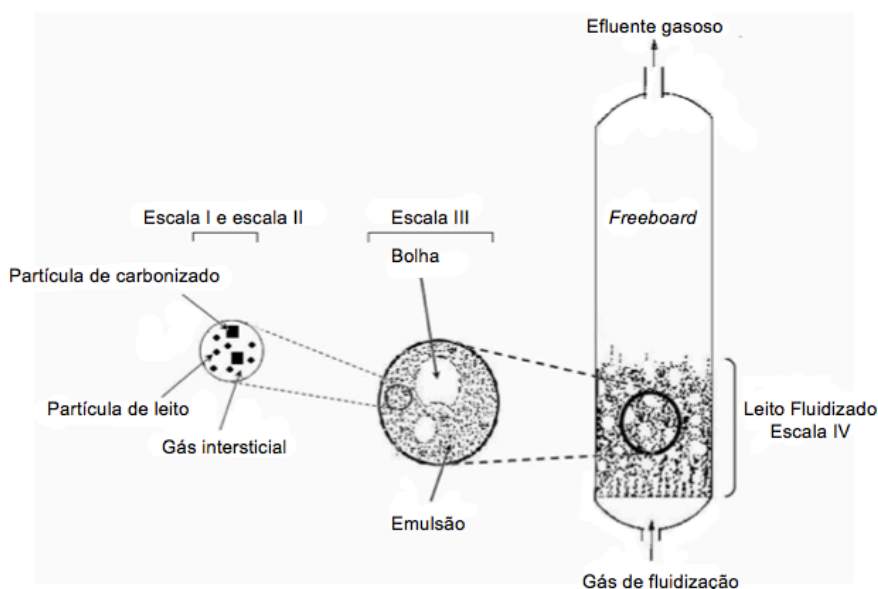


Figura 2.7 – Escalas de modelização de um reator de leito fluidizado borbulhante (Fonte: Neves, 2007).

Desta forma, a fase de emulsão apresentada na Figura 2.7 é composta por partículas sólidas em suspensão, quer do leito como reativas, bem como, do gás de fluidização (mistura de gás reativo, gás de arraste e gás resultante da reação de gasificação) que circula nos espaços intersticiais da emulsão.

2.4.1 MODELO GERAL DE REATORES HETEROGÉNEOS ISOTÉRMICOS

É possível considerar um reator de leito fluidizado como isotérmico devido à sua capacidade de homogeneização, ou seja, a distribuição rápida da temperatura, mantendo o reator com uma temperatura uniforme (Kunii & Levenspiel, 1991).

Nestas condições, é possível introduzir a equação geral da continuidade aplicada aos reatores químicos heterogéneos, e a partir da qual com base em simplificações dessa equação é possível determinar as equações de balanço mássico para as duas fases do reator de leito fluidizado borbulhante (Kunii & Levenspiel, 1991).

Considerando uma espécie A na fase i (bolha ou emulsão) de um reator heterogéneo, com altura H e secção A_r , atravessado por um fluido de caudal constante e mistura radial perfeita, a expressão geral da equação da continuidade é dada por (Matos, 1995):

$$\psi_i(1-\alpha_i)\frac{\partial C_{Ai}}{\partial t} + u_i\frac{\partial C_{Ai}}{\partial z} - \psi_i D_{gi}\frac{\partial^2 C_{Ai}}{\partial z^2} + \sum_{j \neq i} k_{ij} a_{ij}(C_{Ai} - C_{Aj}) + (-R_A)_i = 0 \quad (\text{Eq. 2.15})$$

onde, as cinco parcelas representam, respetivamente:

- a taxa de acumulação de A no reator;
- a convecção de A na direção axial;
- a dispesão axial de A;
- a transferência de massa entre fases;
- o consumo/geração por reação química.

Contudo, de acordo com os objetivos da modelação, a Eq. 2.15 pode ser simplificada com base nas condições de fronteira e o número de fases a definir, que condicionam a complexidade do modelo. Assim,

- o número de fases presentes num reator de leito fluidizado para efeitos de modelização é dois (fase bolha e fase emulsão);
- o termos de acumulação é nulo, uma vez que, o estudo de cinética de reações em reatores contínuos é realizado em estado estacionário;
- o termo referente ao fluxo convectivo da substância A através da fase i, diz respeito à variação de fluxo da substância A por convecção através da espessura elementar de leito, e está presente nos modelos de reatores abertos operados em contínuo.

Em escoamentos turbulentos considera-se a simplificação do transporte difusivo em cada fase ser nulo, ou seja, em estado estacionário, os modelos mais simples ocultam o termo dispersão na expressão geral, simplificando a Eq. 2.15 da seguinte forma:

$$u_i \frac{\partial C_{Ai}}{\partial z} + \sum_{i \neq j} k_{ij} a_{ij} (C_{Ai} - C_{Aj}) + (-R_A)_i = 0 \quad (\text{Eq. 2.16})$$

A aplicação da Eq. 2.15 a um reator fixo, caracterizado por uma única fase, portanto não inclui o termo de transferência de massa entre fases em estado estacionário, daria:

$$u_i \frac{\partial C_{Ai}}{\partial z} - D_{gi} \frac{\partial^2 C_{Ai}}{\partial z^2} + (-R_A)_i = 0 \quad (\text{Eq. 2.17})$$

No caso dos reatores de leito fluidizado o termo de transferência de massa entre as fases é um importante parâmetro do modelo, devendo fazer parte dele.

Sendo G_{vi} o caudal volumétrico gasoso através da fase i , o caudal total à saída do leito é dado por:

$$G_v = \sum G_{vi} \quad (\text{Eq. 2.18})$$

e a composição da mistura gasosa em termos da substância A em $z=H$, ou seja, a composição da mistura gasosa à saída do leito é dada por:

$$C_H = \frac{\sum (C_{Ai} G_{vi})_H}{G_v} \quad (\text{Eq. 2.19})$$

Em modelos sem o termo de dispersão, a integração da equação de balanço mássico é efetuada entre $z=0$ considerando $C_{Ai}(0)=C_{A0}$, ou outra consideração apropriada.

2.4.2 CONSUMO/GERAÇÃO POR REAÇÃO QUÍMICA

O termo $(-R_A)_i < 0$ refere-se à velocidade de aparecimento, ou desaparecimento $(-R_A)_i > 0$ da espécie A na fase i e inclui um de vários processos possíveis num leito fluidizado, particularmente:

- reação química em fase gasosa homogénea (bolhas, emulsão, camada limite da partícula e nos poros das partículas);
- transferência de massa entre o gás e as partículas sólidas presentes na fase i , onde ocorre a reação química na fase heterogénea (na superfície externa e interna da partícula);
- também é possível ocorrerem reações em espaços fora do volume de controlo definido para o reator, no reator homogéneo na zona *freeboard*, ou no heterogéneo nas partículas ejetadas para o *freeboard* pelo rebentamento das bolhas.

Para o reator na sua totalidade, a velocidade global de desaparecimento da substância A por unidade de volume de reator, é dada por:

$$(-R_A) = -\frac{G_v}{V_r}(C_H - C_0) = \frac{u}{H}(C_H - C_0) \quad (\text{Eq. 2.20})$$

Ao realizar os ensaios em estado estacionário, é possível determinar um constante aparente de reação química K_t , conhecendo o caudal, a concentração à entrada C_0 e a concentração à saída C_H .

$$(-R_A) = K_t C_0 \quad (\text{Eq. 2.21})$$

O termo $(-R_A)$ distingue-se do termo $(-r_A)_i$, pois este refere-se à velocidade de reação às condições globais da concentração (i.e. a taxa de aparecimento/desaparecimento da substância A por unidade de volume do reator), o segundo refere-se à velocidade intrínseca de reação química, com base num determinado mecanismo reacional e nas condições de concentração local de A.

O modelo mais simplificado para a velocidade intrínseca é dado por um reação de primeira ordem:

$$(-r_A) = k_1 C_{Ai} \quad (\text{Eq. 2.22})$$

onde, k_1 é a constante cinética de primeira ordem com base na concentração do gás na fase i e na interface do sólido reativo, e $(-r_A)$ é definido para uma reação heterogénea baseada na unidade de massa ou de área de sólido reativo presente na mistura gasosa da fase i.

2.5 MODELO DE REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

A modelação de um reator de leito fluidizado borbulhante não é um processo simples, uma vez que, não se pode restringir o estudo apenas ao leito porque podem ocorrer reações na zona *freeboard* ou na fase bolha, onde alguns estudos consideram que existe uma pequena fração de sólidos reativos. No entanto, quando se estuda a modelação cinética das reações químicas em leito fluidizado assume-se que apenas a fase emulsão contém os sólidos reativos, e assim, a reação ocorre apenas nesta fase.

A equação de balanço mássico típica apresenta cada uma das fases consideradas pelo modelo em estudo, sendo que geralmente é atribuído à fase de emulsão um comportamento ideal de mistura perfeita (CSTR) e à fase bolha um comportamento ideal do tipo pistão (PFR).

Na literatura é apresentado um conjunto de modelos que descrevem o escoamento gasoso num leito fluidizado borbulhante. A abordagem destes modelos foi realizada no ponto 2.2 com base na revisão bibliográfica encontrada de diferentes modelos.

Neste trabalho, foi utilizado um modelo integral de duas fases que se diferencia pelos pressupostos determinados para o escoamento de mistura e para os modelos de reação química e de transferência de massa. O modelo teórico de gasificação escolhido segue o modelo de duas fases desenvolvido por Matos (1995) *apud* Pereira, (2012) e Marques (2013) devido à sua simplicidade.

2.5.1 VELOCIDADE E DIÂMETRO DAS BOLHAS DO LEITO

O comportamento de um leito borbulhante com material sólido é semelhante ao de um líquido borbulhante de baixa viscosidade (Kunii & Levenspiel, 1991).

O diâmetro de uma bolha é aproximado ao diâmetro de uma esfera com o mesmo volume de bolha (d_e) e deve-se à geometria da placa de distribuição do reator por onde o gás de fluidização é injetado no leito (Figura 3.4 (c)); à distância da placa de distribuição e ao excesso de velocidade superficial imposto relativamente ao necessário para a condição de fluidização mínima (Kunii & Levenspiel, 1991).

Assim, com base nos modelo proposto por (Matos, 1995) *apud* Marques (2013) e Pereira (2012) o diâmetro inicial da bolha originado apenas por um injetor de gás é dado por:

$$d_b = \frac{1,43}{g^{0,2}} \left[\frac{(u - u_{mf})}{N_0} \right]^{0,4} + 2,05(u + u_{mf})^{0,94} z \quad (\text{Eq. 2.23})$$

assumindo que o caudal de gás acima das condições de fluidização mínima representa o único fio de bolhas ascendentes no centro do leito, é possível estimar o diâmetro da bolha a uma determinada altura, z , do leito.

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{b0}) \exp\left(-0,3 \frac{z}{d_r}\right) \quad (\text{Eq. 2.24})$$

onde, d_{bm} corresponde ao diâmetro máximo para uma bolha num leito fluidizado (Eq. 2.25) e d_{b0} ao diâmetro da bolha após a sua formação junto à placa de distribuição, sendo que, para caudais baixos se utiliza a Eq. 2.26 e para caudais elevados a Eq. 2.27

$$d_{bm} = 0,65 \left[\frac{\pi}{4} d_r^2 (u - u_{mf}) \right]^{-0,4} \quad (\text{Eq. 2.25})$$

$$d_{b0} = \frac{1,30}{g^{0,2}} \left(\frac{u - u_{mf}}{N_0} \right)^{0,4} \quad (\text{Eq. 2.26})$$

$$d_{b0} = \frac{2,78}{g} (u - u_{mf})^2 \quad (\text{Eq. 2.27})$$

Se seguirmos o modelo de Darton, é possível estimar o diâmetro da bolha que cresce por coalescência em relação à posição no leito e à geometria do distribuidor (A_0), considerando que duas bolhas com trajetórias adjacentes se juntam e com sucessivas agregações origina uma bolha de diâmetro crescente, atingindo uma altura máxima ($0 < z < z_m$) (Eq. 2.28) (Darton et al., 1997; Davidson, & Harrison, 1963).

$$d_b = \frac{0,54}{g^{1/5}} (u - u_{mf})^{2/5} (z + 4\sqrt{A_0})^{4/5} \quad (\text{Eq. 2.28})$$

De forma a verificar que não ocorre um escoamento do tipo *slug* (ocorre quando o crescimento das bolhas formadas no distribuidor cresce até igualar o diâmetro do leito), é utilizada a seguinte equação:

$$\frac{z}{dr} > 3,5 \left(1 - \sqrt{\frac{\pi d_r^2 N_0}{4}} \right) \quad (\text{Eq. 2.29})$$

A velocidade de ascensão das bolhas é dada por:

$$u_b = u - u_{mf} + u_{br} \quad (\text{Eq. 2.30})$$

A fração de leito ocupado pelas bolhas (ε_b) pode ser determinada com base na altura do leito e admitindo que a fase de emulsão apresenta a mesma porosidade independentemente do caudal:

$$\varepsilon_b = \frac{H + H_{mf}}{H} \quad (\text{Eq. 2.31})$$

ou com base nas velocidades,

$$\varepsilon_b = \frac{u + u_{mf}}{u_b} \quad (\text{Eq. 2.32})$$

Sendo que, a velocidade de ascensão das bolhas pode ser considerada com base em duas condições: (i) a ascensão de uma única bolha isolada ($d_b < 0,3d_r$), ou (ii) o diâmetro da bolha isolada é idêntico ao diâmetro do leito ($d_b > 0,3d_r$). Assim, devem-se usar as seguintes

equações que consideram o efeito das paredes do reator ao nível do comportamento da bolha do tipo *slug*.

$$u_{br} = 0,711\sqrt{gd_b} \quad (\text{Eq. 2.33})$$

$$u_{br} = 0,35\sqrt{gd_b} \quad (\text{Eq. 2.34})$$

Neste trabalho optou-se por utilizar o modelo de Darton, devido à facilidade de manipulação da equação e porque ao utilizar-se o modelo analítico integral é necessário ter um diâmetro de bolha constante, sendo este diâmetro médio estimado entre 0,4 e 0,5 da altura total do leito, H (Darton et al., 1977).

2.5.2 PARÂMETROS DE UM LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

2.5.2.1 FRAÇÃO DE BOLHAS

Num modelo onde existem as duas fases admite-se um caudal de gás entre as fases em excesso, com a finalidade de criar a condição mínima de fluidização na forma das bolhas. Sendo que, a fração de caudal total admitido ao leito é $(1-\beta)$, em que β é a fração do caudal total que ocorre nas bolhas.

$$\beta = \frac{u - u_{mf}}{u} \quad (\text{Eq. 2.35})$$

sendo, u a velocidade superficial do gás deduzida a partir da seção do reator (A_r) e do caudal total de gás às condições de temperatura (T_r) e pressão (P_r) do leito.

$$u = \frac{G_v}{A_r} = \frac{G_m}{A_r} \frac{RT_r}{M_G P_r} \quad (\text{Eq. 2.36})$$

2.5.2.2 VELOCIDADE MÍNIMA DE FLUIDIZAÇÃO

A velocidade mínima de fluidização consiste num parâmetro de elevada importância no estudo da hidrodinâmica de um leito fluidizado, como já referido. Esta velocidade é denominada como velocidade superficial do gás necessária para atingir o leito, atingindo a velocidade mínima de fluidização, ou seja, a força de arraste do gás ascendente iguala o peso das partículas, podendo ser deduzida a partir da equação de Ergun:

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \varphi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \varphi_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (\text{Eq. 2.37})$$

Multiplicando a Eq. 2.36 por $\varepsilon_{mf}^3 \cdot \varphi_s^2$ e dividindo por $(1-\varepsilon_{mf})$, obtém-se:

$$\frac{1,75 \varphi_s}{1-\varepsilon_{mf}} (\text{Re}_{p,mf})^2 + 150 (\text{Re}_{p,mf}) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \frac{\varepsilon_{mf}^3 \varphi_s^2}{1-\varepsilon_{mf}} \quad (\text{Eq. 2.38})$$

onde, $\text{Re}_{p,mf}$ consiste no Número de Reynolds da partícula para a viscosidade mínima de fluidização, dado por:

$$\text{Re}_{p,mf} = \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \quad (\text{Eq. 2.39})$$

Neste trabalho, considerou-se uma fração de vazios (ε_{mf}) de 0,55 e uma esfericidade (φ_s) de 0,86. Visto que, nesta condições o Número de Reynolds é muito pequeno ($\text{Re}_{p,mf} < 20$) o primeiro termo da equação Eq. 2.37, relativo a escoamentos a leitos fixos desaparece, ficando

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g}{150 \mu} \frac{\varepsilon_{mf}^3 \varphi_s^2}{1-\varepsilon_{mf}} \quad (\text{Eq. 2.40})$$

2.5.2.3 ALTURA DO LEITO NAS CONDIÇÕES DE MÍNIMA FLUIDIZAÇÃO

A altura do leito nas condições mínimas de fluidização é dada por:

$$H_{mf} = \frac{m_p}{\rho_p A_r (1-\varepsilon_{mf})} \quad (\text{Eq. 2.41})$$

Com base na velocidade de ascensão das bolhas (Eq. 2.30) e na altura do leito é possível calcular o tempo que as bolhas de diâmetro médio constante, demoram a atingir o topo do leito:

$$t_H = \frac{H}{u_b} \quad (\text{Eq. 2.42})$$

Nas condições de mínima fluidização a altura do leito é dada por H_{mf} (Eq. 2.41) sendo possível determinar uma equação para a expansão do leito, igualando o volume referente à expansão do leito ao volume de gás presente na fase de bolha, com a passagem de um

caudal de gás num determinado período de tempo (t_H). Assim, utilizou-se a correlação de Darton, por um processo iterativo, para determinar a altura do leito expandido (H) que implica a área do distribuidor por orifício (A_0).

$$H = H_{mf} \left[1 + 2 \left(\frac{(u_0 - u_{mf})^{0.8}}{(gH_{mf})^{0.4}} \right) \left(\left(\frac{4A_0^{0.5} + H}{H_{mf}} \right)^{0.6} - \left(\frac{4A_0^{0.5}}{H_{mf}} \right)^{0.6} \right) \right] \quad (\text{Eq. 2.43})$$

onde,

$$A_0 = \frac{A_r - \left(N_0 \pi \frac{d_0^2}{4} \right)}{N_0} \quad (\text{Eq. 2.44})$$

2.5.2.4 PERDA DE CARGA

A perda de carga através do reator é constituída pela perda de carga proveniente do distribuidor, bem como, a resultante do leito. A perda de carga resultante do leito em condições de mínima fluidização é dada por:

$$\frac{\Delta P_r}{H_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_g)g \quad (\text{Eq. 2.45})$$

2.5.2.5 VELOCIDADE TERMINAL

A velocidade terminal das partículas consiste num parâmetro que tem como finalidade limitar a velocidade de escoamento no reator, que permite evitar a elutriação das partículas do leito e/ou as partículas reativas, no caso do leito borbulhante (Kunii & Levenspiel, 1991). Desta forma, a velocidade de operação do leito deve ser inferior à velocidade terminal das partículas desse leito, que é dada por:

$$u_t = \sqrt{\frac{4d_{12}(\rho_p - \rho_g)g}{3\rho_g C_D}} \quad (\text{Eq. 2.46})$$

onde, C_D consiste no fator de atrito relativamente às partículas de enchimento e pode ser determinado em função da esfericidade destas (φ_p) e do Número de Reynolds, fazendo $u = u_{mf}$ a partir do ábaco de Kunii & Levenspiel (1991) ou através da correlação de Haider & Levenspiel (1989), obtém-se:

$$C_D = \frac{24}{Re} \left(1 + 8,171 \exp(-4,0655\varphi_p) Re^{(0,0964+0,5575\varphi_p)} \right) + \frac{73,69 \exp(-5,0478\varphi_p) Re}{5,378 \exp(6,2122\varphi_p) + Re} \quad (\text{Eq. 2.47})$$

Outro parâmetro relevante na caracterização da hidrodinâmica de um leito fluidizado consiste na área interfacial das bolhas por unidade de volume das bolhas (a_b):

$$a_b = \frac{6}{d_b} \quad (\text{Eq. 2.48})$$

bem como, a área interfacial local das bolhas por unidade de volume do leito (a):

$$a = a_b \varepsilon_b \quad (\text{Eq. 2.49})$$

A fração volumétrica do gás intersticial da emulsão referente a todo o leito (ε_d) pode ser calculada com base na seguinte equação:

$$\varepsilon_d = (1 - \varepsilon_d) \varepsilon_{mf} \quad (\text{Eq. 2.50})$$

e a fração de vazios total do leito (ε) através de

$$\varepsilon = \varepsilon_d + \varepsilon_b \quad (\text{Eq. 2.51})$$

2.5.2.6 COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ENTRE AS BOLHAS E A EMULSÃO

A modelação da transferência de massa entre fases de um leito fluidizado, é necessária para descrever a distribuição do gás entre as fases e posteriormente para a descrição da velocidade das reações, o que resulta num gradiente de concentração de gás reagente entre as duas fases. Na literatura existem vários modelos para o cálculo do coeficiente de transferência de massa local entre as bolhas e a emulsão (k_{be}). A Tabela 2.1 apresenta um resumo dos vários modelos apresentados na literatura para o cálculo de k_{be} .

Tabela 2.1 – Vários modelos para o cálculo de k_{be} .

Fonte	Modelo	Equação
(Davidson & Harrison, 1963)	$k_{be} = \frac{3}{4}u_{mf} + 4\sqrt{\frac{gD_{AB}^2}{d_b}}$	(Eq. 2.52)
	$\frac{1}{k_{be}} = \frac{1}{k_{bc}} + \frac{1}{k_{ce}}$	(Eq. 2.53)
(Grace, 1986)	$k_{be} = \frac{u_{mf}}{3} \sqrt{\frac{4D_{AB} u_b}{\pi d_b}}$	(Eq. 2.54)
(Kunii & Levenspiel, 1991)	$k_{be} = 4,5 \frac{u_{mf}}{d_b} + 5,85 \frac{D_{AB}^2 g^{0,5}}{d_b^{1,25}}$	(Eq. 2.55)
	$k_{ce} = 6,77 \sqrt{\frac{D_{AB} \varepsilon_{mf} u_b}{d_b^3}}$	(Eq. 2.56)
(Swaaji, 1995)	$k_{be} = 1,19u_{mf} + 0,91\sqrt{D_{AB}} \left(\frac{\varepsilon_{mf}}{1 - \varepsilon_{mf}} \right)^4 \sqrt{\frac{4}{d_b}}$	(Eq. 2.57)

As unidade de k_{be} são $m_f^3 \cdot m_b^{-2} \cdot s^{-1}$, no entanto, no caso dos modelo Kunii & Levenspiel (1991) são $m_f^3 \cdot m_b^{-2} \cdot s^{-1}$.

Com base na Figura 2.8, é possível verificar que o coeficiente de transferência de massa entre as duas fases diminui com o aumento do diâmetro das bolhas, à semelhança do que acontece na transferência de massa na camada limite das partículas reativas na fase emulsão. É possível ainda concluir que, a expressão de Davidson & Harrison (1963) é a que apresenta valores mais elevados, em contrapartida à equação de Kunii & Levenspiel (1991) exibe valores mais baixos.

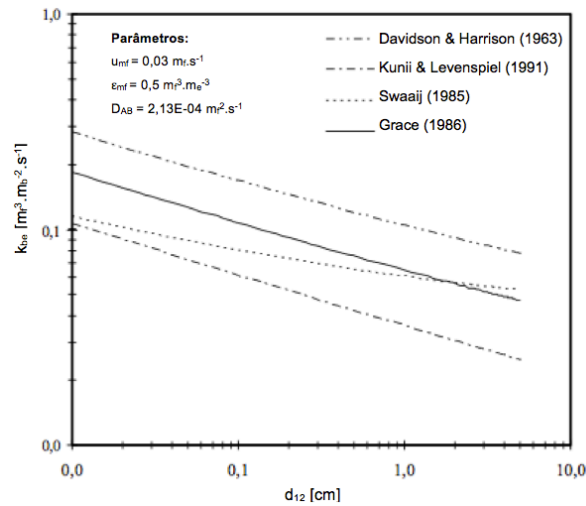


Figura 2.8 – Representação de k_{be} com base nos vários modelos apresentados anteriormente (Fonte: Swaaij, 1995).

O modelo utilizado neste trabalho consiste na correlação de Grace (1986), pois apresenta valores de k_{be} intermédios e é um modelo simples e bastante usado em modelação de reações heterógenas, tal como Matos (1995) usou.

Tal como no estudo do diâmetro de bolha, o coeficiente de transferência de massa local entre as duas fases apresenta pouco interesse para a realização de modelos integrais, a menos que se utilize um valor médio representativo. O coeficiente de transferência de massa entre a fase bolha e a emulsão é função das condições locais, particularmente do diâmetro de bolha e da velocidade intersticial do gás.

Segundo Pereira (2012) e Marques (2013) com base no modelo de Grace (Eq. 2.54) e admitindo um diâmetro de bolha em $z=0,4H$ é possível determinar o coeficiente de transferência de massa adimensional entre as fases bolha e emulsão para todo o leito (X), dado por

$$X = \frac{k_m a_b \varepsilon_b H}{\beta u} \quad (\text{Eq. 2.58})$$

2.5.2.7 CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS REATIVOS EM LEITO FLUIDIZADO

A concentração de sólidos reativos, i.e. a massa de partículas de carbonizado por unidade de volume do leito fluidizado, é dada por

$$\omega_c = (1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_{mf})W_c \quad (\text{Eq. 2.59})$$

onde, w_c representa a massa de partículas de carbonizado por unidade de volume de sólidos totais (sólidos de enchimento e sólidos reativos), dada por

$$w_c = \frac{m_c}{\left(\frac{m_c}{\rho_c} + \frac{m_p}{\rho_p}\right)} \quad (\text{Eq. 2.60})$$

sabendo que, m_c representa a massa instantânea do sólido reativo não convertido presente na fase de emulsão e m_p a massa de partículas de enchimento. O somatório consiste no volume aparente do sólido reativo, da mistura de partículas presentes na fase de emulsão.

2.5.3 MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA CAMADA LIMITE DAS PARTÍCULAS

No estudo das reações heterogêneas de gasificação do carbonizado num reator de leito fluidizado borbulhante, é necessário conhecer as condições de transferência de massa do reagente da fase gasosa para os locais ativos do carbonizado, onde ocorre a reação. Assim, é fundamental o estudo do que ocorre na camada limite das partículas reativas, uma vez que, podem ocorrer limitações difusionais à transferência de massa entre as duas fases, gasosa e sólida (**Error! Reference source not found.**).

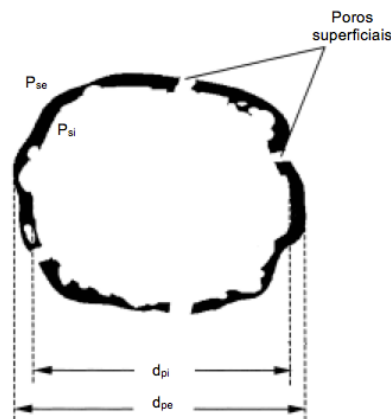


Figura 2.9 – Esquema da estrutura da camada limite de uma partícula de carbonizado (Fonte: Marques, 2013).

Desta forma, é necessário apresentar um modelo que permite determinar o fluxo de reagente gasoso através da camada limite das partículas reativas, induzido por diferença de concentração local na fase de emulsão e a superfície externa das partículas (Wall et al., 2002). O modelo apresentado de seguida, enquadra-se na escala II apresentada no ponto 2.1 (Figura 2.1), ou seja, a escala delimitada pela fase gasosa envolvente à partícula de

carvão (fase de emulsão próxima à partícula), que considera a transferência de massa na camada limite da partícula.

Em estado estacionário utiliza-se a equação da continuidade para determinar o perfil de concentração e o fluxo de um reagente na camada limite das partículas de carbonizado, na ausência da equação química e num espaço com propriedades isotrópicas:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_A) = 0 \quad (\text{Eq. 2.61})$$

A equação da continuidade pode ser resumida à variação de dois componentes: o fluxo convectivo e o difusivo:

$$N_A = J_A + u C_T y_A \quad (\text{Eq. 2.62})$$

A integração da equação anterior permite determinar o perfil de concentração e o fluxo.

2.5.3.1 MODELO DE DIFUSÃO EQUIMOLECULAR

Quando o modelo de transporte na camada limite é do tipo equimolecular numa mistura binária, o fluxo convectivo é nulo, ou seja, o fluxo molar de reagente para a partícula é igual ao fluxo molar dos produtos para a emulsão, $N_A = N_B$. A equação do fluxo difusivo de A é dada por:

$$N_A = -D_{AB} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) \quad (\text{Eq. 2.63})$$

Ao substituir a Eq. 2.63 na Eq. 2.61, resulta a seguinte equação que representa a forma final da equação da continuidade. Consiste numa equação diferencial de segunda ordem, homogénea e com coeficientes variáveis

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} = 0 \quad (\text{Eq. 2.64})$$

A partir da Eq. 2.63 que determina o fluxo de reagente através da camada limite, é possível calcular o respetivo caudal molar ao multiplicar pela seção onde se realiza a transferência de massa, ou seja, a área de uma esfera.

$$Q_A = -4\pi r^2 N_A = -4\pi r^2 D_{eL} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) \quad (\text{Eq. 2.65})$$

Integrando esta equação, entre r_c e $r_{c+\delta_{dif}}$ (Eq. 2.66) e sendo Q_L definido em função do coeficiente de transferência de massa (k_c) (Eq. 2.67), é possível escrever a Eq. 2.68 por substituição da Eq. 2.67 na Eq. 2.66.

$$\frac{Q_L}{4\pi} \int_{r_c}^{r_{c+\delta_{dif}}} \frac{1}{r^2} dr = D_{eL} \int_{C_A^S}^{C_{Ae}} dC_A \quad (\text{Eq. 2.66})$$

$$Q_L = 4\pi r_c^2 k_c (C_{Ae} - C_{AS}) \quad (\text{Eq. 2.67})$$

$$\frac{r_c \text{Sh} D_{AB}}{2} \left[-\frac{1}{r_c + \delta_{dif}} + \frac{1}{r_c} \right] = D_{eL} \quad (\text{Eq. 2.68})$$

A espessura da camada limite pode ser obtida com base na Eq. 2.68, resultando na Eq. 2.69.

$$\delta_{dif} = \frac{r_c}{\frac{\text{Sh} D_{AB}}{2 D_{eL}} - 1} \quad (\text{Eq. 2.69})$$

2.5.3.2 MODELO APROXIMADO DE FLUXO NA CAMADA LIMITE

Para reações muito rápidas à superfície do sólido pode acontecer a existência de limitações difusionais à transferência de massa na camada gasosa envolvente das partículas reativas (Marques, 2013; Neves, 2007).

O ambiente de transporte difusivo do reagente de emulsão (caracterizado por uma porosidade entre 45-55%) não deve ser expresso apenas pelo coeficiente da difusividade molecular, visto que, este ambiente caracteriza-se por um ambiente gasoso livre. Desta forma, foi utilizado o conceito de difusividade efetiva para o transporte difusivo na emulsão (Eq. 2.63), através da qual se obteve a expressão da espessura da camada limite de uma partícula (Eq. 2.69).

Em vez da abordagem descrita anteriormente, é mais simples exprimir o fluxo de difusão em termos de coeficiente de transferência de massa na camada limite (k_c), que pode ser reformulado em termos do Número de Sherwood (Sh), do qual é apresentado na literatura diferentes correlações semi-empíricas. O Número de Sherwood permite determinar a contribuição da difusão e da convecção para o transporte de massa na camada limite, permitindo distinguir as condições de transferência de massa que ocorrem na camada limite

de uma partícula localizada num meio estacionário, das que ocorrem em suspensão num fluido ou na emulsão de um leito fluidizado (Matos, 1995).

$$k_c = \frac{ShD_{AB}}{2r_c} \quad (\text{Eq. 2.70})$$

Neste trabalho é utilizado o modelo apresentado por (Marques, 2013; Neves, 2007) baseado na teoria do escoamento potencial, e que simula responder à realidade para um variada gama de caudais, dimensões de partículas de leito e de partículas reativas.

$$Sh = \frac{\varepsilon_{mf}}{\tau_e} \sqrt{4 + 0,576 \left(\frac{2r_c u_{mf}}{D_{eL}} \right)^{0,78} + 1,28 \left(\frac{2r_c u_{mf}}{D_{eL}} \right) + 0,141 \left(\frac{d_p}{2r_c} \right) \left(\frac{2r_c u_{mf}}{D_{eL}} \right)^2} \quad (\text{Eq. 2.71})$$

Para a reação que ocorre à superfície da partícula sólida de carbonizado é possível escrever

$$(-r_A)_s = N_{A_r} S_e \quad (\text{Eq. 2.72})$$

onde, S_e representa a superfície esférica de uma partícula de raio r_c e pode escrever-se:

$$S_e = \frac{3}{r_c \rho_c} \quad (\text{Eq. 2.73})$$

A espessura da camada limite entre as partículas e o leito fluidizado é imposta pelo comportamento aerodinâmico do leito e das bolhas.

A equação do fluxo total numa partículas esférica é:

$$Q_A = N_{A_r} A_r \quad (\text{Eq. 2.74})$$

sabendo que,

$$N_{A_r} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dr} = -k_c (C_{Ae} - C_{As}) \quad (\text{Eq. 2.75})$$

A equação do fluxo total (Eq. 2.74) pode ser integrada obtendo-se:

$$Q_A = -4\pi r_c^2 k_c (C_{Ae} - C_{As}) \quad (\text{Eq. 2.76})$$

esta equação pode ser ainda traduzida da seguinte forma

$$\int_{r_c}^{r_c + \delta_s} k_c \frac{dr}{r^2} = \int_{C_{As}}^{C_{Ae}} D_{AB} dC_A \quad (\text{Eq. 2.77})$$

desenvolvendo o integral obtém-se

$$Q_A \left(\frac{1}{1 + \frac{\delta_s}{r_c}} + 1 \right) = 2r_c k_c (C_{As} - C_{Ae}) \quad (\text{Eq. 2.78})$$

Como não é possível exprimir a difusividade molecular na camada limite da partícula, utiliza-se o número de Sherwood para expressar a difusividade global Eq. 2.70.

Assim, integrando as equações Eq. 2.72, Eq. 2.73 e Eq. 2.75, obtém-se

$$(-r_A)_s = k_c (C_{Ae} - C_{As}) \frac{3}{r_c \rho_c} \quad (\text{Eq. 2.79})$$

e integrando a Eq. 2.70 na equação anterior temos

$$(-r_A)_s = \frac{6\text{Sh}D_{Am}}{(2r_c)^2 \rho_c} (C_{Ae} - C_{As}) \quad (\text{Eq. 2.80})$$

rearranjando obtém-se a concentração do reagente A junto à interface sólida:

$$C_{As} = C_{Ae} - \frac{(r_A)_s}{\frac{6\text{Sh}D_{Am}}{(2r_c)^2 \rho_c}} \quad (\text{Eq. 2.81})$$

A concentração de CO na superfície externa das partículas foi determinado com base na mesma equação, considerando o facto de ele ser formado e não consumido

$$C_{Bs} = C_{Be} + \frac{(r_B)_s}{\frac{6\text{Sh}D_{Bm}}{(2r_c)^2 \rho_c}} \quad (\text{Eq. 2.82})$$

2.5.3.3 MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ATRAVÉS DA CAMADA DE CINZAS

A conversão de sólidos carbonáceos é normalmente acompanhada pela formação de uma camada de cinzas que limita a transferência de massa e calor através das partículas reativas.

Neste estudo, como as partículas sólidas de carbonizado apresentam um baixo conteúdo de cinzas, admite-se que em leito fluidizado esta camada é omitida (Pereira, 2012; Marques, 2013).

2.5.3.4 OUTROS MODELOS DE DIFUSÃO

Para outras situações de difusão, diferentes da difusão equimolecular, é necessário descrever o fluxo de cada uma das substâncias, o que gera um sistema de equações diferenciais ordinárias que normalmente não são simples de resolver.

Enquanto que a equação de balanço mássico em estado estacionário e na ausência de reação química é dada pela Eq. 2.61, no caso em estudo o modelo de transferência de massa ocorre na reação heterogénea R. 2.5, o que indica que temos uma mistura de três componentes (CO_2 , CO e N_2), onde

$$2N_A = N_B \quad (\text{Eq. 2.83})$$

e o solvente estacionário ($C = \text{N}_2$)

$$N_C = 0 \quad (\text{Eq. 2.84})$$

e assim,

$$\begin{cases} N_A = J_A + uC_T y_A \\ N_B = J_B + uC_T y_B \end{cases} = \begin{cases} N_A = J_A + uC_T y_A \\ 2N_A = J_B + uC_T y_B \end{cases} \quad (\text{Eq. 2.85})$$

O progresso deste modelo origina um sistema de equações de fluxo cuja integração pode passar pela via numérica, o que inviabiliza a criação de um modelo simples de integração como acontece no caso do modelo da mistura binária e difusão equimolecular (Marques, 2013).

2.5.4 REAÇÃO QUÍMICA HETEROGÉNEA

As reações que contêm gases e sólidos denominam-se de reações heterogéneas e desenvolvem-se na superfície de contacto entre as duas fases, desta forma é importante compreender o papel do estado de divisão ou da porosidade do sólido.

Para a modelação das reações heterogéneas é necessário conhecer algumas propriedades das partículas reativas e compreender a evolução da reação desde o exterior da partícula sólida até ao seu interior (acumulação de cinza, porosidade, diâmetro dos poros, etc.).

Como já foi mencionado anteriormente, a velocidade de reação química heterogénea ocorre na área de contacto entre o sólido e o gás. A velocidade de reação intrínseca ($-r_A$) pode ser determinar conhecendo a concentração da substância A na interface do sólido (C_{As}).

Assim, o desaparecimento da substância A na fase i é dada por (Matos, 1995):

$$(-R_A)_i = \omega_i(-r_A) \quad (\text{Eq. 2.86})$$

Em que a concentração de sólidos reativos na fase i, em relação ao volume do reator é:

$$\omega_i = \frac{m_i}{\sum \left(\frac{m_k}{\rho_k} \right)} \quad (\text{Eq. 2.87})$$

A expressão da velocidade do desaparecimento da substância A na fase i, obedece a uma cinética de primeira ordem de uma reação irreversível heterogênea:

$$(-r_A) = \eta k_1 C_{As_i} \quad (\text{Eq. 2.88})$$

onde, η é o fator de eficiência, que consiste na razão entre a velocidade de reação observada (i.e. a taxa de reação com a resistência de difusão nos poros) e a velocidade que surgiria se toda a área reativa da partícula fosse exposta ao regime de escoamento, à mesma temperatura e concentração (i.e. a taxa de reação se ocorresse nas condições da superfície).

A expressão para o balanço mássico nos poros de uma partícula esférica reativa isotrópica, é:

$$D_{eA} \left(\frac{d^2 C_{Ai}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_{Ai}}{dr} \right) = (-r_A)_i \rho_c \quad (\text{Eq. 2.89})$$

Considerando as seguintes condições de fronteira

$$\text{C.F.} = \left\{ \begin{array}{ll} r = r_c & C_A = C_{As_i} \\ r = 0 & \frac{dC_A}{dr} = 0 \end{array} \right\} \quad (\text{Eq. 2.90})$$

Com base na equação de balanço mássico, Eq. 2.3, é possível determinar o fator de eficiência

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \left(\frac{1}{\text{tgh}(3\Phi)} - \frac{1}{3\Phi} \right) \quad (\text{Eq. 2.91})$$

O módulo de Thiele foi definido para a reação irreversível de primeira ordem

$$\Phi = L \sqrt{\frac{k_p \rho_c}{D_{eA}}} \quad (\text{Eq. 2.92})$$

O módulo de Thiele representa o rácio entre as velocidades de reação controladas pelo regime cinético e o regime difusional. A dimensão característica, L , representa a razão entre o volume das partículas e a área externa das mesmas:

$$L = \frac{r_c}{3} \quad (\text{Eq. 2.93})$$

onde, r_c consiste no raio equivalente das partículas, demonstrando a forma irregular dessas partículas e os diferentes tamanhos

$$r_c = \frac{\varphi_c d_{30}^3}{2d_{20}^2} \quad (\text{Eq. 2.94})$$

onde, d_{20} e d_{30} são os diâmetros representativos do volume e da área da gama de partículas de carbonizado em estudo e φ_c a esfericidade dessas partículas.

A difusividade efetiva num sólido poroso para uma mistura binária e difusão equimolecular é dado por:

$$\frac{1}{D_{eA}} = \frac{\tau_c}{\chi_c} \left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \right) \quad (\text{Eq. 2.95})$$

onde, τ_c é a tortuosidade dos poros de carvão (normalmente compreendida entre 2-3), χ_c consiste na porosidade das partículas, expressa da seguinte forma

$$\chi_c = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_s} \quad (\text{Eq. 2.96})$$

a difusividade de Knudsen (D_{KA}) é dada por

$$D_{KA} = \frac{4}{3} r \left(\frac{2 RT}{\pi M_A} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 2.97})$$

onde, r representa o raio dos poros, em estudo anteriores assumido de 10 μm , correspondendo à dimensão apresentada na Figura 2.10.

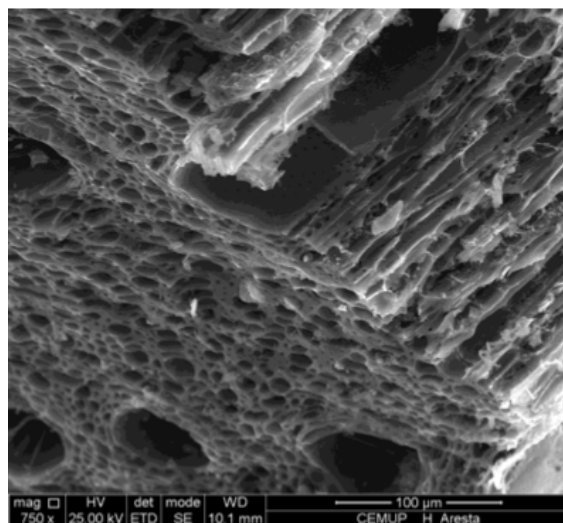


Figura 2.10 – Imagem SEM dos poros de uma partícula de carbonizado tipicamente utilizada (Fonte: Matos, 1995).

A constante de velocidade, k_1 , está relacionada com a constante cinética intrínseca de primeira ordem, k_1' , através da área total específica disponível, S_t :

$$k_1 = S_t k_1' \quad (\text{Eq. 2.98})$$

onde,

$$S_t = S_v + S_e \quad (\text{Eq. 2.99})$$

Normalmente considera-se a área específica interna, S_v , como a área específica determinada por adsorção de CO_2 . A área específica externa, S_e (área interfacial) referente à massa de carbonizado, depende das dimensões iniciais da partícula (r_{20}), do grau de conversão do sólido reativo (f) e da acumulação dos produtos sólidos de reação (cinzas).

A área interfacial do núcleo não reagido de uma partícula parcialmente convertida, é dada por:

$$S_e = \frac{3}{r_{20} \rho_c} \quad (\text{Eq. 2.100})$$

enquanto que, a área específica externa de uma partícula parcialmente convertida, por unidade de sólido não convertido é:

$$S_e = \frac{3}{r_{20} \rho_c f^3} \quad (\text{Eq. 2.101})$$

onde, f é a razão entre o raio da interface que ainda não reagiu e o raio inicial, $r_2 = r_{20} f$.

2.6 MODELO ANALÍTICO INTEGRAL DE LEITO FLUIDIZADO DE DUAS FASES

Neste ponto será abordado um modelo matemático de leito fluidizado para o cálculo da concentração local de um reagente gasoso, tendo por princípio um conjunto de parâmetros de operação do leito e da concentração do gás reativo à entrada do reator. Este processo é essencial para avaliar a transferência de massa do agente gasoso para os locais ativos da partícula reativa.

Como já foi referido anteriormente, o modelo de reator de leito fluidizado que se apresenta neste trabalho consiste no modelo de duas fases desenvolvido por Davidson & Harrison (1963).

O modelo de Davidson & Harrison (1963) de duas fases, fase de emulsão num CSTR e fase bolha num PFR, foi desenvolvido para aplicações de reações gasosas de primeira ordem, catalisadas por sólidos. Este modelo é deduzido através da R. 2.9 aplicada a cada fase em condições de estacionaridade e mistura radial perfeita, considerando que a reação ocorre unicamente na fase emulsão e que o caudal de entrada se divide pela fase emulsão apresentando-se à velocidade mínima de fluidização, o restante caudal apresenta-se na fase bolha.

Considerando que a fase emulsão (e) está perfeitamente agitada (CSTR) e que apenas nesta fase ocorre o consumo de CO_2 e a formação de CO na camada limite da partícula de carbonizado; e que a fase bolha (b) apresenta um escoamento pistão (PFR) e não ocorre reação química heterogénea. Assim, na fase de emulsão, a velocidade do escoamento da mistura gasosa considera-se idêntica à velocidade mínima de fluidização, dada por

$$u_{mf} = (1 - \beta)u \quad (\text{Eq. 2.102})$$

onde, a velocidade de escoamento do gás, u , às condições do reator (P_r, T_r) varia com o aumento do número de moles dado pela reação

$$u = \frac{G_{out}}{A} \frac{RT}{P} \frac{1}{60} \quad (\text{Eq. 2.103})$$

2.6.1 MODELO INTEGRAL DE DESAPARECIMENTO DE CO₂

Em seguimento do referido anteriormente, a concentração na fase bolha de A, onde A=CO₂ em função da posição (z) é dada por

$$\beta u \frac{dC_{Ab}}{dz} + k_{be} a_b \varepsilon_b (C_{Ab} - C_{Ae}) = 0 \quad (\text{Eq. 2.104})$$

tendo em conta as seguintes condições de fronteira,

$$\text{C.F.} \left\{ \begin{array}{l} z = 0 \quad C_{Ab(0)} = C_{A0} \\ C_{Ae} = \text{const} \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 2.105})$$

obtém-se

$$\frac{dC_{Ab}}{C_{Ab} - C_{Ae}} = - \frac{k_{be} a_b \varepsilon_b}{\beta u} dz \quad (\text{Eq. 2.106})$$

que integrada nas condições de fronteira, em z=0, C_b(0) = C₀ e com C_e=const, obtém-se a concentração à saída da fase bolha

$$C_{AbH} = C_{Ae} + (C_{A0} - C_{Ae}) \exp(-X) \quad (\text{Eq. 2.107})$$

Relativamente à fase de emulsão, a concentração de A determina-se com base em

$$(1-\beta)u \frac{dC_{Ae}}{dz} + k_{be} a_b \varepsilon_b (C_{Ae} - C_{Ab}) + (-R_A)_e = 0 \quad (\text{Eq. 2.108})$$

onde, a velocidade de desaparecimento de A na emulsão está relacionada com a velocidade de desaparecimento de A para todo o reator, dada por

$$(-R_A) = (1-\varepsilon_b)(-R_A)_e = \frac{G_{v0} C_{A0} - G_v C_A}{V_r} \quad (\text{Eq. 2.109})$$

assumindo a condição fronteira C_{Ae}(0) = C_{A0}.

Tendo em conta a fase emulsão está em mistura perfeita, ou seja, C_{Ae} = const e integrando a Eq. 2.104 obtém-se

$$(1-\beta)u(C_{Ae} - C_{Ab}) + k_{be} a_b \varepsilon_b H C_{Ae} \int_0^H C_{Ae}(z) dz + H(-R_A)_e = 0 \quad (\text{Eq. 2.110})$$

Integrando a Eq. 2.106 com a Eq. 2.102 conclui-se que

$$C_{Ae} = C_{A0} \frac{1 - \beta \exp(-X)}{1 - \beta e^{(-X)} + \frac{H}{u} (-R_A)_e} \quad (\text{Eq. 2.111})$$

A concentração de CO₂ à saída do reator resulta da mistura de gás que atravessa a fase de emulsão e a fase bolha

$$C_{AH} = \beta C_{AbH} + (1 - \beta) C_{Ae} \quad (\text{Eq. 2.112})$$

2.6.2 MODELO INTEGRAL DE FORMAÇÃO DE CO

Para a modelação do CO e admitindo B = CO, a velocidade intrínseca de reação é dada por

$$(r_B) = \frac{R_B}{\omega_C} \quad (\text{Eq. 2.113})$$

sendo que, a velocidade global de reação R_B é:

$$R_B = \frac{G_{CO_{out}}}{V_r} \quad (\text{Eq. 2.114})$$

com

$$G_{CO_{out}} = G m_{M_{out}} y_{CO_{out}} \quad (\text{Eq. 2.115})$$

A concentração na fase bolha é dada por

$$\beta u \frac{dC_{Bb}}{dz} + k_{be} a_b \epsilon_b (C_{Bb} - C_{Be}) = 0 \quad (\text{Eq. 2.116})$$

aplicando as condições fronteira

$$\text{C.F.} \left\{ \begin{array}{l} Z = 0 \quad C_{Bb}(0) = 0 \\ C_{Be} = \text{const} \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 2.117})$$

fica,

$$\beta u \frac{dC_{Bb}}{C_{Bb} - C_{Be}} = \frac{k_{be} a_b \epsilon_b}{\beta u} dz \quad (\text{Eq. 2.118})$$

Integrando obtém-se

$$\ln(C_{Bb} - C_{Be}) - \ln(C_{Be}) = \frac{-k_m a_b \varepsilon_b}{\beta u} z \quad (\text{Eq. 2.119})$$

reorganizando fica

$$\frac{C_{Bb} - C_{Be}}{C_{Be}} - 1 = \exp\left(-\frac{k_m a_b \varepsilon_b}{\beta u} z\right) \quad (\text{Eq. 2.120})$$

assim, a concentração na fase bolha é dada por:

$$C_{Bb(z)} = C_{Be} \left(1 - \exp\left(-\frac{k_m a_b \varepsilon_b}{\beta u} z\right)\right) \quad (\text{Eq. 2.121})$$

A concentração à saída do reator na fase bolha é determina-se da seguinte forma:

$$C_{BbH} = C_{Be} (1 - \exp(-X)) \quad (\text{Eq. 2.122})$$

Para a fase emulsão, assumindo o escoamento perfeitamente agitado, tem-se

$$(1 - \beta)u \frac{dC_{Be}}{dz} + k_{eb} a_b \varepsilon_b (C_{Be} - C_{Bb}) + (+R_B)_e = 0 \quad (\text{Eq. 2.123})$$

uma vez que, a mistura é perfeita a equação anterior escreve-se

$$(1 - \beta)u(C_{Be} - C_{B0}) + \int_0^H k_m a_b \varepsilon_b (C_{Be} - C_{Bb}) + H\omega_c(r_B)_e = 0 \quad (\text{Eq. 2.124})$$

Como temos $C_0 = C_{Be}(0) = 0$, rearranjando-o a equação anterior fica

$$(1 - \beta)uC_{Be} + k_m a_b \varepsilon_b H C_{Be} - k_m a_b \varepsilon_b \int_0^H C_{Bb}(z) dz + H\omega_c(r_B)_e = 0 \quad (\text{Eq. 2.125})$$

Substituindo a Eq. 2.117 na equação anterior fica

$$(1 - \beta)uC_{Be} + k_m a_b \varepsilon_b H C_{Be} \int_0^H \exp\left(-\frac{k_m a_b \varepsilon_b}{\beta u} z\right) dz + H\omega_c(r_B)_e = 0 \quad (\text{Eq. 2.126})$$

Resolvendo o integral temos

$$(1 - \beta)uC_{Be} + \beta u C_{Be} \left[1 - \exp\left(-\frac{k_m a_b \varepsilon_b}{\beta u} H\right)\right] + H\omega_c(r_B)_e = 0 \quad (\text{Eq. 2.127})$$

Rearranjando

$$C_{Be} \left((1-\beta)u + \beta u [1 - \exp(-X)] \right) = -H\omega_c (r_B)_e \quad (\text{Eq. 2.128})$$

e assim obtém-se,

$$C_{Be} = -\frac{H}{u} \frac{1}{1 - \beta \exp(-X)} (R_B)_e \quad (\text{Eq. 2.129})$$

Concluindo, a concentração à saída de CO é dada por

$$C_{BH} = \beta C_{BbH} + (1-\beta)C_{Be} \quad (\text{Eq. 2.130})$$

2.6.3 RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Tendo em conta as equações de fluxo apresentadas para a concentração de CO₂, tanto à entrada como à saída e até a concentração ao nível da superfície das partículas, pode escrever-se a equação das resistências em relação à transferência de massa e à reação química da seguinte forma:

$$\frac{1}{K_T} = \frac{1}{[1 - \beta \exp(-X)] \frac{u}{H}} + \frac{(2r_c)^2 \rho_c}{6 \text{Sh} D_{AB} \omega_c} + \frac{1}{\eta k_1 \omega_c} \quad (\text{Eq. 2.131})$$

ou seja,

$$R_4 = R_3 + R_2 + R_1 \quad (\text{Eq. 2.132})$$

Esta equação permite compreender quais os fatores limitadores da velocidade de reação de gasificação do carbonizado com o CO₂. A determinação do fator de eficiência pode ser determinado por um processo iterativo, tal como descrito por Matos (1995), obtendo desta forma a constante cinética de primeira ordem da reação heterogénea de gasificação do carbonizado com CO₂.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As metodologias utilizadas ao longo deste trabalho para o estudo das reações de gasificação de carbonizado, foram primeiramente desenvolvidas por (Matos, 1995) no âmbito do estudo cinético das reações heterogéneas entre o NO e diferentes carbonizados.

O estudo experimental da reação de gasificação de carbonizado necessita de um conjunto de diferentes equipamentos, materiais e metodologias que são apresentadas neste capítulo.

Este trabalho em específico consistiu no estudo da reação heterogénea de carbonizado com o CO₂, fazendo variar a tipologia do leito fluidizado. Posteriormente, numa abordagem inicial, também se realizou o estudo da reação homogénea de CO variando a natureza do leito fluidizado.

3.1 EQUIPAMENTO LABORATORIAL

O equipamento utilizado na realização deste trabalho encontra-se instalado no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e foi concebido, desenvolvido e operacionalizado por Matos (1995), sendo que foi objeto de diversas melhorias e ajustes no âmbito da realização deste trabalho.

A infraestrutura experimental compreende:

- O reator laboratorial de leito fluidizado de quartzo, aquecido através de um forno elétrico;
- A unidade de preparação e controlo de alimentação de gás e de aquecimento do forno (UCC 1), que permite o controlo e a monitorização da mistura de gás a admitir ao reator;
- A unidade de distribuição de gás aos analisadores (UCD1 e UCD2), que compreende um sistema de monitorização, a amostragem e análise da mistura gasosa;
- O sistema automático de controlo e aquisição de dados.

As figuras seguintes consistem no esquema reacional utilizado, Figura 3.1 e Figura 3.2. De um modo geral, primeiramente é possível observar algumas garrafas de gás utilizadas nas misturas; de seguida o forno com o reator; depois as várias unidades onde são preparadas as misturas, realizadas as calibrações entre outros ajustes; os vários analisadores utilizados, e por fim, o computador onde são impostas todas as indicações e comandado todo o processo.



Figura 3.1 – Fotografias dos vários elementos que constituem todo o processo deste estudo.

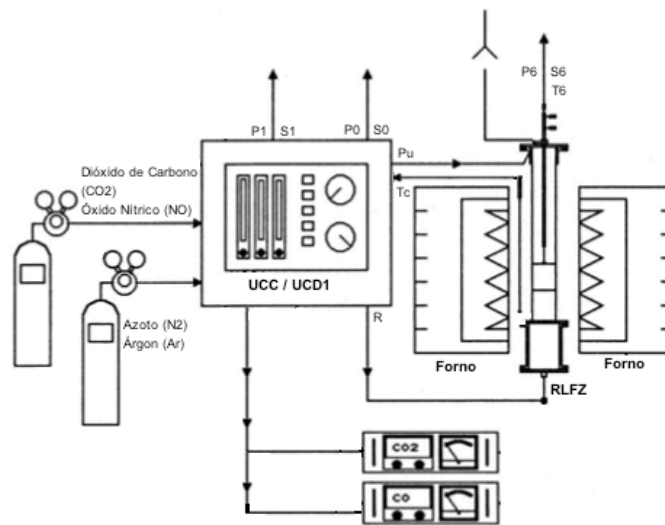


Figura 3.2 – Esquema do sistema reacional (Fonte: adaptado de Matos, 1995).

3.1.1 REATOR LABORATORIAL DE LEITO FLUIDIZADO

O reator laboratorial de leito fluidizado (RLFZ) é constituído pelos seguintes elementos: tubo em quartzo, placa de distribuição de gás, placa superior com três *stuffing-box*, placa de purga e câmara de arrefecimento (Figura 3.3).

O tubo em quartzo constitui a câmara de reação do sistema e apresenta um diâmetro interno de 50mm ($A_r=19,6e^{-4} \text{ m}^2$), 40 cm de altura útil e 2mm de parede. A base do reator compreende a placa de distribuição de gás com 12 injetores ($A_0=1,6e^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{injetor}^{-1}$) que direcionam o caudal no sentido do escoamento ascendente, tendo-se usado um caudal de cerca de 3 Lpm. A parte superior é constituída por uma placa superior que contém três *stuffing-box* para permitir o acesso da instrumentação (sonda de amostragem e dois termopares) e a carga do leito de partículas e do carvão. O arrefecimento do reator é efetuado através da passagem de água corrente.

Legenda

- 1 - Tubo de quartzo
- 2 - Placa de distribuição
- 3 - Injectores
- 4 - Tubo de extensão
- 5 - Câmara de arrefecimento
- 6 - Placa de purga
- 7 - Placa de fundo
- 8 - Placa de topo
- 9 - Leito de partículas
- 10 - Tirante
- 11 - Mola de ajuste de aperto
- 12 - "stuffing box"
- 13 - Termopar
- 14 - Sonda de amostragem
- 15 - Tubo de exaustão
- 16 - Enchimento cerâmico
- 17 - Bloco cerâmico refractário
- 18 - Anel de borracha
- 19 - Anel de borracha
- 20 - Anel de amianto
- 21 - Circuito de água de arrefecimento

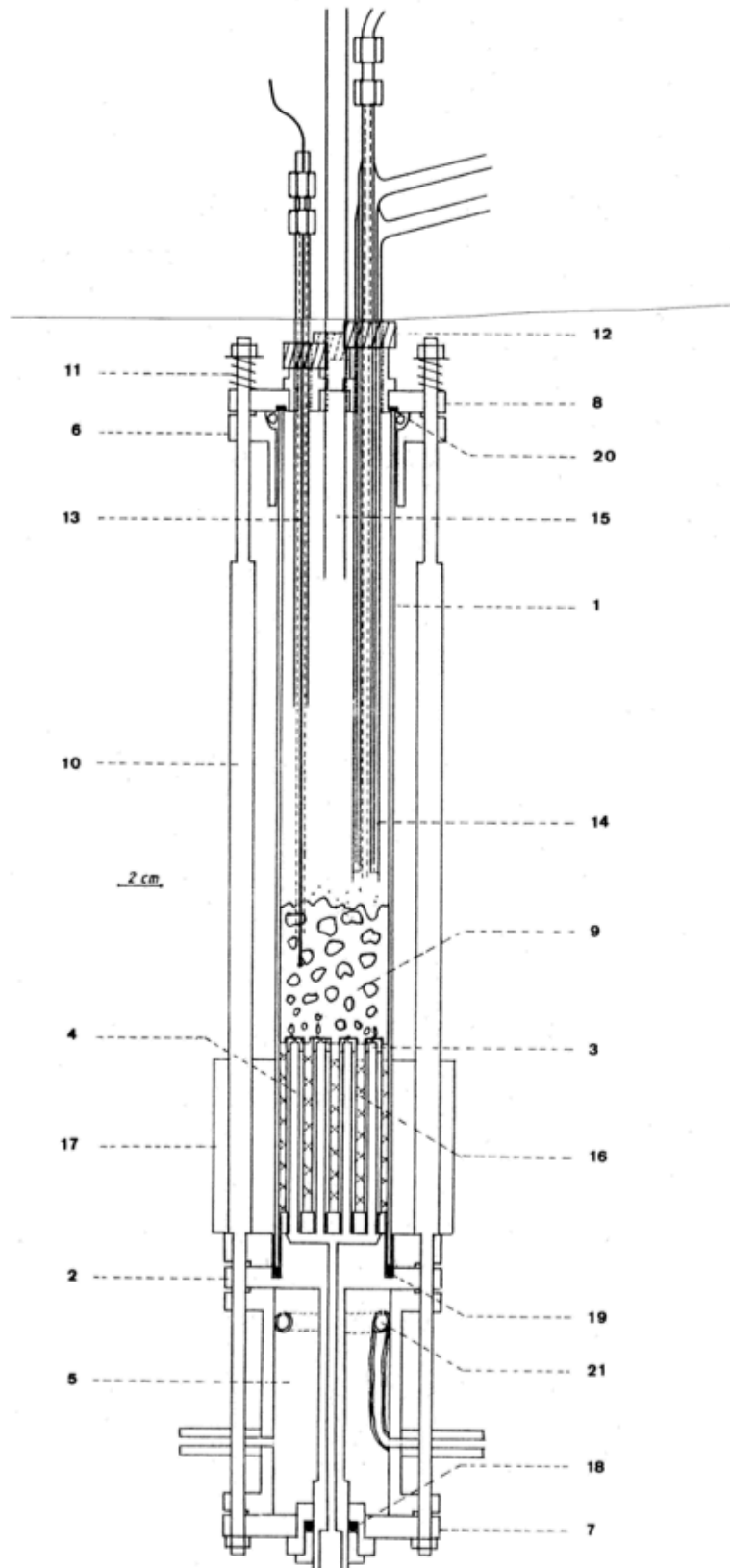


Figura 3.3 – Esquema do reator laboratorial de leito fluidizado (Fonte: Matos, 1995)

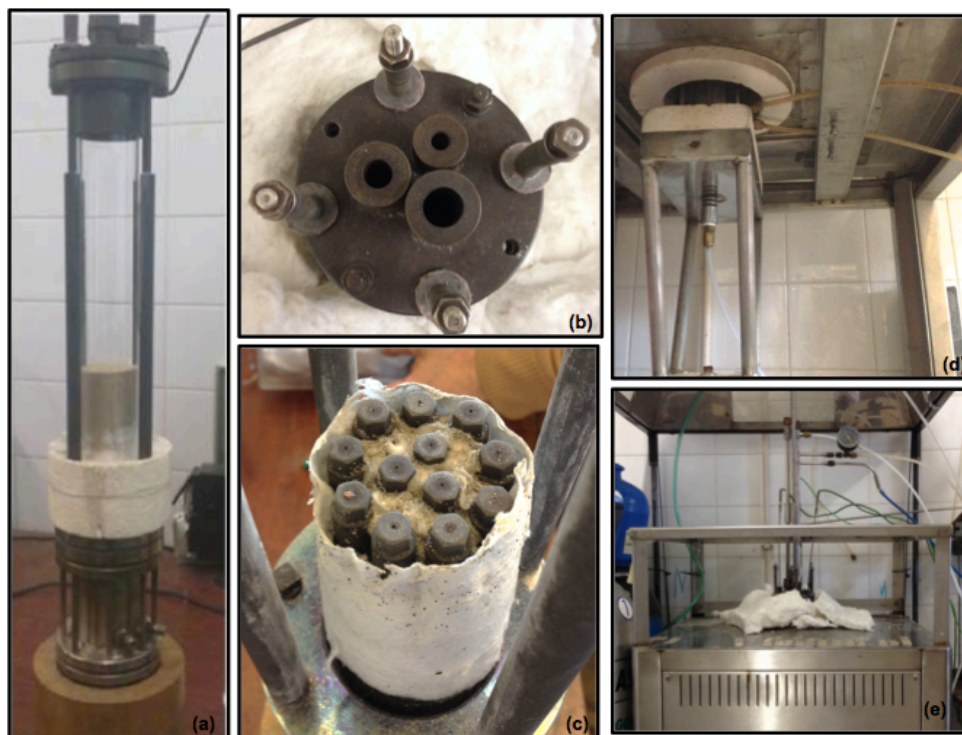


Figura 3.4 – (a) reator de leito fluidizado com o leito de areia; (b) placa superior com três *stuffing-box*; (c) placa de distribuição e injectores; (d) câmara de arrefecimento e (e) montagem completa do reator com o sistema de aquecimento (forno).

3.1.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS GASOSAS

As misturas gasosas em estudo eram preparadas em linha, através de uma unidade pneumática que recorre à mistura de um gás de arraste (árgon ou azoto) e do gás reativo (CO_2 , CO , O_2) (rotâmetro FP1/8SS) a partir de garrafas de gases puros. O caudal de cada um dos gases da mistura era previamente determinado com base num modelo de cálculo implementado numa aplicação (DILAR) juntamente com a equação dos gases perfeitos, tendo como especificação o caudal total e a concentração de reagente à entrada.

Uma vez definida a especificação do ensaio, os caudais eram monitorizados em permanência por dois rotâmetros e dois caudalímetros (Omrom e Honeywell). A concentração da mistura reativa pretendida é ajustada através de válvulas de agulha aplicadas às linhas de transporte de gás permitindo manter a concentração desejada da mistura gasosa reagente. Esta mistura gasosa era distribuída entre a posição de bypass ao reator e a posição de reator para reação. Estas diferentes operações, incluindo o controlo e medida eram efetuadas no âmbito da Unidade de Comando e Controlo de gases (UCC), dispondo de diferentes caudalímetros mássicos de gás e rotâmetros.

3.1.3 SISTEMA DE MONITORIZAÇÃO E AQUISIÇÃO DE DADOS

O sistema de monitorização e análise das misturas gasosas, compreende um conjunto de dispositivos organizados numa Unidade de Controlo de Gás (UCG), que permite a amostragem da mistura e o respetivo encaminhamento para os sistema de análise, incluindo a medida da pressão e da temperatura.

Nesta atividade experimental foram utilizados quatro tipos de analisadores: dois analisadores de CO₂, um analisador de CO e um de O₂.

Os analisadores de medição da concentração gasosa utilizados determinam a concentração da mistura quer à entrada do reator (*bypass*), quer após a reação com as partículas de carbonizado. Todos estes dispositivos foram sujeitos a calibração prévia, antes de cada ensaio.

3.1.4 SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS E CONTROLO AUTOMÁTICO

O sistema de aquisição de dados e controlo automático faz o registo da informação disponível nos diferentes dispositivos de medida (pressão, temperaturas, caudais, composição gasosa). Este sistema é composto por um conjunto de dispositivos de hardware (placas electrónicas de conversão analógica-digital e controlo digital) que controlam o funcionamento de toda a instalação através de um conjunto de programas de software desenvolvidos para dar suporte a este trabalho.

O sistema de aquisição de dados e de controlo automático dos vários dispositivos compreende um conjunto diversificado de componentes de *hardware* que se encontram interligados e são operados através de um computador com sistema operativo MS-DOS ligado a uma placa de aquisição e controlo de dados analógico-digital. A operação das tarefas é realizada por um conjunto de quatro programas desenvolvidos e agrupados em *Quick Basic* por (Matos, 1995). Estes programas são organizados numa sequência específica (ver Figura 3.5) que permite o controlo das diferentes variáveis ao longo do ensaio.

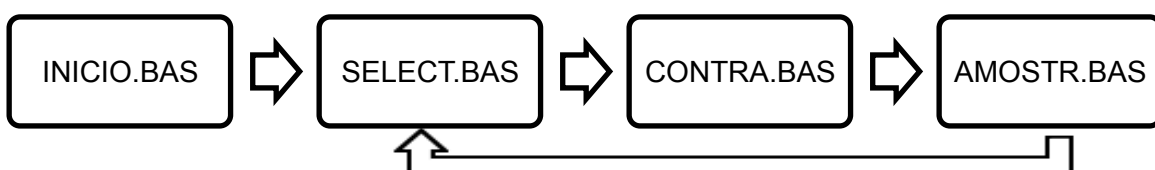


Figura 3.5 – Esquema da sequência do sistema de operação e aquisição de dados.

Cada programa envolve um conjunto de dados de definição das características do ensaio e de operação, tais como (Matos, 1995):

- INICIO.BAS - programa que inicia o ensaio e onde se definem todas as variáveis relativas aos reagentes e ao controlo do processo, equipamento e configuração do sistema de amostragem; após a conclusão da tarefa anterior o controlo do sistema é transferido para o programa SELECT.BAS;
- SELECT.BAS - este programa estabelece o valor da variável de controlo principal (temperatura), tendo por base um programa de temperaturas estabelecido, transferindo posteriormente para o programa CONTRA.BAS;
- CONTRA.BAS - programa que faz a gestão do sistema reacional enquanto este se encontra em estado de transição (arranque, transição entre temperaturas), isto é, faz a amostragem dos locais de monitorização e a apresentação gráfica ou alfanumérica dos resultados no monitor; quando verifica a presença do estado estacionário transfere o controlo para o programa AMOSTR.BAS;
- AMOSTR.BAS - programa de monitorização, controlo e aquisição de dados da amostragem, com visualização e armazenamento dos mesmos. Uma vez concluído o varrimento de uma temperatura, o controlo do processo é devolvido ao programa SELECT.BAS;

O sistema de aquisição lê e regista os dados em ficheiro Ensaio.dat, a informação obtida em tempo real é referente a um ensaio com duração de 2 min, tanto em *bypass* como em reator, correspondendo no total a 60 conjuntos dados de cada. Os dados obtidos referem-se a concentrações dos reagentes e dos produtos, temperatura, pressão, caudais mássicos e volumétricos.

3.1.5 SISTEMA DE MEDIDA E ANÁLISE

O sistema de medida e análise compreende o conjunto de sensores de medida da temperatura, pressão, caudal, bem como, os analisadores de gás.

3.1.5.1 ANALISADOR DE CO₂_ ADC

O analisador de CO₂ utilizado para a leitura da concentração deste gás foi um analisador automático por radiação infravermelha não dispersiva (NDIR) da *Analytical Development Corporation* (ADC), modelo 1450 Luft de duplo feixe. A gama de leituras deste analisador é de 0 - 25%.

3.1.5.2 ANALISADOR DE CO₂_MIR

Devido à instabilidade do analisador, referido anteriormente, à pressão atmosférica, foi necessário recorrer a outro analisador de CO₂ para dar continuidade ao trabalho experimental. Assim, utilizou-se o analisador de modelo MIR_9000 de filtro rotativo, com gama de concentração 0-25%.

3.1.5.3 ANALISADOR DE CO

O analisador utilizado para a leitura de CO foi um analisador automático SIGNAL, modelo 2000 Luft de duplo feixe, por radiação infravermelha não dispersiva (NDIR), que funciona numa gama de leitura de concentração de 0-10%.

3.1.5.4 ANALISADOR DE O₂

O analisador de O₂ utilizado, para a segunda parte dos ensaios, consiste num analisador da marca COSMA, modelo BERLY com duas gamas de leitura, uma de 0-10% e outra de 0-25%, a utilizada foi a de 0-25%.

3.2 PREPARAÇÃO, CALIBRAÇÃO E OPERAÇÃO DO SISTEMA

A presente secção descreve o conjunto de procedimentos de preparação, calibração, operação do sistema de amostragem e análise; de aquisição de dados e controlo automático.

Os procedimentos de preparação de cada ensaio incluem a calibração dos dispositivos de medida; a preparação das amostras de leite e de carbonizado; a montagem dos vários componentes do sistema; a configuração do *software* de controlo e aquisição de dados e a verificação de operacionalidade dos vários sistemas.

3.2.1 PREPARAÇÃO E ARTICULAÇÃO DAS VÁRIAS UNIDADES DO SISTEMA

O conjunto de atividades de calibração dos vários instrumentos de medida (rotâmetros, termopares, sensor de pressão, analisadores automáticos de gás, etc.) são essenciais para a operação fiável dos diversos componentes do sistema, bem como, para se estabelecer o significado físico dos resultados obtidos.

Para a preparação dos vários equipamentos do sistema é necessário a montagem do sistema reacional, a sua articulação com o sistema de analisadores e a ligação destes ao sistema de aquisição e controlo de dados.

Relativamente à preparação do sistema reacional inclui os procedimentos de montagem do reator e a verificação do sistema de recirculação de água de arrefecimento, a instalação do respetivo equipamento auxiliar e a preparação das misturas gasosas de reação. A preparação do sistema de análise compreende a ligação pneumática entre as várias unidades de analisadores e o sistema reacional, a ligação de sondas de amostragem e de termopares, bem como, a ligação dos sinais de saída dos analisadores ao sistema de aquisição automática de dados. Por fim, a articulação do sistema reacional ao sistema de analisador inclui a instalação de um número de sondas de amostragem de gás e de termopares, e ainda a ligação dos componentes UCC e UCD2 ao sistema de comando automático.

3.2.2 CALIBRAÇÃO E MEDIÇÃO

Após a montagem, articulação e verificação das várias unidades do sistema é necessário proceder-se à calibração das mesmas, de forma a assegurar as condições mínimas de operação. Com essa finalidade, foram realizadas as calibrações dos caudalímetros e dos analisadores de gases.

3.2.2.1 MEDIDA DE CAUDAIS DE GÁS

O caudal de gás da mistura alimentado ao reator é uma variável de elevada importância, devendo ser conhecido com bastante rigor. Os caudais gasosos admitidos ao reator estão relacionados com as dimensões deste, sendo que, neste trabalho o valor típico situa-se entre 1 e 3 Lpm (Matos, 1995).

A monitorização dos caudais gasosos foi efetuada com base em sensores de caudal mássico (também denominados de caudalímetros ou GMFM, *gas mass flow meter*), cuja descrição do funcionamento apresentada de seguida pode ser encontrada em (Matos & Ferreira, 2010).

A calibração de um sensor de caudal mássico pode ser feita por via direta (denominada de calibração simples) através do uso de instrumentos calibradores, ou por via indireta (por

exemplo calibração dinâmica) que se baseia em caudais conhecidos de substâncias traçadoras e na medida da concentração desse traçador após a mistura.

Nesta atividade, o equipamento laboratorial contém dois caudalímetros mássicos, um para a medição do caudal mássico de CO₂ (OMROM D6F) e o outro para a medição do caudal mássico da mistura atual (AWM5101 VN).

Tendo por base o procedimento da calibração simples, os caudalímetros foram sujeitos à passagem de diferentes caudais mássicos, de um gás de composição conhecida (N₂ ou Ar) e foi medida a respetiva resposta. O sensor é colocado num circuito pneumático em série com um instrumento de calibração, neste caso foi utilizado o contador de gás húmido (CGH), que permite medir o caudal sob a forma de caudal volumétrico.

No procedimento de calibração com instrumentos de medida de volume, é necessário registar o tempo (t) correspondente à passagem do volume de gás (l) e o output do sensor (V em volts). O caudal volumétrico de gás que atravessa o sensor de fluxo mássico é dado por:

$$G_v = \frac{V}{t} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

A sua aplicação deve ser acompanhada da medida da temperatura absoluta (T) e da pressão absoluta (P) do gás. O caudal mássico que atravessa o sensor é determinado com base na equação dos gases perfeitos

$$PG_v M_G = G_m RT \quad (\text{Eq. 3.2})$$

onde, M_G consiste na massa molar da mistura e R a constante dos gases perfeitos.

Os sensores de caudal mássico (ou volumétrico) não respondem com a mesma sensibilidade aos diferentes gases puros. Em rigor, para determinar a resposta de um sensor de caudal a uma mistura deve-se ter em conta a abundância de cada espécie gasosa e o fator de resposta de cada componente.

A determinação dos fatores de resposta de um gás i, em relação a um gás de referência (por exemplo o azoto, N₂), faz-se com base na calibração simples do sensor de caudal e o gás puro e para o azoto. O cálculo o caudal de um gás simples é dador por:

$$G_{m,i} = G_{m,N_2} \frac{f_{i,N_2}}{f_{N_2,N_2}} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Se, por convenção, o fator de resposta do sensor de azoto for definido arbitrariamente $f_{N_2,N_2} = 1$, é possível determinar o fator de resposta do sensor de gás puro (f_{i,N_2}) através de

$$f_{i,N_2} = \frac{G_{m,i}}{G_{m,N_2}} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Na prática, o fator de resposta f_{i,N_2} é determinado para os caudais mássicos do gás i e do N_2 , para um dado output do sensor. No entanto, em rigor deve-se avaliar se os fatores de resposta são constantes para a gama de serviço (output) do sensor de caudal.

Para a determinação do caudal mássico de um gás k , é possível recorrer à equação de calibração simples para esse gás com base nas expressões atrás referidas ou recorrendo a uma equação de calibração do sensor de caudal para um outro gás i que seja conhecida (pode ser N_2), devendo ter em conta os fatores de resposta dos gases i e k , ou seja

$$G_{m,k} = G_{m,i} \frac{f_{k,N_2}}{f_{i,N_2}} \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Relativamente ao caudal mássico da mistura gasosa é possível determinar tendo em conta o fator de resposta da mistura pela a abundância de cada espécie gasosa e o fator de resposta de cada componente. Assim, para uma dada mistura gasosa de composição conhecida y_i e caudal de gás de referência calculado como G_{m,N_2} pode definir-se:

$$G_{m,N_2} = \sum G_{m,i,N_2} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

onde, o caudal mássico do componente i da mistura pode ser escrito em ordem ao seu fator de resposta, neste caso

$$G_{m,i,N_2} = G_{m,j} \frac{1}{f_{i,N_2}} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

mas como,

$$G_{m,i} = G_{m,M} w_i \quad (\text{Eq. 3.8})$$

e a fração mássica do componente i na mistura está relacionada com a fração molar (y_i),

$$w_i = \frac{y_i M_i}{\sum y_i M_i} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

então,

$$G_{mi} = G_{m,M} \frac{y_i M_i}{\sum y_i M_i} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

deste modo, a Eq. 3.10 pode escrever-se:

$$G_{m,N_2} = G_{m,M} \frac{1}{M_G} \sum \frac{y_i M_i}{f_{i,N_2}} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

onde a massa molar da mistura é dada por:

$$M_G = \sum y_i M_i \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Desta forma, em situações em que é conhecida a calibração do sensor para um gás de calibração arbitrário (k), diferente do azoto, então com base na resposta $G_{m,k}$ (ver Eq. 3.5) é possível determinar o fator de resposta da mistura

$$\Phi_{M,k} = \sum \frac{f_{i,k}}{w_i} = \sum \frac{f_{i,N_2}}{w_i f_{i,k,N_2}} = M_G \frac{1}{f_{k,N_2}} \sum \frac{f_{i,N_2}}{y_i M_i} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

assim, o caudal mássico da mistura é determinado por:

$$G_{m,M} = G_{m,k} \Phi_{M,k} \quad (\text{Eq. 3.14})$$

3.2.2.2 CALIBRAÇÃO DOS CAUDALÍMETROS

No presente trabalho o instrumento calibrador utilizado para a calibração dos três sensores de caudal mássico sujeitos a uma calibração simples, Omron (0-1 Lpm), Omron (0-2 Lpm) e Honeywell (0-5 Lpm) foi o contador de gás húmido de 0,5 L. rotação⁻¹. Para a calibração do Omron utilizou-se o CO₂ e o N₂ para o Honeywell, foram utilizadas garrafas de gases puros a uma pressão manométrica de 0,2 bar e uma temperatura média de 25°C.

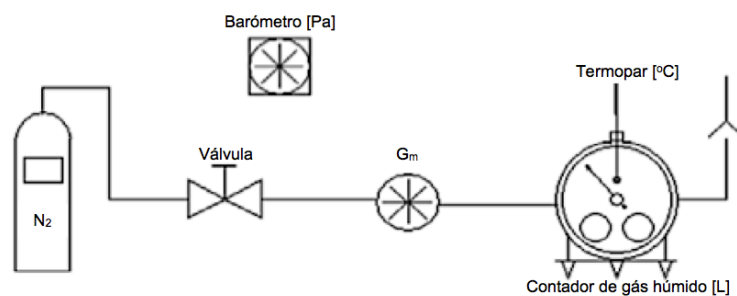


Figura 3.6 – Esquema do circuito de gás para o modelo de calibração simples com recurso ao contador de gás húmido (Fonte: adaptado de Matos & Ferreira, 2010).

As curvas de calibração foram calculadas através do programa REGMUL e através do Excel para confirmação dos resultados. O modelo da curva de calibração do caudalímetro Honeywell para a mistura utilizado foi a seguinte regressão linear:

$$G_m = a_0 + a_1 V \quad (\text{Eq. 3.15})$$

Para o caudalímetro Omron destinado ao CO₂ foi utilizado um modelo de regressão polinomial de segundo grau dado por

$$G_m = a_0 + a_1 V + a_2 V^2 \quad (\text{Eq. 3.16})$$

Na Tabela 3.1 encontram-se tabelados os parâmetros de regressão para os caudalímetros utilizados.

Tabela 3.1 – Parâmetros de regressão dos caudalímetros.

Caudalímetro	Gás calibração	a ₀ (g.min ⁻¹)	a ₁ (g.min ⁻¹ .Volt ⁻¹)	a ₂ (g.min ⁻¹ .Volt ⁻¹)	r ²	n
Honeywell	N ₂	-1,325	1,448	-	-	-
Omron D6F_01	CO ₂	-0,168E-01	-0,701E-01	0,948E-01	-	-
Omron D6F_01	CO	-0,114	0,708E-01	0,340E-01	0,999	7
Omron D6F_01	CH ₄	-0,628E-01	0,408E-01	0,222E-01	0,999	8
Omron D6F_02	N ₂	-0,141E-01	-0,704E-01	0,106	0,999	9

Nota: Condições de referência (PTN): P=10135 Pa; T=273,15 K

3.2.2.3 CALIBRAÇÃO DO CAUDAL EM ROTÂMETROS

Como já foi referido anteriormente, o caudal de gás admitido ao reator é de extrema importância devendo ser conhecido com rigor.

Os rotâmetros presentes na unidade UCC1, permitem controlar o gás que chega ao reator, com base, no valor imposto segundo a mistura necessária e na posição do flutuador que cada escala apresenta. Esta unidade apresenta três rotâmetros, no entanto, apenas foram utilizados dois: FP1/4PP para o N₂ ou Ar e o FP1/8SS para o CO₂.

A calibração dos rotâmetros foi efetuada segundo o mesmo procedimento que os caudalímetros, com recurso a um gás de composição conhecida (N₂ ou Ar) e com o calibrador de CGH às condições próximas da operação dos rotâmetros, 40°C e 0,2 bar manométricos. O modelo de curva apresenta de calibração de um rotâmetro segue o modelo linear, dado por:

$$v_s [\text{PTN} \cdot \text{min}^{-1}] = a_0 + a_1 h (\text{Div}) \quad (\text{Eq. 3.17})$$

sendo, h a posição do flutuador no rotâmetro e v_s o caudal volumétrico definido em condições de referência específicas.

A calibração utilizada foi a determinada por (Matos & Ferreira, 2010) e os parâmetros de regressão das curvas de calibração são os apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Parâmetros de regressão dos rotâmetros.

Rotâmetro	a_0 (PTN.min ⁻¹)	a_1 (PTN.min ⁻¹ .Div ⁻¹)	Gama (Div)	r^2	n
FP1/4PP	5,370E-02	9,52E-02	5-40	-	-
FP1/8SS	-2,406E-01	1,141E-01	3-8	0,999	6

Nota: Condições de referência (PTN): P=10135 Pa; T=273,15 K; Gás referência: Ar

A utilização das curvas de calibração dos rotâmetros para aplicação nas situações de operação depende da temperatura e da pressão de operação do respetivo rotâmetro e da composição gasosa. Assim, a metodologia de cálculo de um caudal nas condições efetivas de reação, com base na curva de calibração segue as seguintes etapas (Matos, 1995):

- Ajuste das condições de utilização do rotâmetro: composição (y_i), posição do flutuador (h) e as condições de operação do rotâmetro (P_{rot} e T_{rot});
- Calcular o caudal de gás nas condições de referência (v_s) usando a Eq. 3.18 e os parâmetros de regressão da Tabela 3.2;
- Calcular o caudal de gás que poderá ser de natureza diferente das condições de referência.

$$V_{rot} = v_s \sqrt{\frac{P_{rot} T_{rot} M_s}{P_s T_s M_r}} \quad (\text{Eq. 3.18})$$

onde, M_s é a massa molecular do gás de referência e M_r a massa molecular da mistura gasosa que atravessa o rotâmetro, através de

$$M_r = \sum M_i y_i \quad (\text{Eq. 3.19})$$

sabendo que, M_i consiste na massa molecular e y_i a fração molar de cada componente da mistura.

Por fim, determina-se o caudal de gás às condições do reator, com base na equação que deriva da equação dos gases perfeitos

$$V_r = V_{rot} \frac{P_{rot} T_r}{P_r T_{rot}} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

O caudal foi calculado pela soma aritmética dos caudais determinados para cada rotâmetro. A verificação do modelo de medida de caudal com base nos rotômetros mostrou erros relativos inferiores a 3%.

3.2.2.4 CALIBRAÇÃO E MEDIÇÃO DA COMPOSIÇÃO GASOSA

A calibração dos analisadores automáticos de gases consiste num conjunto de procedimentos necessários antes de cada ensaio para se obter uma correspondência entre o sinal de resposta do analisador e a concentração esperada. Desta forma, a calibração de cada analisador é realizada pelo acerto sequencial do ZERO do aparelho através da utilização de um gás puro (N_2 ou Ar) e de um valor fixo de concentração conhecida, fazendo o assuste necessário com o SPAN.

A calibração dos aparelhos deve ser efetuada com o aparelho quente e nas condições de serviço, sendo que o procedimento a realizar recorre a misturas gasosas de concentrações conhecidas e a programas automáticos, como o CALIBNOX. A resposta do analisador de CO é linear, sendo que a reta de calibração pode ser obtida com base na equação:

$$C_j = a_0 + a_1 V_j \quad (\text{Eq. 3.21})$$

A resposta do analisador de CO_2 é de segundo grau, desta forma, é necessário realizar uma regressão polinomial com base em misturas de concentrações conhecidas, obtendo-se a curva de regressão pretendida:

$$C_j = a_0 + a_1 V_j + a_2 V_j^2 \quad (\text{Eq. 3.22})$$

Ao longo da atividade experimental, notou-se uma variação do SPAN e do ZERO, pelo que, foi necessário proceder ao ajuste diário usando os potenciômetros dos analisadores, mantendo assim, as condições de calibração impostas pelas equações de regressão.

Na Figura 3.6 e na Tabela 3.3 é apresentado o esquema de calibração dos analisadores, bem como, os dados da regressão de calibração.

Tabela 3.3 – Parâmetros de regressão das curvas de calibração dos analisadores de gás.

Analizador	Gás	Escala (%)	a_0 (%)	a_1 (%.Volt ⁻¹)	a_2 (%.Volt ⁻²)	r^2	n
ADC	CO ₂	0-25%	-0,526	0,1984000x10 ¹	0,7519469x10 ⁻¹	0,999	5
MIR	CO ₂	0-25%	-2,217x10 ⁻²	2,511846	-	0,9	5
SIGNAL	CO	0-10%	-0,172x10 ⁻¹	0,9377233	-	1	6
BERLY	O ₂	0-10%	-9,886x10 ⁻²	2,511846	-	0,99	5

3.2.2.5 CALIBRAÇÃO E MEDIÇÃO DA TEMPERATURA

A medição da temperatura nos diferentes pontos de interesse foi realizada através de termopares que baseiam o seu princípio de funcionamento na relação entre a temperatura da junção metálica e a respetiva força electromotriz gerada, que se encontra tabelada dependendo do tipo de termopar. Neste trabalho foram utilizados termopares do tipo K embainhados que consegue medir temperaturas que vão dos -200°C aos +1000°C, ligados através do cabo compensado, a uma placa electrónica de amplificação de sinal e multiplexagem (ver Figura 3.7). A utilização do sistema de aquisição automática de dados para realizar as necessárias conversões de força electromotriz para temperatura, permitiu determinar esta relação de forma mais cómoda e expedita (ver Matos, 1995).



Figura 3.7 – Tipo de termopar K, utilizado no trabalho.

3.2.2.6 CALIBRAÇÃO E MEDIÇÃO DA PRESSÃO

O sensor de pressão utilizado (KELLER-PA33) consistiu num sensor de pressão absoluta e portanto sensível à pressão atmosférica. A curva de calibração é linear e foi determinada por (Matos, 1995), e uma vez que, não se verificou necessidade de alterar manteve-se os dados.

3.3 REAGENTES GASOSOS

3.3.1 MISTURAS GASOSAS CO₂/N₂

Para a gasificação de carbonizados com CO₂, preparou-se a mistura gasosa reativa com base numa mistura de um gás inerte (gás de arraste), neste caso prático utilizou-se o árgon ou o azoto puros provenientes de garrafas de aço, e de um gás reativo mais especificamente o CO₂. Com o auxílio de redutores de pressão, que permitem ajustar a pressão à saída independentemente da pressão do gás no interior da garrafa, efetuaram-se misturas de forma a obter concentração pretendida de CO₂ em N₂.

O processo de preparação das misturas, será explicado de seguida, com base no exemplo da mistura preparada para a segunda parte deste trabalho, a Tabela 3.4 apresenta a composição das diferentes misturas estudadas, tendo em conta as percentagens pretendidas e os caudais mássicos e volumétricos calculados com base na Eq. 3.23 e 3.24.

Tabela 3.4 – Composição das misturas em estudo

CO ₂ [%]	N ₂ [%]	Gm CO ₂ [gpm]	Gv CO ₂ [Lpm]	Gm N ₂ [gpm]	Gv N ₂ [Lpm]
0	100	0,008	0,004	2,43	1,94
5	95	0,23	0,13	2,65	2,12
10	90	0,54	0,27	2,40	1,92
20	80	0,87	0,44	2,60	2,08

3.3.2 MISTURAS GASOSAS CO/O₂/N₂

Relativamente à segunda parte da atividade experimental, onde se iniciou o estudo da reação CO/O₂, a mistura envolvia uma mistura ternária. A preparação desta mistura foi efetuada com N₂ puro em garrafa B50 (N₂), com CO puro em garrafa B20 (CO) e ar reconstituído em garrafa B20 (AirR) com uma composição aproximada de 21% de O₂ e 79% de N₂.

O objetivo seria realizar uma mistura com aproximadamente 5% CO, 10% O₂ e, por diferença, 85% N₂. Através do programa DILAR, determinou-se a estimativa dos caudais mássicos para cada uma das composições propostas, sabendo que o caudal a preparar deveria ser de 2-3 Lpm nas condições normais (ou nas condições de medida dos rotâmetros da UCC1) tendo em conta a equação dos gases perfeitos, Eq. 3.24 que relaciona o caudal

mássico com o caudal volumétrico em condições de pressão P, temperatura T e composição especificadas (y_i). A Tabela 3.5 exemplifica o modo como se preparou a mistura com CO/O₂

$$PV = nRT \Leftrightarrow PV = \frac{m}{M}RT \Leftrightarrow PVM = mRT \quad (\text{Eq. 3.23})$$

deduzindo com base nos caudais, obtém-se

$$PG_v M_G = G_m RT \quad (\text{Eq. 3.24})$$

Em que M_G é a massa molar da mistura gasosa e $R^*=8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Tabela 3.5 – Caudais mássicos de CO, N₂ e AirR utilizados para a determinação da mistura com a percentagem v/v CO/O₂/N₂ de 5,3/10,9/83,8%.

Gás	G _m [gpm]	G _v [Lpm]	M _G [g/mol]
CO	0,15	0,1201	28
N ₂	1,2	0,9604	28,01
O ₂ /Ar _k	1,5	1,1655	28,85

Nota: Os caudais volumétricos referem-se a condições PTN

3.4 CARBONIZADO

O material carbonizado ensaiado foi obtido a partir de carvão vegetal comercial com origem em biomassa da espécie *Quercus*. O carvão utilizado neste trabalho já estava separado por granulometrias sendo o mesmo que Albuquerque (2012), Pereira (2012) e Marques (2013) utilizaram.

3.4.1 PREPARAÇÃO E TRATAMENTO PRÉVIO

A preparação e o tratamento prévio do carvão incluiu, numa primeira fase, a trituração manual com recurso a um martelo (10 a 20 mm) e posteriormente através de um moinho de martelos. De seguida, o material foi separado por gamas de granulometria com recurso a peneiros *Retch* de malha quadrada de aço, obtendo 8 classes granulométricas entre 2400-180 μm. A granulometria de carvão utilizada neste trabalho experimental foi de 710-1000 μm.

Antecedendo a realização de cada ensaio, tomava-se uma massa de aproximadamente 8 g de carvão, para ser sujeita a desvolatilização num forno tubular de quartzo na presença de um gás inerte (N₂ ou Ar), primeiramente a 450°C durante 15 min e posteriormente a 900°C

durante 10 min, sendo que o aumento da temperatura era feito gradualmente (5°C/min). Após o arrefecimento em N₂ a amostra era pesada e crivada novamente, uma vez que, ocorria a diminuição do diâmetro das partículas e conseqüentemente de massa. A massa a colocar no reator de leito fluidizado era de aproximadamente 4,5-5 g sendo que não era efetuada acima da temperatura de 600 °C.

De acordo com Marques (2013) a trituração das partículas no moinho criou partículas de tamanhos irregulares mas de formato arredondado. Desta forma, admitiu-se que o diâmetro representativo era dado aproximadamente pela média geométrica dos valores máximo e mínimo de cada gama granulométrica

A esfericidade das partículas de carbonizado, φ_c , exprime a relação entre a superfície de uma esfera com o mesmo volume de uma partícula e a área superficial da partícula. Se a partícula for esférica, o valor da sua esfericidade será de 1. O valor considerado para as partículas do carbonizado em estudo foi de 0,80, uma vez que, as partículas são relativamente arredondadas.

3.4.2 CARATERIZAÇÃO IMEDIATA E ELEMENTAR

A análise imediata consiste na determinação ponderal da humidade e do teor de cinzas de um sólido, neste caso o carvão vegetal. Esta caracterização foi realizado por Pereira (2012) *apud* Marques (2013), tendo seguido as normas europeias CEN/TS 14774-1:2004 (E) e CEN/TS 14775:2004 (E).

A análise elementar representa a razão dos macroelementos do carvão vegetal, especificamente carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre. Admitiu-se que a caracterização elementar das amostras usadas neste trabalho é idêntica à apresentada por (Matos, 1995) tendo em conta que o carbonizado tem uma origem semelhante.

Tabela 3.6 – Caraterização imediata e elementar do carbonizado ensaiado (Fonte: adaptado de Matos 1995; Pereira 2012; Marques, 2013).

Análise Imediata			Análise Elementar				
Hs [% btq]	Cz [% bssc]	Carbono fixo [% bs]	C	H	O	N	S
9,0	5,7	85,3	87,5	0,55	-	1,08	-

Nota: As análises foram realizadas em partículas com granulometria inferior a 0,25mm. Hs: humidade (280 °C), Cz: cinzas (750 °C), btq: base tal e qual, bs: base seca, bssc: base seca sem cinzas

Pereira (2012) realizou uma análise elementar às cinzas em laboratório recorrendo à técnica de fluorescência. Normalmente, os compostos presentes nas cinzas são óxidos de diversos compostos, maioritariamente CaO. Os elementos químicos em maior percentagem são o Ca, O, K, Mg e P.

3.4.3 POROSIDADE, DENSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL

O carbonizado utilizado é um material muito poroso, como se pode observar na Figura 3.9 (b) e tem origem num material derivado da madeira.

As propriedades físico-químicas deste material foram estimadas com base na bibliografia (ver Matos, 1995), nomeadamente ao nível da densidade aparente (ρ_c), da densidade verdadeira (ρ_s), da porosidade e da área superficial (BET), Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Parâmetros físico-químicos do carvão vegetal em estudo (Pereira, 2012).

Parâmetros físico-químicos	Carbonizado
Densidade aparente (ρ_c), [kg.m ⁻³]	737
Densidade verdadeira (ρ_s), [kg.m ⁻³]	1853
Porosidade [%]	60,2
Área superficial (BET), [m ² .g ⁻¹]	11

As densidades aparente e verdadeira representam um dado importante do ponto de vista da reatividade química, permitindo calcular a porosidade (χ_c), Eq. 2.21.

A área superficial (BET), baseada na teoria de *Brunauer-Emmett-Teller*, pode ser determinada com base na quantidade de gás (normalmente N₂) adsorvido à superfície interna e externa de uma massa de partículas conhecidas, Eq. 3.25. A quantidade de gás adsorvido está diretamente relacionado com a superfície disponível do sólido, admitindo um equilíbrio com a concentração no ambiente gasoso envolvente. Este gás adsorvido forma uma camada monomolecular à superfície do sólido, desta forma, com base no diâmetro molecular do N₂ e a quantidade de gás adsorvido na camada monomolecular é possível estimar a área.

$$S_{\text{BET}} = n_m^a N_A a_m \quad (\text{Eq. 3.25})$$

onde, n_m^a [mol.g⁻¹] representa a capacidade da monocamada, $N_A=6,02E23$ mol⁻¹ é o número de Avogadro e a_m a área ocupada por uma molécula de gás adsorvido, aproximadamente 0,162 m² para o N₂ à temperatura de saturação 77 K e à pressão de 1 atm.

3.4.4 DISTRIBUIÇÃO E DIMENSÃO DE POROS

Uma das técnicas mais usadas para a caracterização dos poros da partícula de carbonizado, consiste na porosimetria de mercúrio. Esta técnica permite estimar a porosidade total e clarificar a estrutura dos macroporos (poros com diâmetro superior a 0,050 μm). Este método consiste em medir o volume de mercúrio que penetra no sólido em função da pressão hidrostática aplicada, assim, à medida que se aumenta a pressão o mercúrio entra nos poros de raio inferiores até alcançar o máximo (Matos, 1995; Pereira, 2012; Marques, 2013).

É possível estimar a porosidade total de uma partícula, dividindo o volume de mercúrio que penetra no sólido, correspondendo ao volume de vazios, pela densidade aparente. Assim, Matos (1995) atribuiu uma porosidade de mercúrio de 55,8% num carvão vegetal com a mesma origem do que está em estudo neste trabalho.

3.4.5 MORFOLOGIA (ANÁLISE SEM) E COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL (ANÁLISE EDS)

A composição e a textura da superfície das partículas de carbonizado são avaliadas com base na observação das interações de um feixe de elétrons com a superfície do sólido, num microscópio eletrónico. Este tipo de análise decorre num ambiente de alto vácuo.

A análise das características morfológicas (textura) da superfície das partículas é realizada por microscopia eletrónica de varrimento SEM (*Scanning Electron Microscope*), este tipo de análise tem como objetivo estudar a localização da reação do CO₂ com a partícula reativa (carvão) e concluir sobre a facilidade de acesso do gás reativo ao interior da partícula, enquanto que, a análise EDS (*Energy-dispersive spectroscopy*) permite obter a análise elementar e a caracterização química do carbonizado e das suas cinzas.

Para isso, Pereira (2012) submeteu as partículas de carbonizado originais e as partículas após o ensaio com CO₂ à análise SEM, e obteve os resultados apresentados nas Figura 3.8 e Figura 3.11 e as Tabelas 3.8 e Tabela 3.9.

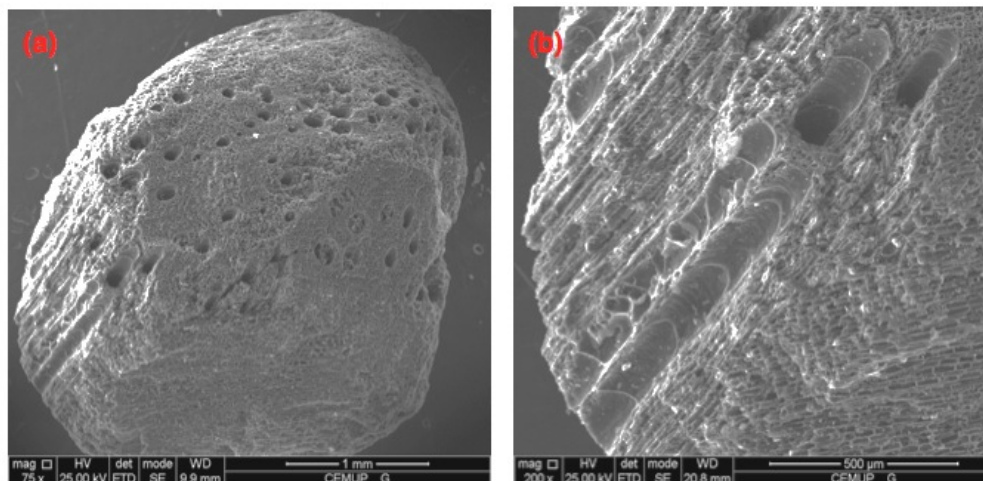


Figura 3.8 – (a) análise SEM da partícula de carbonizado antes da gasificação; (b) pormenor de um poro profundo (Fonte: Pereira, 2012).

Tabela 3.8 – Elementos químicos presentes nas amostras de carbonizado antes de sofrer gasificação (Pereira, 2012).

Elementos químicos [% atómica]								
Amostra	C	O	Mg	Si	P	K	Ca	Soma
Carbonizado	91,29	7,6	0,14	0,06	0,1	0,36	0,46	100,01

É possível verificar que o carbonizado possui uma grande porosidade e que os elementos predominantes são o C, O, Mg e Ca. É de referir a pequena quantidade de oxigénio encontrada no sólido que poderá estar relacionada com os óxidos superficiais.

Após ocorrer a gasificação o carbonizado sofre alterações na morfologia superficial evidenciando a acumulação de cinzas na superfície externa.

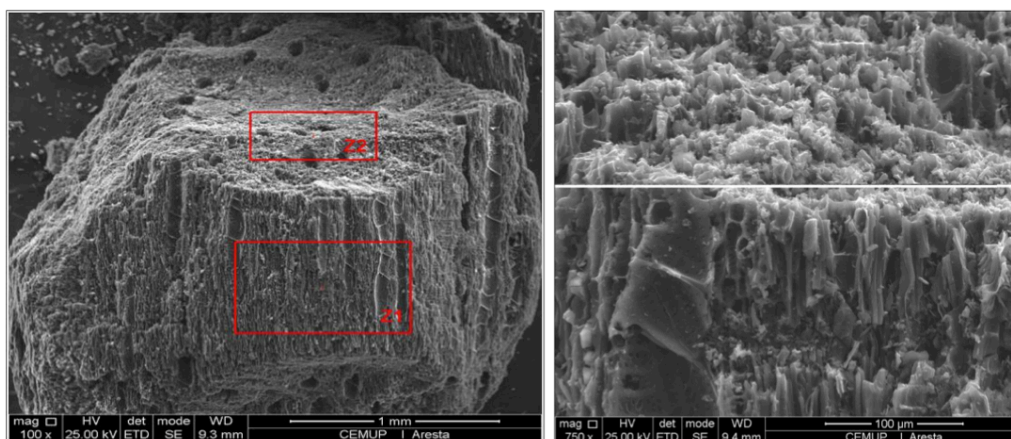


Figura 3.9 – Análise SEM da partícula de carbonizado após a gasificação (Fonte: Pereira, 2012).

Tabela 3.9 – Elementos químicos presentes nas amostras de carbonizado após sofrer gasificação em três zonas distintas da partícula (Pereira, 2012).

Amostra	Elementos químicos [% atômica]							Soma
	C	O	Mg	Si	P	K	Ca	
Z1	93,07	5,82	0,23	-	-	0,41	0,46	99,99
Z2	91,74	7,07	0,22	-	-	0,36	0,61	100
Z3	93,05	6,57	0,17	-	-	0,21	-	100

Nota: Z1 e Z2: superfície externa da partícula; Z3: aglomerados de soot formados à superfície aquando da reação.

Após a elaboração das análises Pereira (2012) concluiu que através da observação da morfologia, o ataque do CO₂ ao carbonizado ocorre quase exclusivamente na superfície externa da partícula reativa originando o colapso de alguns poros mais externos e ramificando a superfície externa. De acordo com a análise EDS a composição química da superfície interior da partícula gasificada com CO₂ é semelhante à composição química da partícula de carbonizado sem sofrer gasificação.

Comparando a composição química da partícula original e/ou da superfície interna da partícula gasificada com a composição da superfície externa de uma partícula sujeita a gasificação parcial, verifica-se uma concentração maior de elementos oxidantes sob a forma de cinzas contendo Ca, K, S e P, sugerindo mais uma vez que, a reação de gasificação com CO₂ ocorre à superfície, apesar da porosidade macroscópica das partículas de carbonizado.

3.5 LEITO

Neste trabalho foram utilizados quatro tipos de leito de composição diferente. Foi reutilizado o leito de areia experimentado no trabalho de Marques (2013), e foram preparados leitos de material ferromagnésiano e de cinzas.

As propriedades do leito mais relevantes para o estudo efetuado são: a densidade, o tamanho das partículas, a forma das partículas, a composição química, a fração de vazios interparticulares, a capacidade calorífica e a condutividade térmica.

Em qualquer caso, o uso que é dado ao leito, tendo em conta os resíduos que as reações possam apresentar (ex.: libertação de cinzas), afeta a composição desse leito e em particular a composição da superfície das partículas do leito, através da deposição de fundidos/estéticos conforme já foi reportado por Albuquerque (2012).

3.5.1 LEITO DE SÍLICA

O leito de sílica (areia) reutilizado foi preparado a partir de areia eólica constituída maioritariamente por sílica (SiO_2). Foram utilizados aproximadamente 150 g de leito em cada ensaio, correspondendo a cerca de 5 cm de altura do leito. A granulometria utilizada situa-se na gama de 355-250 μm e com uma esfericidade (ϕ_c) de 0,86.

Tabela 3.10 – Propriedades do enchimento do leito de areia (Fonte: adaptado de Marques, 2013).

Tipo de enchimento	Massa volúmica, ρ [kg.m^{-3}]	Porosidade mínima de fluidização [X_c]	Gama de diâmetro [μm]	Diâmetro médio de Sauter, d_{12} [μm]
Areia	2650	0,55	355-250	212

3.5.2 LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO

O leito foi preparado a partir de uma amostra de uma rocha do tipo gabro (cor escura e textura cristalizada e aparentemente homogénea).

Primeiramente, a amostra foi triturada num moinho e de seguida moída com auxílio de um almofariz e um pilão, de seguida foi crivada de forma a obter-se a gama de tamanho pretendida. A Figura seguinte mostra o material já triturado e crivado em três granulometrias diferentes.

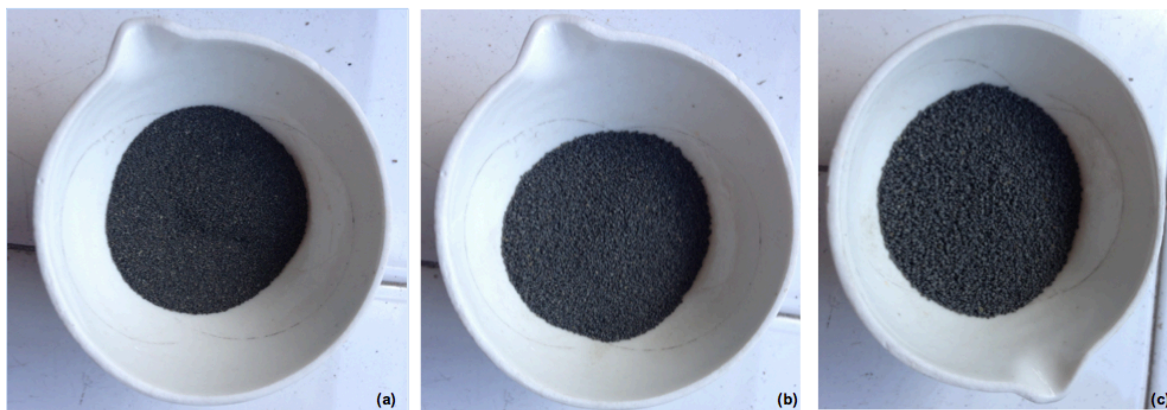


Figura 3.10 – Três granulometrias distintas do material ferromagnesiano: (a) 250-355 μm , (b) 355-500 μm , (c) 500-710 μm .

O leito utilizado foi constituído do mesmo modo que o anterior, pela gama de 355-250 μm e numa massa de aproximadamente 150g. No âmbito deste trabalho não foi possível determinar a composição mineralógica deste leito, admitindo-se que apresenta um conteúdo do tipo apresentado pela rocha-mãe, mais rico em cálcio, ferro e magnésio.

3.5.3 LEITO DE CINZAS

Os dois leitos de cinzas em estudo são provenientes de um material recolhido num processo industrial de produção de energia térmica a partir de biomassa, como leito descartado (cinzas de fundo) e como cinzas volantes à saída do sobreaquecedor. O material sofreu um processo de crivagem; a amostra de cinzas de fundo apresentou uma dificuldade acrescida em recolher a massa necessária da granulometria pretendida, devido à presença essencialmente de partículas de grandes dimensões.

A distribuição granulométrica obtida é apresentada na Figura 3.11.

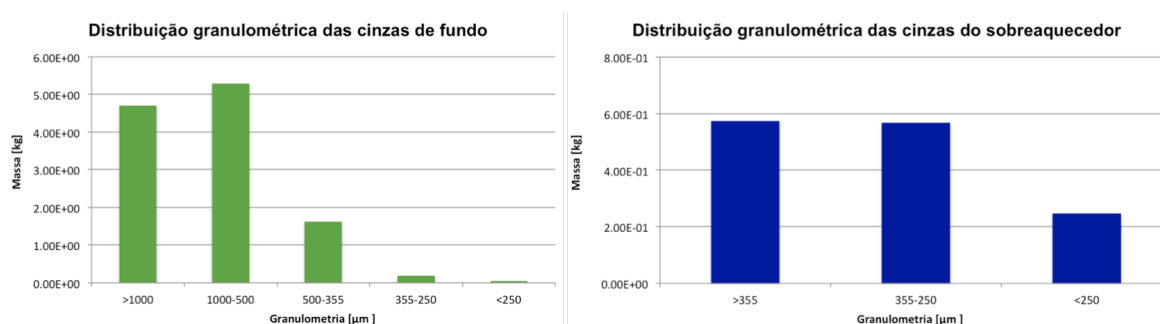


Figura 3.11 – Distribuição granulométrica das cinzas de fundos e das do sobreaquecedor.

Do mesmo modo que nos leitos anteriores, a granulometria utilizada foi de 355-250μm e a massa de aproximadamente 150g. A avaliar pelo aspeto o leito aparentava conter grandes quantidades de material arenoso, logo as propriedades podem ser semelhantes às do leito de sílica apresentadas na Tabela 3.10.

3.6 METODOLOGIA DE ENSAIO LABORATORIAL

As condições de ensaio experimental seguem a metodologia desenvolvida por Matos (1995) *apud* Marques (2013). A definição de metodologia de ensaio depende das condições e simplificações consideradas no desenvolvimento do estudo das reações de gasificação do carbonizado com o CO₂ (temperatura, concentrações gasosas, massas e diâmetro do carbonizado e do leito), procurando condições isotérmicas de massa e diâmetros constantes, assumindo desta forma, que o reator se encontra em condições de estado estacionário.

3.6.1 OPERAÇÃO DO SISTEMA

Para a realização dos ensaios, o reator de leito fluidizado de quartzo era posicionado verticalmente no interior do forno elétrico e posteriormente isolado com material cerâmico para reduzir as perdas de calor. De seguida, era instalada a instrumentação necessária à monitorização e controlo do processo: sonda arrefecida de gás, termopares, as ligações de gás e de água de arrefecimento. A monitorização da temperatura foi realizada através de três termopares, dois situados dentro do forno (entre o reator e a resistência de aquecimento) para controlo e aquisição de dados, e o outro termopar, a cerca de 1 cm abaixo do nível superior do leito.

Antes de se proceder ao aquecimento do sistema, era colocado no seu interior o leito em estudo com massa e granulometria conhecidos, através da *stuffing box* destinada à sonda de amostragem na placa superior do reator com o auxílio de um funil de vidro, e era ligado o sistema de arrefecimento, fazendo passar um caudal de água corrente na sonda de amostragem destinada a efetuar o "*quenching*" dos gases à saída do leito, e também para arrefecer a zona inferior do reator onde se localiza a vedação inferior do leito fluidizado.

O aquecimento do reator era efetuado até à temperatura de referência de 930°C, passando um caudal de gás inerte (N₂ ou Ar). Durante o aquecimento do reator eram realizadas outras tarefas em paralelo, como a verificação da calibração dos analisadores, a preparação das misturas e a desvolatilização do carbonizado num reator tubular, como já descrito na secção anterior. Quando o reator atingia a temperatura de aproximadamente 600°C era introduzido uma mistura de ar comprimido para promover a combustão de material carbonáceo residual que poderia restar no leito. Uma vez concluída a limpeza do reator, a alimentação gasosa ao reator era substituída por N₂, procedendo-se em seguida à introdução da amostra de carbonizado desvolatilizado, através da *stuffing box*, como foi referido anteriormente. De seguida procedia-se ao aquecimento do reator até 930°C. Uma vez atingida a temperatura de referência (930°C) posicionava-se a sonda arrefecida de amostragem na *stuffing box* maior.

Em relação aos ensaios propriamente em concreto, cada conjunto experimental diário consistia no varrimento de 6 temperaturas de referência (930°C, 905°C, 880°C, 820°C, 780°C e 680°C) e 4 concentrações em estudo com a mesma massa de carbonizado. Tendo em vista o estudo de reprodutibilidade cada ensaio era repetido duas ou três vezes. Após cada conjunto experimental diário, o leito era arrefecido em gás inerte se houvesse interesse em recolher o carbonizado (no dia seguinte o leito era despejado, crivado e as partículas de carbonizado recolhidas para serem pesadas), sendo que, normalmente era realizada a troca

de leito e recolhida a massa de carbonizado gasificado. No entanto, caso não se efetua-se a troca do leito, a eliminação do carbonizado era realizada através da combustão deste a temperaturas elevadas, substituindo o gás inerte de arraste por ar comprimido da rede.

Após a realização de cada ensaio, a unidade de aquecimento do forno era desligada, mantendo-se a água de arrefecimento do reator e da sonda a circular e o gás inerte de arraste, para se recuperar as partículas de carvão.

3.6.2 CONDIÇÕES DE ENSAIO LABORATORIAL

Na realização de cada ensaio era especificado inicialmente os parâmetros e as condições de ensaio, através do programa INICIO (ver ponto 3.1.3):

- Nome do ensaio;
- Características do reator;
- Propriedades do leito (tipo leito, granulometria, massa, etc);
- Propriedades do carvão (tipo leito, granulometria, massa, etc);
- Características da mistura gasosa (identificação do número de gases e a sua tipologia, frações molares, etc);
- Identificação dos analisadores em série.

Após efetuado todo o procedimento descrito no ponto 3.6.1 e impostas as condições no programa INICIO, era dado início a cada ensaio, sendo que toda a atividade laboratorial realizada está descrita na Figura 3.12 e Figura 3.13.

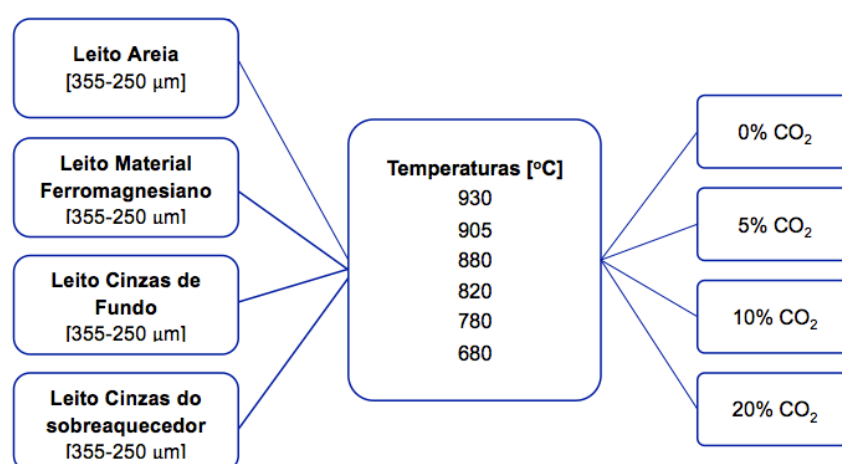


Figura 3.12 – Esquema da metodologia de ensaio adoptada para a gasificação do carbonizado com CO₂.

Relativamente à segunda parte do ensaio laboratorial que se iniciou, os ensaios realizados seguiram o mesmo procedimento dos anteriores, no entanto, sem utilização de carbonizado e apenas com uma percentagem de CO e O₂ impostas.

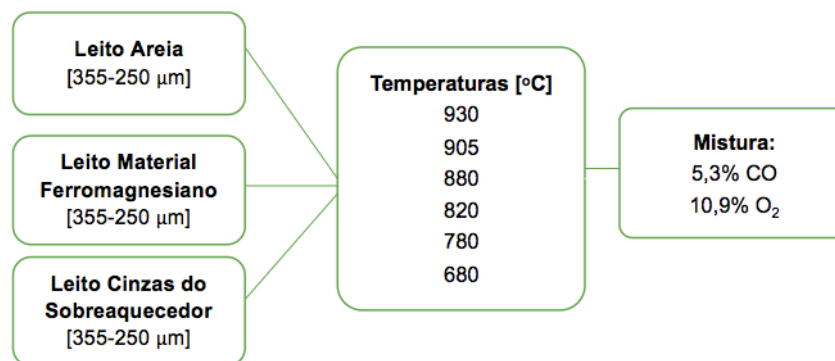


Figura 3.13 – Esquema da metodologia de ensaio adoptada para o estudo das reações com CO.

3.6.3 SIMPLIFICAÇÕES PARA VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Com o objetivo de assegurar a aplicabilidade do modelo matemático desenvolvido e as simplificações admitidas, assumiram-se algumas condições aquando da operacionalização do reator:

- A condição de estado estacionário foi apenas considerada para um curto período de tempo após o início do ensaio (i.e. logo após ocorrer contacto entre os reagentes e o carbonizado, com a finalidade de manter uma concentração de produtos constante e um consumo de carbonizado insignificante, inferior a 2% da massa inicial de cada ensaio);
- A reação de gasificação é endotérmica, mas as condições de transferência de calor asseguram que decorre isotermicamente, mantendo as partículas e o leito sensivelmente à mesma temperatura.

3.7 REGISTO DE DADOS

3.7.1 REGISTO E AQUISIÇÃO DE DADOS EM FICHEIRO

O registo de cada ensaio ocorre em contínuo para um ficheiro ASCII produzido automaticamente pelo sistema de aquisição de dados, denominado de M4DDMMD0.DAT, onde DD representa o dia, MM o mês em que o ensaio decorreu, e D0 varia consoante o

número do ensaio (D0, D1, D2, etc.). Após o ensaio, os dados eram copiados para uma disquete e convertidos em ficheiro Excel para posterior tratamento e validação do ensaio.

Deste ficheiro constavam os dados de identificação determinados no programa INICIO.BAS (ver ponto 3.1.3), assim as séries temporais de registos para cada patamar de temperatura (temperatura de referência), que incluía a temperatura efetiva, a pressão atmosférica, a caracterização da composição da mistura gasosa e o(s) caudal(ais) mássico(s) das diferentes misturas gasosas reativas sob a forma de duas séries temporais: uma à entrada do reator (*bypass*) e outra à saída do leito do reator (reator) (ver Anexo A1).

3.7.2 *FILTRAGEM DE DADOS*

Como foi referido, uma das condições assumidas foi que as reações decorriam em estado estacionário (temperatura, concentração de reagentes, massa e granulometria de carbonizado constantes), no entanto, para o efeito de tratamento de dados apenas são relevantes os últimos valores de cada série temporal (duração de 2 min), como é explicado no ponto 3.1.3. Desta forma, foram considerados apenas os últimos 25% dos valores obtidos em cada série de dados, que dizem respeito ao estado estacionário do sistema de amostragem.

A verificação da consistência formal da informação gerada pelo sistema de aquisição de dados, a visualização da conformidade dos dados adquiridos, a filtragem e o tratamento destes teve por base as aplicações desenvolvidas por Matos (1995) em ambiente DOS através de um conjunto de programas construídos em *Quick Basic*.

Após a realização de cada ensaio, o ficheiro M4DDMMD0.DAT é analisado, sendo que, primeiramente é corrido no programa PRPDATA que efetua a verificação de erros (ver ANEXO A2), posteriormente no programa SELTAA que cria um ficheiro M4DDMMD0.TAB que contém a média dos 25% dos dados referidos anteriormente e apresenta para cada temperatura um valor de cada variável em estudo em situação *bypass* e em reator (ver ANEXO A3).

Os resultados atrás obtidos são, em seguida sujeitos ao estudo da velocidade de transferência de massa e da cinética com base nos programas GRAF.EXE que cria o ficheiro HYCINU.DAT (ver ANEXO A4), e no programa T12.EXE que contém todos os parâmetros necessários ao estudo da cinética de reação emitidos num ficheiro CINO.RES (ver ANEXO A5 e A6).

A Figura 3.14, apresenta a sequência de programas utilizados para o cálculo das variáveis em estudo.

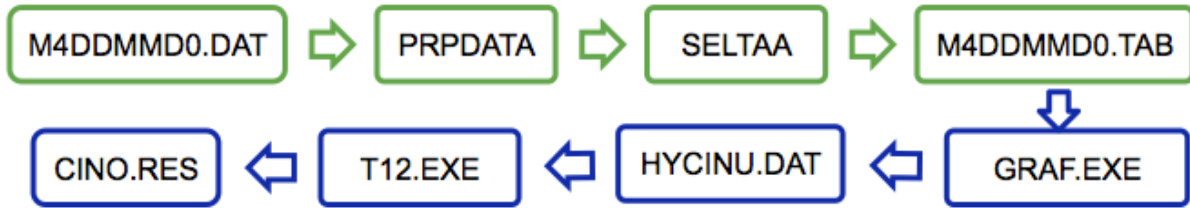


Figura 3.14 – Esquema da sequência de filtragem e tratamento de dados, (azul) tratamento inicial; (verde) tratamento cinético.

3.8 TRATAMENTO DE DADOS RELATIVOS À GASIFICAÇÃO DE CARBONIZADO COM CO₂

Após o procedimento de filtragem apresentado no ponto 3.7.2, a análise dos dados é realizada tendo em conta o modelo de leito fluidizado e as condições de transferência de massa através do programa T12.EXE, mas não sem antes proceder ao tratamento em pormenor efetuado em Excel, tendo em vista a determinação da conversão de CO₂ e o balanço mássico ao carbono gasificado.

3.8.1 CONVERSÃO DE CO₂

A determinação da conversão de CO₂ baseou-se nos caudais molares à entrada e à saída do reator, através dos resultados obtidos no ficheiro M4DDMMD0.TAB.

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{G_{\text{CO}_2\text{-in}} - G_{\text{CO}_2\text{-out}}}{G_{\text{CO}_2\text{-in}}} \quad (\text{Eq. 3.26})$$

Em que os caudais molares de CO₂ e CO à entrada e à saída do reator são dados por, respetivamente:

$$G_{\text{CO}_2\text{-in}} = \frac{G_{\text{m_in}} \cdot y_{\text{CO}_2\text{-in}}}{M_{\text{G_in}}} \quad (\text{Eq. 3.27})$$

$$G_{\text{CO}_2\text{-out}} = \frac{G_{\text{m_out}} \cdot y_{\text{CO}_2\text{-out}}}{M_{\text{G_out}}} \quad (\text{Eq. 3.28})$$

$$G_{\text{CO_out}} = \frac{G_{\text{m_out}} \cdot y_{\text{CO_out}}}{M_{\text{G_out}}} \quad (\text{Eq. 3.29})$$

onde,

$$G_{m_out} = \frac{G_{N_2}}{1 - y_{CO_2_out} - y_{CO_out}} = \frac{G_{m_in}(1 - y_{CO_2_in})}{1 - y_{CO_2_out} - y_{CO_out}} \quad (\text{Eq. 3.30})$$

$$M_{G_in} = y_{CO_2_in} \cdot M_{CO_2} + (1 + y_{CO_2_in}) M_{N_2} \quad (\text{Eq. 3.31})$$

$$M_{G_out} = y_{CO_2_out} \cdot M_{CO_2} + y_{CO_out} \cdot M_{CO} + (1 - y_{CO_2_out} - y_{CO_out}) M_{N_2} \quad (\text{Eq. 3.32})$$

$$y_{CO_2} = \frac{\%CO_2}{100} \quad (\text{Eq. 3.33})$$

$$y_{CO} = \frac{\%CO}{100} \quad (\text{Eq. 3.34})$$

$$y_{N_2} = \frac{(1 - \%CO_2)}{100} \quad (\text{Eq. 3.35})$$

3.8.2 BALANÇO MÁSSICO AO CARBONO GASIFICADO

O cálculo da massa total de carbono gasificada às diferentes temperaturas é dada pela seguinte expressão:

$$m_{c_gasificada} = M_c \sum \left[\left(G_{CO_2_out} + G_{CO_out} - G_{CO_2_in} \right) \Delta t \right] \quad (\text{Eq. 3.36})$$

3.9 TRATAMENTO DE DADOS RELATIVOS À REAÇÃO CO/O₂

O tratamento inicial dos dados obtidos nos ensaios com CO foi realizado da mesma forma que dos dados da gasificação com CO₂, apresentado no ponto 3.8. No entanto, apenas se fez o tratamento dos dados para a determinação da conversão de CO, ou seja, não se realizou o estudo cinético.

A metodologia de cálculo utilizada para a conversão do CO consiste na seguinte:

$$X_{CO} = \frac{G_{CO_in} - G_{CO_out}}{G_{CO_in}} \quad (\text{Eq. 3.37})$$

Em que os caudais molares à entrada e à saída (G_{CO_in} e G_{CO_out}) do reator são dados por, respetivamente:

$$G_{\text{CO}_{2_in}} = \frac{G_{\text{CO}_{2_in}} \cdot y_{\text{CO}_{2_in}}}{M_{\text{G}_{in}}} \quad (\text{Eq. 3.38})$$

$$G_{\text{CO}_{2_out}} = \frac{G_{\text{CO}_{2_out}} \cdot y_{\text{CO}_{2_out}}}{M_{\text{G}_{out}}} \quad (\text{Eq. 3.39})$$

onde,

$$G_{\text{CO}_{2_out}} = \frac{G_{\text{N}_2}}{1 - y_{\text{CO}_2_out} - y_{\text{CO}_{2_out}} - y_{\text{O}_2_out}} \quad (\text{Eq. 3.40})$$

$$M_{\text{G}_{out}} = y_{\text{CO}_2_out} \cdot M_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}_{2_out}} \cdot M_{\text{CO}} + y_{\text{O}_2_out} \cdot M_{\text{O}_2} + (1 - y_{\text{CO}_2_out} - y_{\text{CO}_{2_out}} - y_{\text{O}_2_out}) \cdot M_{\text{N}_2} \quad (\text{Eq. 3.41})$$

$$M_{\text{G}_{in}} = y_{\text{CO}_{2_in}} \cdot M_{\text{CO}_2} + y_{\text{O}_2_in} \cdot M_{\text{O}_2} + (1 - y_{\text{CO}_{2_in}} - y_{\text{O}_2_in}) \cdot M_{\text{N}_2} \quad (\text{Eq. 3.42})$$

O tratamento cinético não foi executado atendendo ao carácter prospetivo, por um lado, dos ensaios, mas também porque se pretendia uma perspetiva comparada tendo em conta os diferentes leitos ensaiados.

4 RESULTADOS

A realização de ensaios preliminares tiveram o objetivo de ganhar experiência no manuseamento e execução de todas as etapas do procedimento no estudo das reações de gasificação com o CO_2 .

A metodologia planeada para o trabalho, apresentada no ponto 3.6.2, refere a variação da temperatura ao longo do ensaio, bem como, das concentrações de CO_2 . A temperatura de ensaio era definida através de um controlador de temperatura do forno, no entanto, verificou-se que a temperatura efetiva do reator era sempre superior à identificada pelo controlador. Depois de colocar a amostra de carbonizado no reator, foram realizadas quatro séries de ensaios: a primeira com uma concentração de 0% de CO_2 no gás de alimentação, a segunda com 5%, a terceira com 10%, e por fim, com 20%. Para cada série eram ensaiadas um conjunto de 6 temperaturas previamente estabelecidas. Este procedimento foi repetido para os diferentes tipos de leito.

É importante referir que, após o primeiro teste com o leito de material ferromagnésiano fez-se uma mudança de analisador de CO_2 (analisador ADC para analisador MIR), devido à instabilidade na resposta do analisador ADC em resultado da pressão atmosférica. O analisador MIR utilizado em substituição, apresenta uma resposta automática, no entanto, uma resposta mais lenta também. De qualquer maneira, o período de obtenção do estado estacionário e aquisição dos resultados é verificada, por este analisador.

Primeiramente foram efetuadas três réplicas de cada ensaio, ou seja, para cada leito foram realizados três ensaios. No entanto, devido à falta de tempo, nos últimos leitos apenas se realizou um ensaio de reprodutibilidade (2 ensaios). No terceiro ensaio do leito de areia, na concentração de 20% de CO_2 ocorreu uma avaria no analisador de CO , desta forma, excluiu-se este ensaio por completo por não se saber a influência da avaria nas restantes concentrações.

Relativamente aos resultados apresentados de seguida, na condição de baixa temperatura como a conversão é muito pequena, a incerteza dos resultados é explicada pela incerteza da medida. Por esta razão, nestas circunstâncias foram omitidos da representação gráfica os valores de algumas temperaturas baixas.

4.1 ENSAIOS DE REFERÊNCIA

Nos ensaios de referência apenas se coloca o carbonizado e fluidiza-se com N₂, varrendo as temperaturas de 930 a 680°C. Os resultados obtidos, Figura 4.1, mostram que na maioria dos ensaios não há formação de CO₂ e de CO. No entanto, a ocorrência de uma pequena quantidade destes gases é explicada pela ocorrência da reação de desvolatilização que é relativamente lenta.

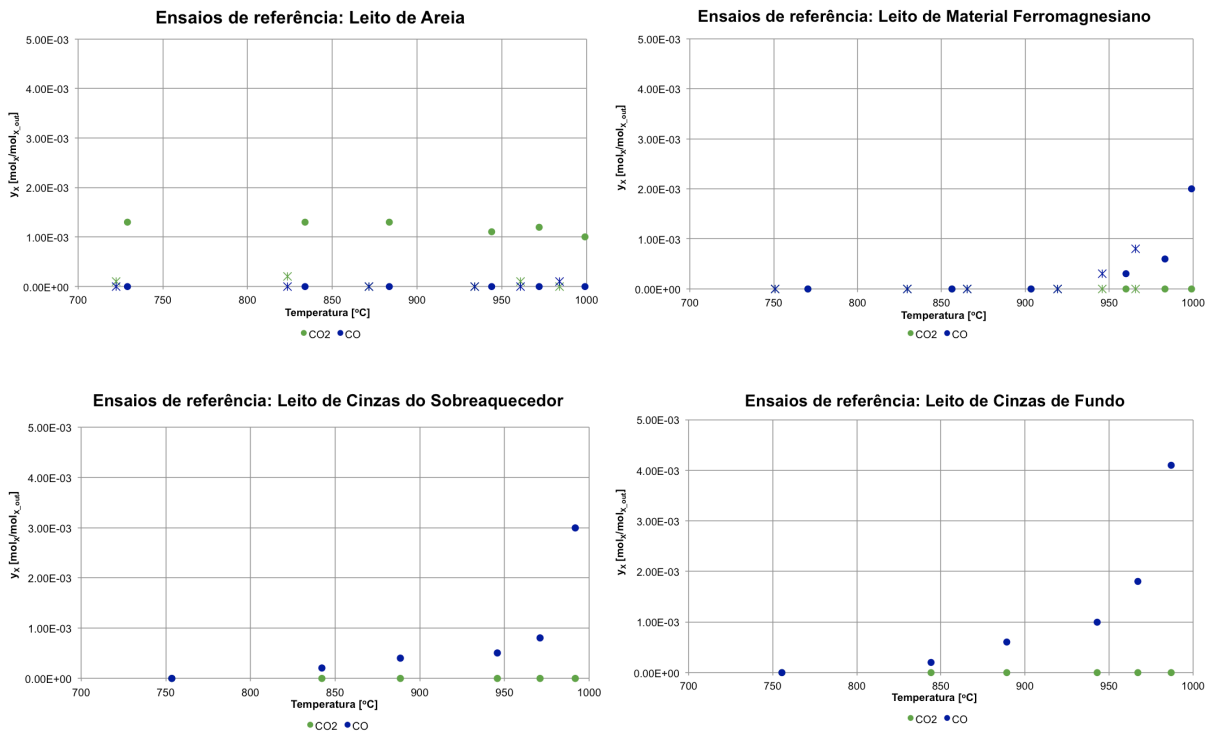


Figura 4.1 – Comparação dos ensaios de referência dos leitos em estudo.

4.2 CONVERSÃO

Nas figuras seguintes são apresentados os resultados da conversão de CO_2 (X_{CO_2}) calculada com base na Eq. 3.26, em função da variação da temperatura para cada concentração imposta e para os diferentes tipos de leito.

4.2.1 LEITO DE AREIA

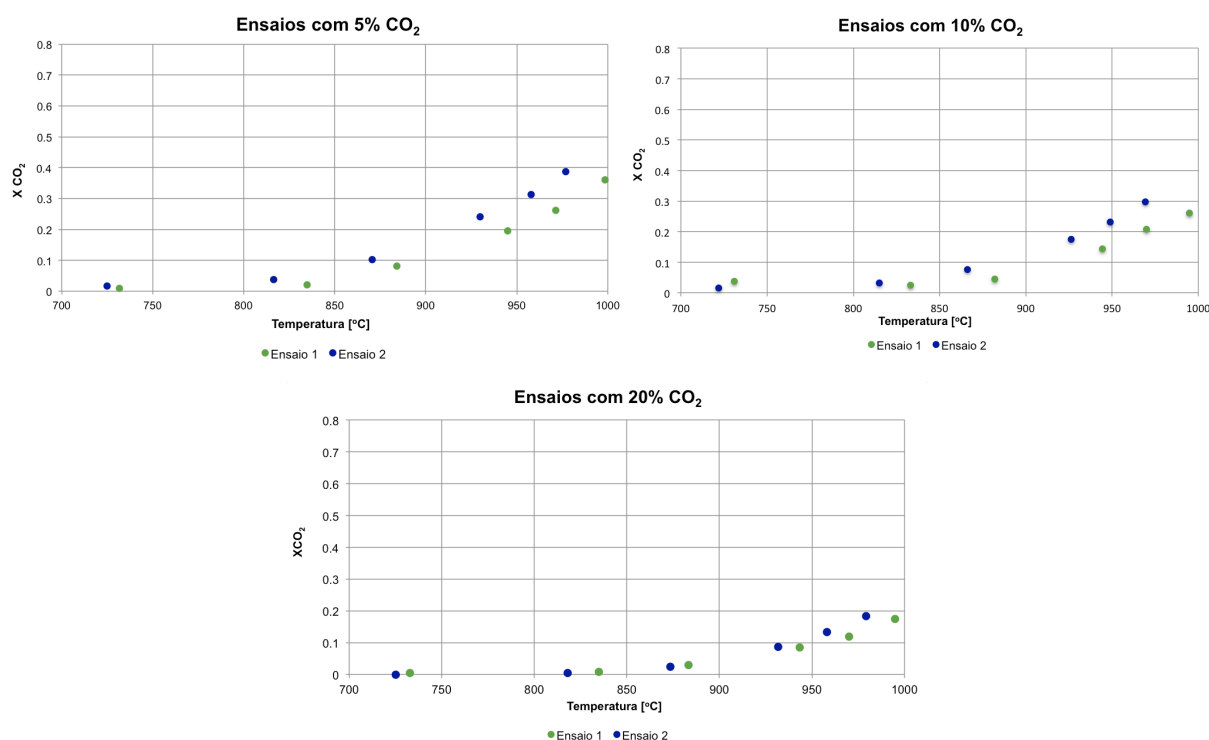


Figura 4.2 – Comparação da conversão do CO_2 em função da temperatura para as diferentes concentrações, para o leito de areia.

Em relação aos resultados obtidos, pode concluir-se que o grau de conversão diminui com a diminuição da temperatura para as diferentes concentrações, por um lado, mas também que o aumento da concentração do reagente, ocasiona a diminuição do grau de conversão, sugerindo que há limitações à velocidade global da reação para as maiores concentrações.

4.2.2 LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO

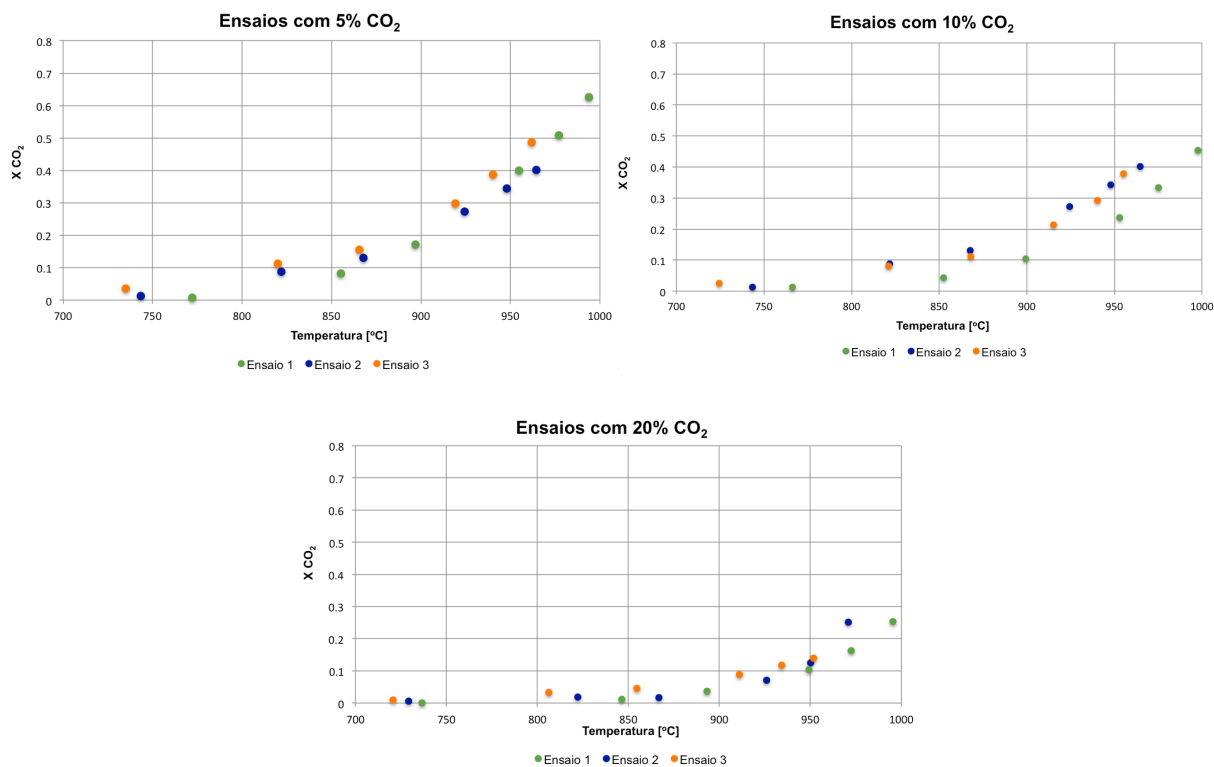


Figura 4.3 – Comparação da conversão do CO₂ em função da temperatura para as diferentes concentrações, para o leito de material ferromagnesiano.

Do mesmo modo que no leito de areia, a primeira conclusão que realça em comum às três concentrações é o grau de conversão diminuir com a diminuição da temperatura, bem como, a diminuição da conversão com o aumento da concentração do reagente.

Contudo, quando comparado com o leito de areia, o grau de conversão na presença de leito ferromagnesiano é claramente superior.

4.2.3 LEITO DE CINZAS DO SOBREAQUECEDOR

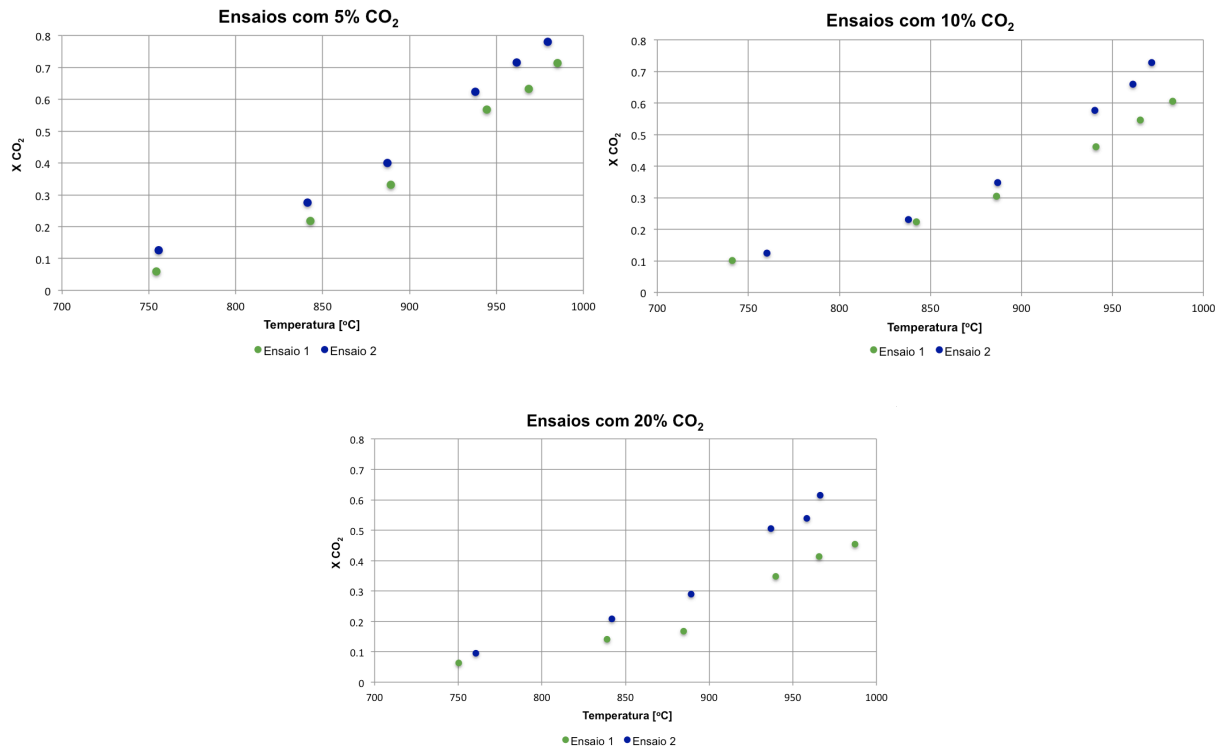


Figura 4.4 – Comparação da conversão do CO₂ em função da temperatura para as diferentes concentrações, para o leito de cinzas do sobreaquecedor.

O padrão da conversão em relação à temperatura para este tipo de leito é semelhante aos casos anteriores, no entanto, a magnitude da conversão é superior ao leito anterior (leito material ferromagnésiano), sendo que este também já era superior ao leito de areia.

4.2.4 LEITO DE CINZAS DE FUNDO

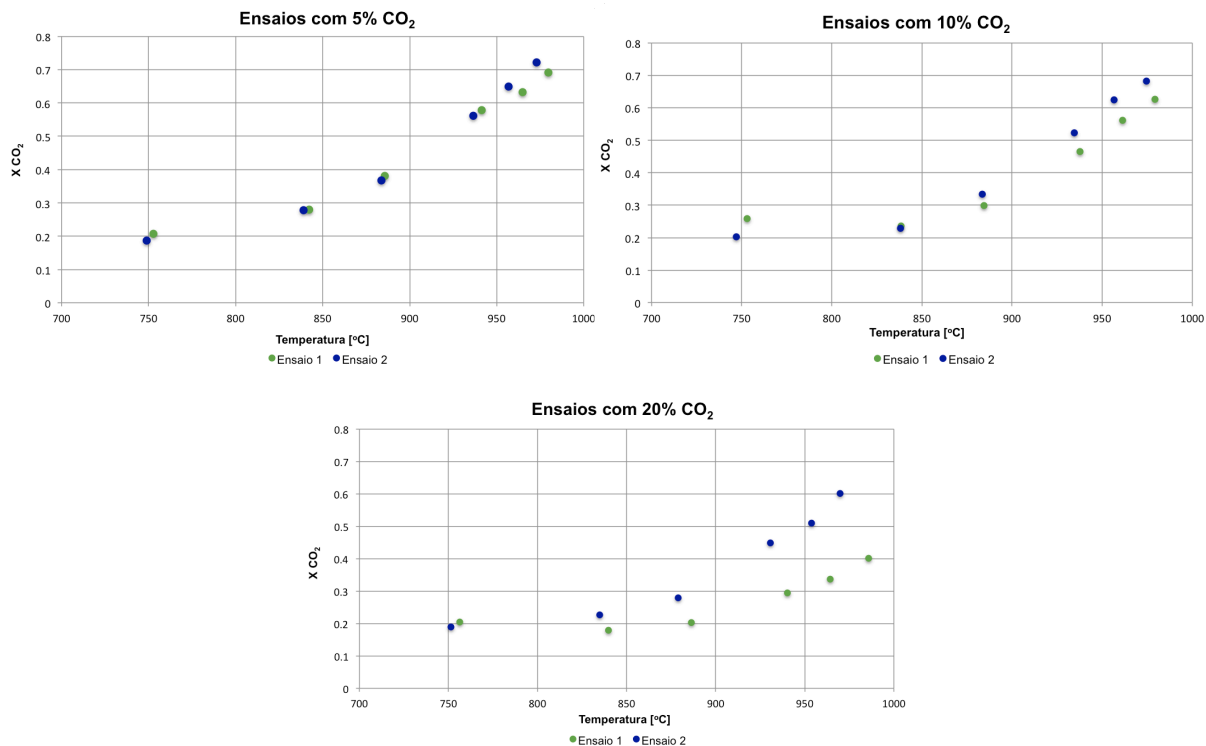


Figura 4.5 – Comparação da conversão do CO₂ em função da temperatura para as diferentes concentrações, para o leito de cinzas de fundo.

Em relação às cinzas de fundo os resultados obtidos, bem como as conclusões retiradas, são semelhantes no que respeita ao padrão, e à magnitude do leito do sobreaquecedor.

A análise dos resultados apresentados mostra que a presença de cinza (de um modo geral de aditivos) contribui para aumentar a conversão de CO₂ pelo carbonizado. Esta conclusão é corroborada por Lahijani et al. (2013) que verificou que, com o aumento do teor em cinzas o grau de conversão de CO₂ é maior.

Convém registar que, durante os ensaios com os leitos de cinza verificou-se alguma dificuldade de fluidização do leito (Figura 4.6), ou seja, uma aglomeração do leito. O que não impediu as elevadas conversões sabendo que as referidas aglomerações podem afetar a transferência de massa entre as várias fases e consequentemente impedir que o gás reativo chegue aos poros ativos do carbonizado.

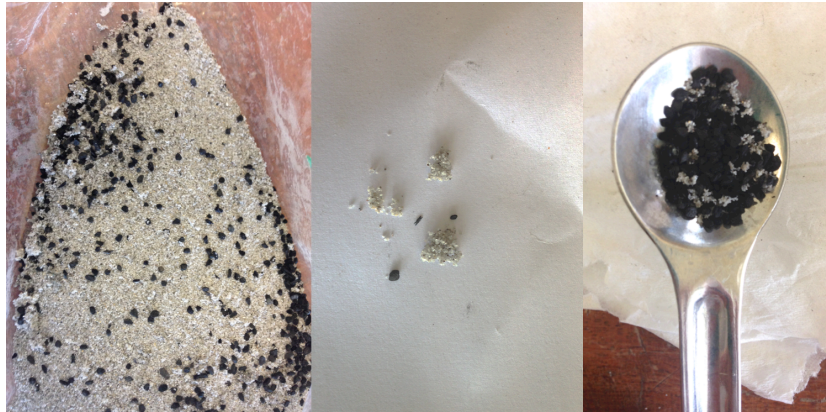


Figura 4.6 – Má fluidização do leito de cinzas.

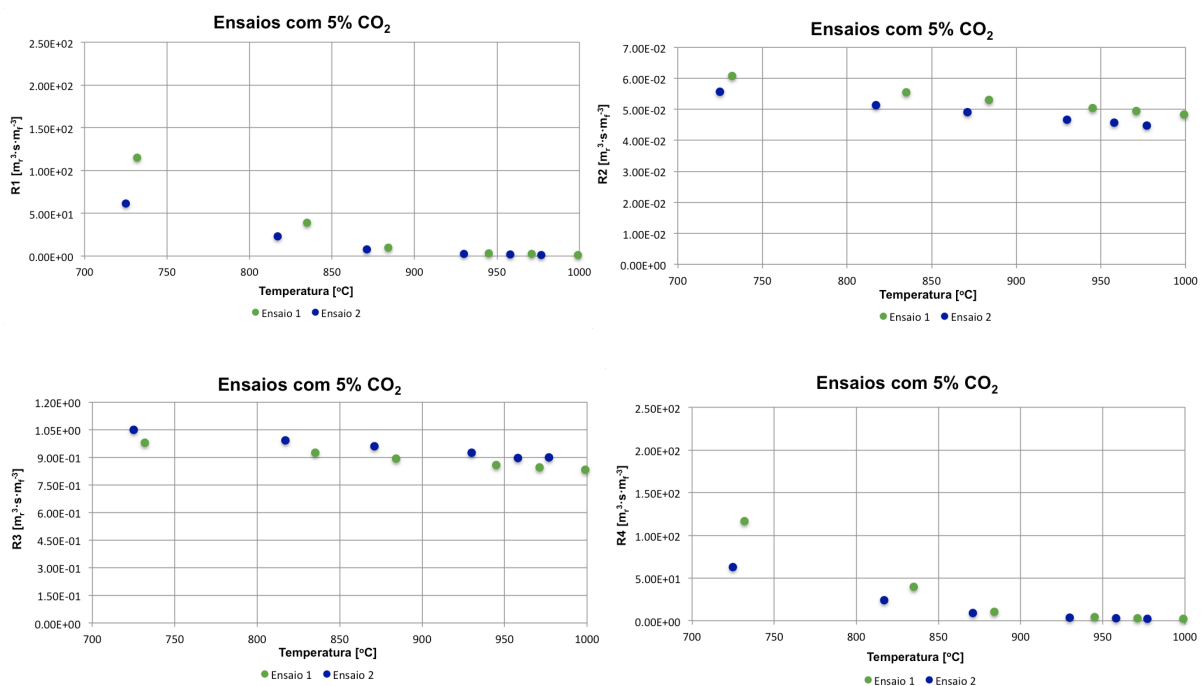
4.3 CINÉTICA DE REAÇÃO

Neste ponto serão apresentados todos os resultados cinéticos obtidos, com base no modelo descrito no ponto 3.7.2.

4.3.1 RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Os valores das limitações à transferência de massa, foram determinados para todas as concentrações e para cada leito. Os valores encontram-se tabelados no Anexo B, sendo que aqui apenas será apresentada a análise gráfica.

4.3.1.1 LEITO DE AREIA



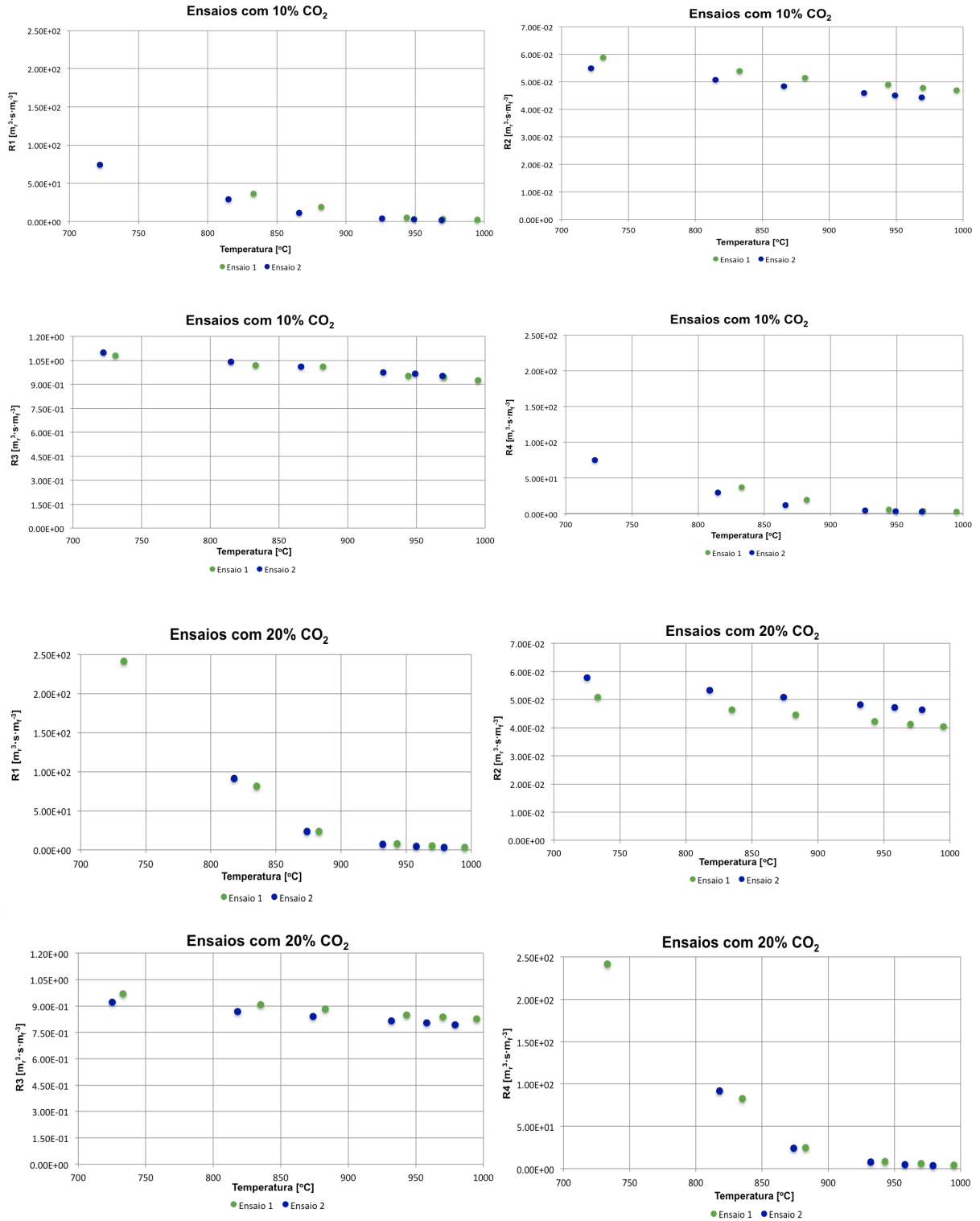
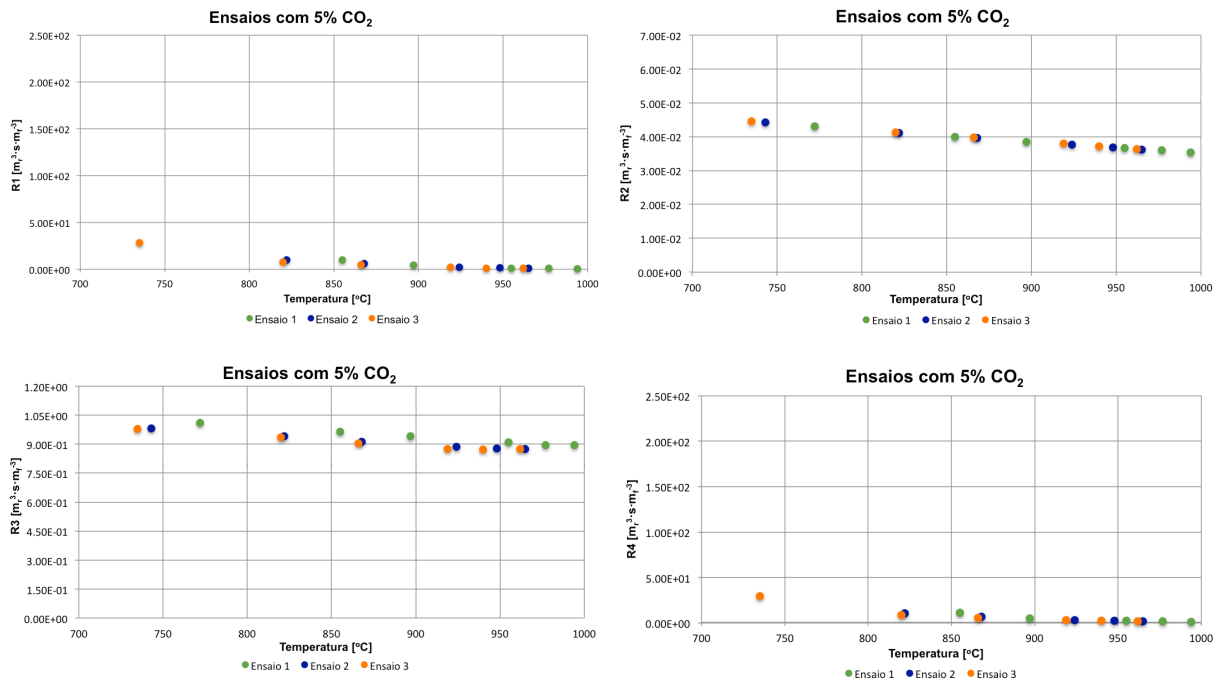


Figura 4.7 – Comparação das resistências à transferência de massa para as diferentes concentrações, para o leito de areia.

Comparando as resistências à transferência de massa apresentadas para a reação de gasificação de carbonizado com CO_2 , é possível concluir que para todas as concentrações, a que contribui mais para as limitações observadas é a resistência relativa à cinética da reação intrínseca ao nível da superfície das partículas (R1), sendo que, aumenta com a diminuição da temperatura como é de esperar (efeito de Arrhenius). Neste âmbito, as resistências R2 e R3 são muito menores às temperaturas mais baixas, mantendo-se aliás praticamente constantes para as diferentes temperaturas e com valores muito próximos para as várias concentrações em estudo. Contudo, às temperaturas mais elevadas R1 embora superior, é da mesma ordem de grandeza de R3, sugerindo que a conversão possa já apresentar limitações devidas à transferência de massa entre as bolhas e a emulsão ou ainda à admissão de gás reagente (tendo em conta o modelo de cálculo da resistência R3).

Por outro lado comparando as resistências para as diferentes concentrações de entrada, verifica-se que as resistências são mais elevadas para as concentrações de reagentes mais elevadas, o que está de acordo com as conclusões obtidas em relação à conversão que é geralmente menor para as concentrações mais elevadas.

4.3.1.2 LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO



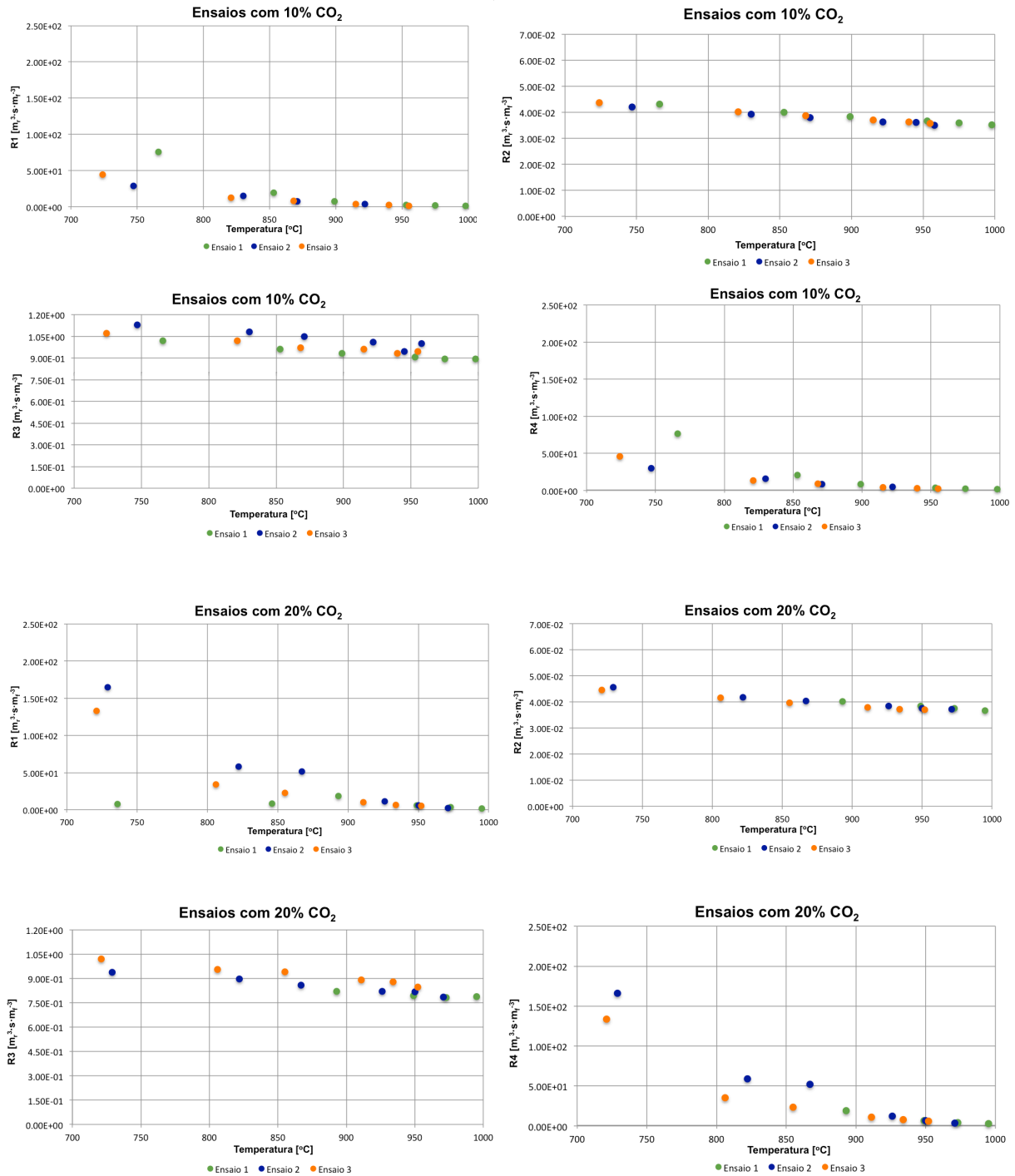
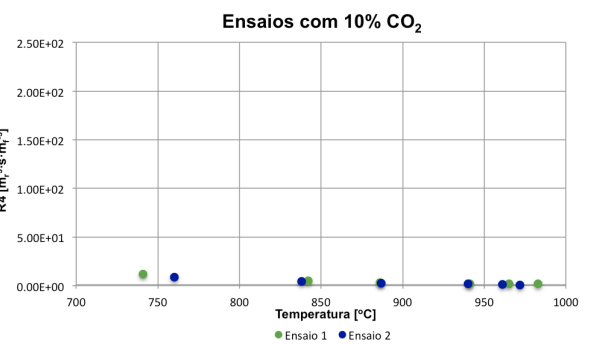
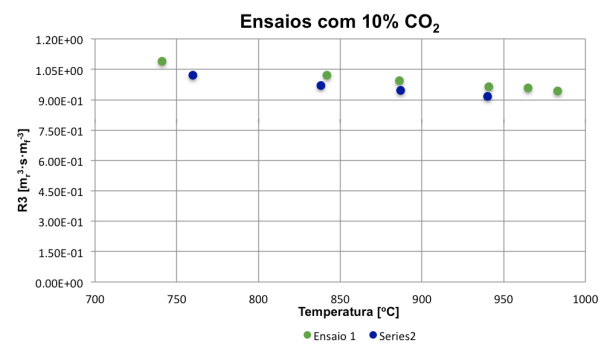
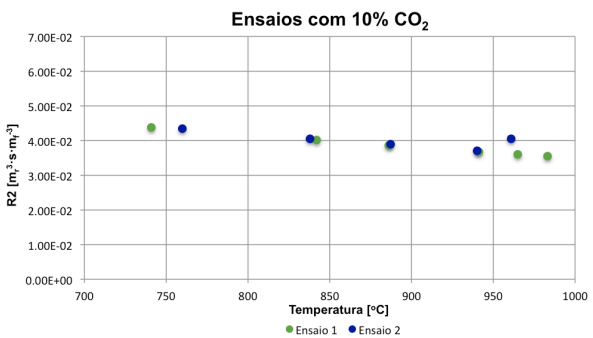
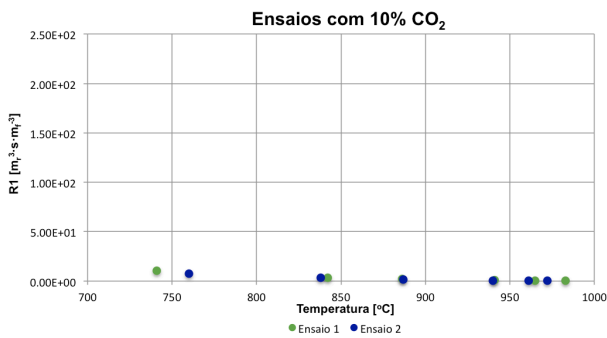
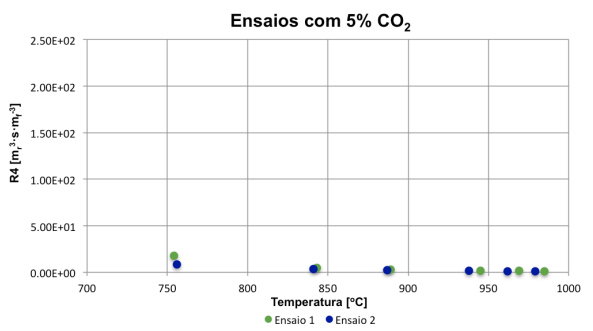
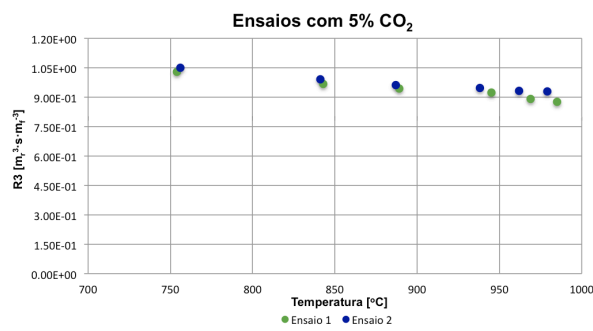
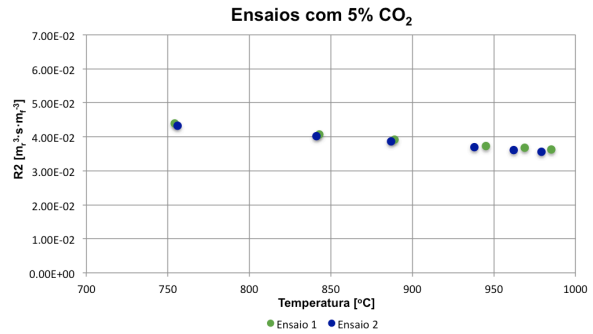
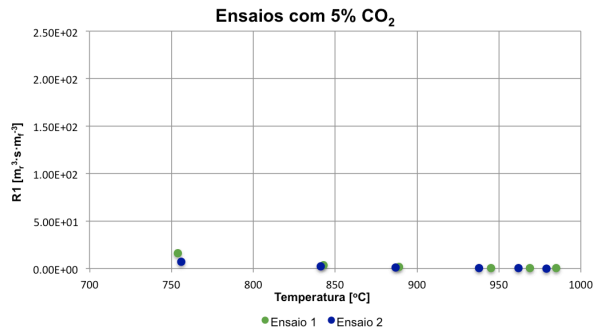


Figura 4.8 – Comparação das resistências à transferência de massa para as diferentes concentrações, para o leito de material ferromagnésiano.

Os resultados das resistências apresentadas para o leito de material ferromagnésiano apresentam valores semelhantes aos do leito de areia, sendo as conclusões retiradas as mesmas.

4.3.1.3 LEITO DE CINZAS DO SOBREAQUECEDOR



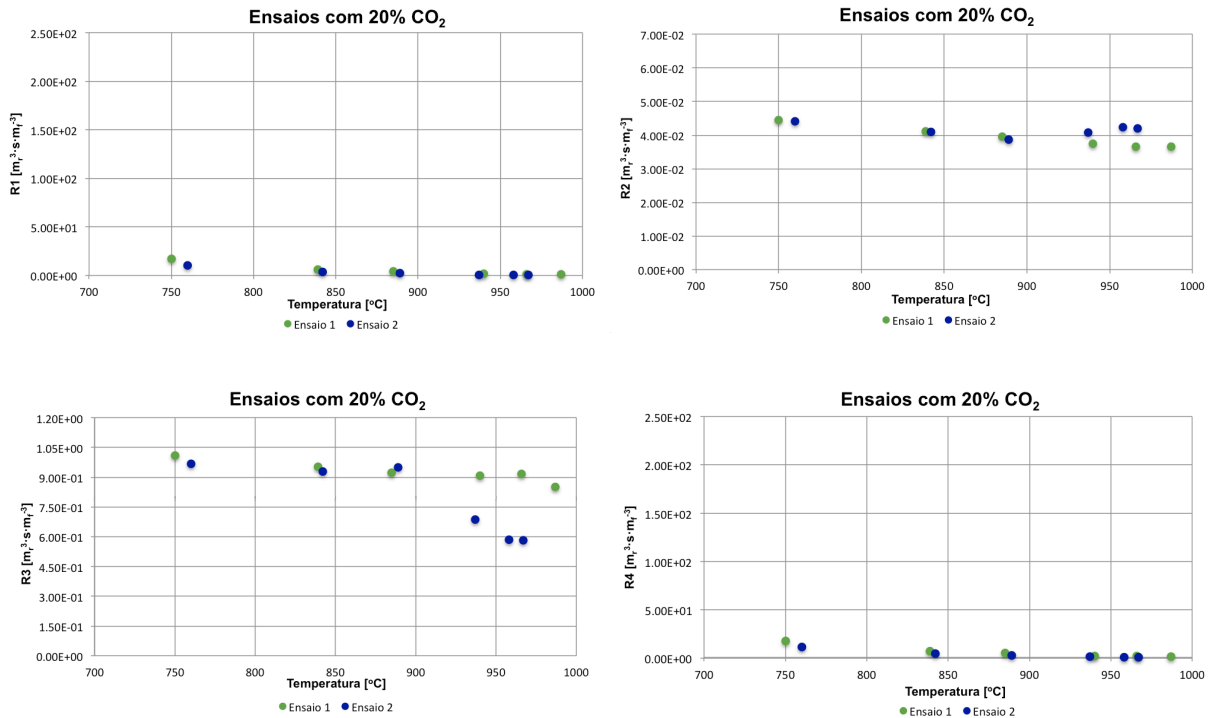
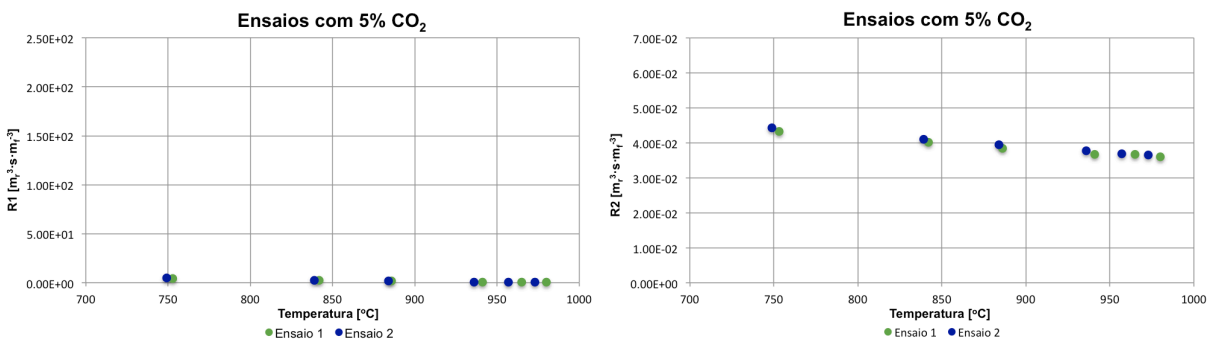
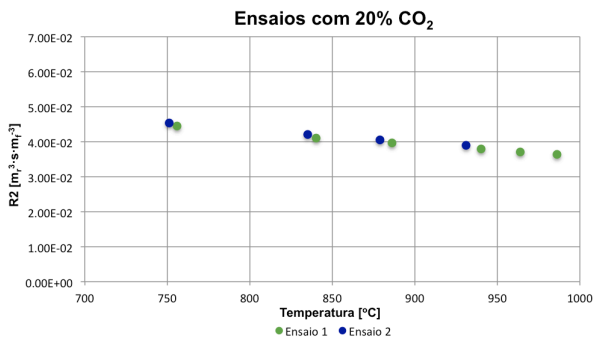
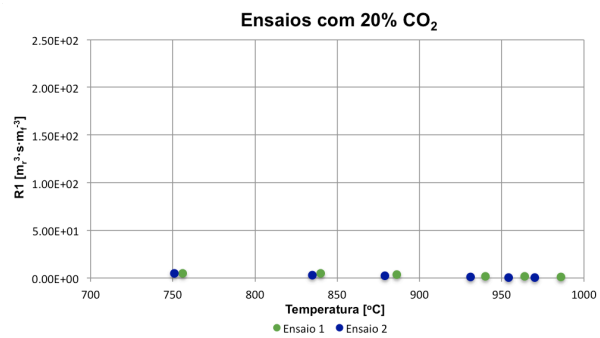
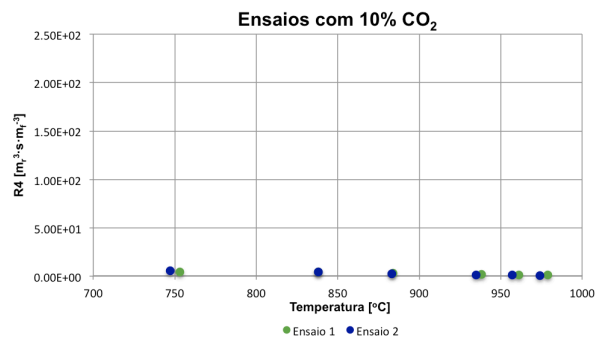
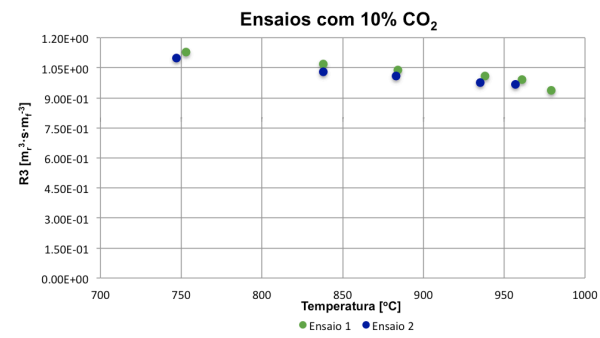
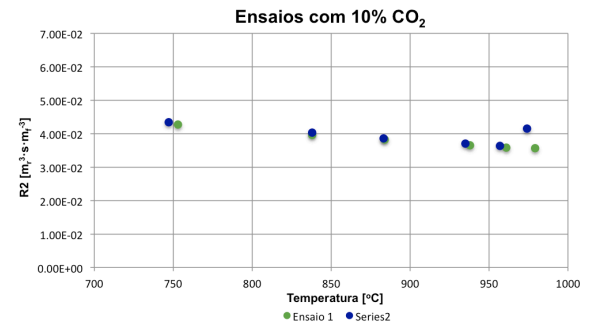
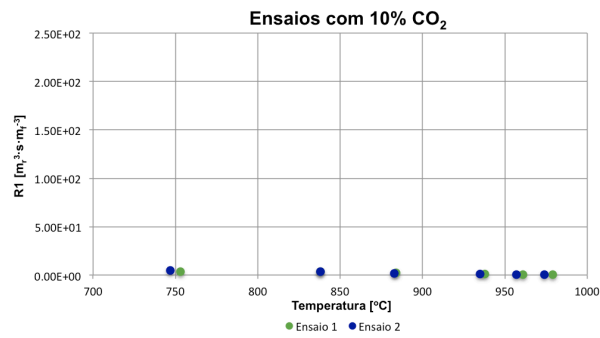
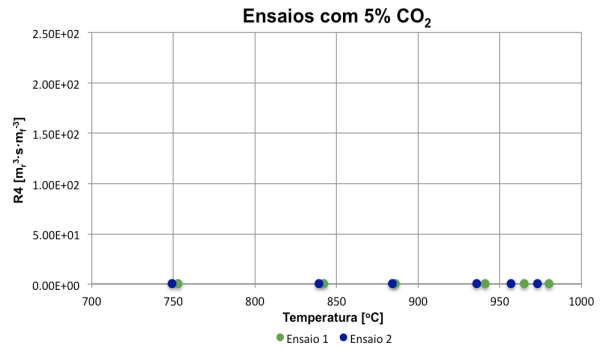
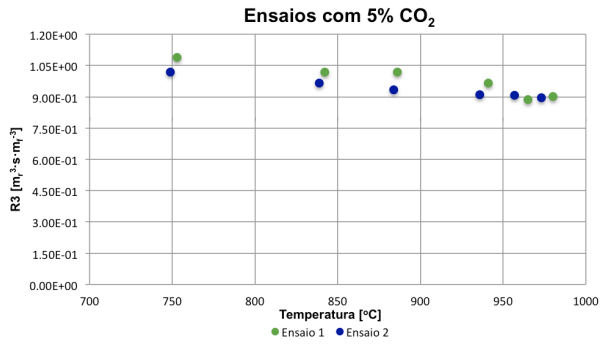


Figura 4.9 – Comparação das resistências à transferência de massa para as diferentes concentrações, para o leito de cinzas do sobreaquecedor.

A análise das resistências à reação de gasificação de carbonizado com CO₂ na presença de cinzas, permite concluir o mesmo que já foi indicado anteriormente. Em qualquer caso vale a pena sublinhar que a resistência cinética (R1) é de um modo geral inferior ao caso do leito de areia, sugerindo que possa haver efeitos catalíticos com origem nos componentes da cinza.

4.3.1.4 LEITO DE CINZAS DE FUNDO





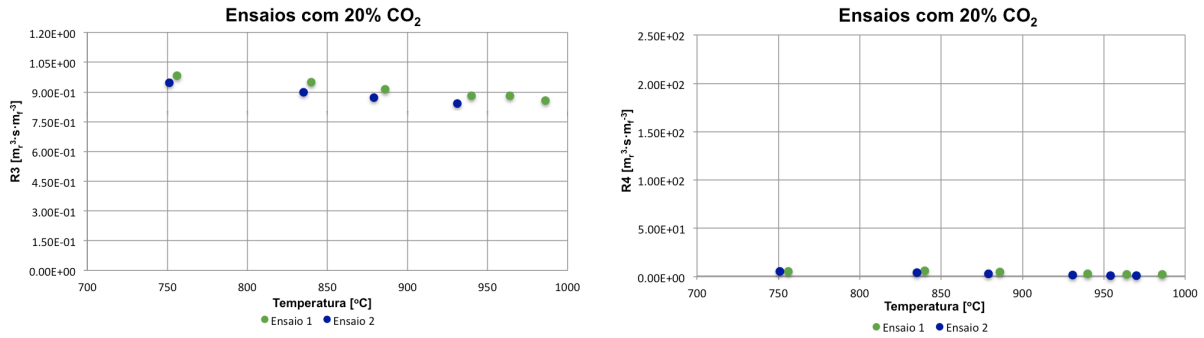


Figura 4.10 – Comparação das resistências à transferência de massa para as diferentes concentrações, para o leito de cinzas de fundo.

A conclusão já referida no caso anterior também é aplicável ao leito com origem nas cinzas de fundo, não parecendo, que haja qualquer diferença significativa em relação ao leito de cinzas proveniente do sobreaquecedor

4.3.2 CONSTANTE DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM

Neste ponto são apresentados os resultados relativos ao cálculo da constante de velocidade intrínseca k_1 ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) para as diferentes condições de estudo ensaiadas (temperatura, concentração e tipo de leito). Os valores numéricos encontram-se tabelados no Anexo C.

4.3.2.1 LEITO DE AREIA

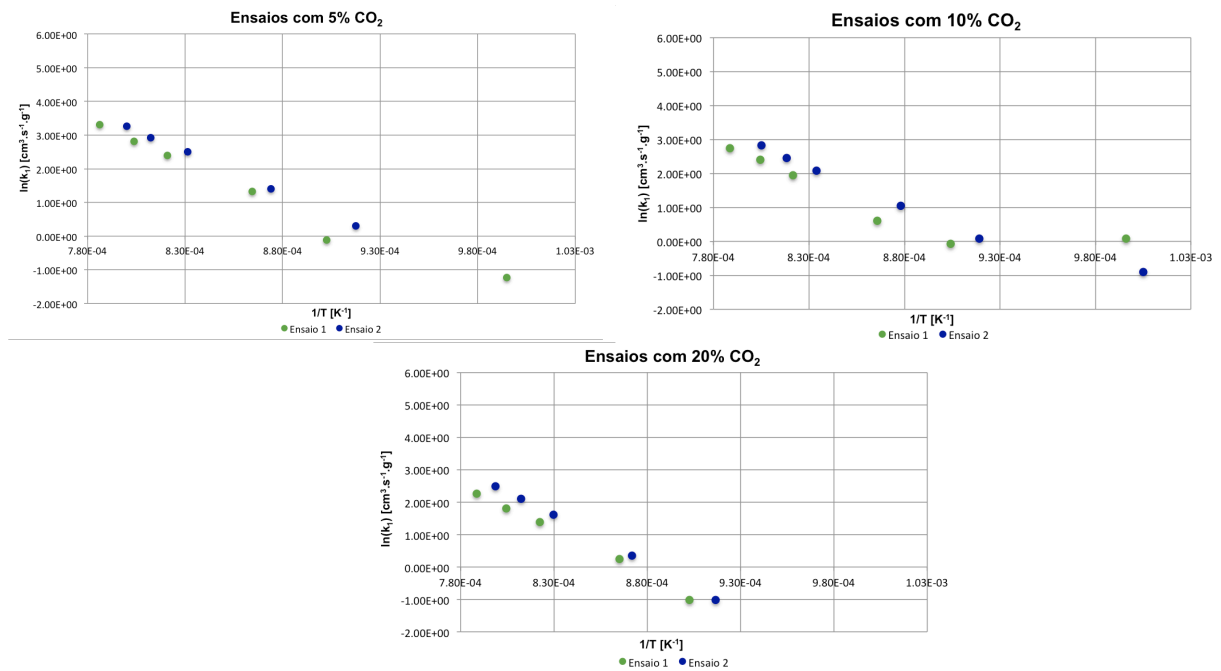


Figura 4.11 – Comparação das constantes de velocidade de primeira ordem para as diferentes concentrações, para o leito de areia.

Após a análise dos resultados obtidos, é possível verificar uma semelhança nos resultados entre as três concentrações, evidenciando uma relação linear entre $1/T$ e $\ln(k_1)$ que sugere uma boa correlação para a equação de Arrhenius (Eq. 2.2). Às temperaturas mais baixas, a incerteza da medida pode explicar eventuais desvios na linearidade referida.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados cinéticos obtidos tendo em conta os dados experimentais e o modelo de tratamento de dados atrás desenvolvido.

Tabela 4.1 – Propriedades cinéticas para as várias concentrações de reagente no leito de areia.

Concentração	Ensaio	Fator pré-exponencial (k_0) [$m_f^3 kg_c^{-1} s^{-1}$]	Energia de Ativação (E_a) [$kJ mol^{-1}$]	Nº valores	Coef. correlação
5%	1	2,948E+09	2,383E+02	5	-0,996
	2	2,211E+04	2,083E+02	5	-1
10%	1	1,183E+08	2,101E+02	5	-0,996
	2	5,935E+07	1,983E+02	5	-1
20%	1	8,643E+08	2,359E+02	5	-0,998
	2	4,471E+09	5,921E+02	5	-1

A análise dos resultados cinéticos evidencia alguma incerteza nos dados obtidos, o que não é de estranhar dada a complexidade da infraestrutura experimental e do modelo de tratamento de dados, bem como, ao facto de não se apresentar nenhum procedimento de reconciliação de dados. Ainda assim, admite-se que a energia de ativação da reação de gasificação de carbonizado com CO_2 possa ser cerca de 200 a 250 $kJ.mol^{-1}$ e o fator pré-exponencial (k_0) seja de cerca de 10^7 a $10^9 m_f^3.kg_c^{-1}.s^{-1}$.

Analisando os dados cinéticos obtidos por Marques (2013), verifica-se que a energia de ativação da reação de gasificação de carbonizado com CO_2 para as três concentrações em estudo (5, 10 e 20%) varia entre 109 a 209 $kJ.mol^{-1}$ e o fator pré-exponencial varia na ordem de grandeza dos 10^3 e 10^8 .

Comparando os resultados obtidos com os apresentados anteriormente, verifica-se que os valores obtidos são diferentes dos apresentados na bibliografia. Esta divergência confirma a complexidade do sistema e do modelo de tratamento de dados, referidos inicialmente.

4.3.2.2 LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO

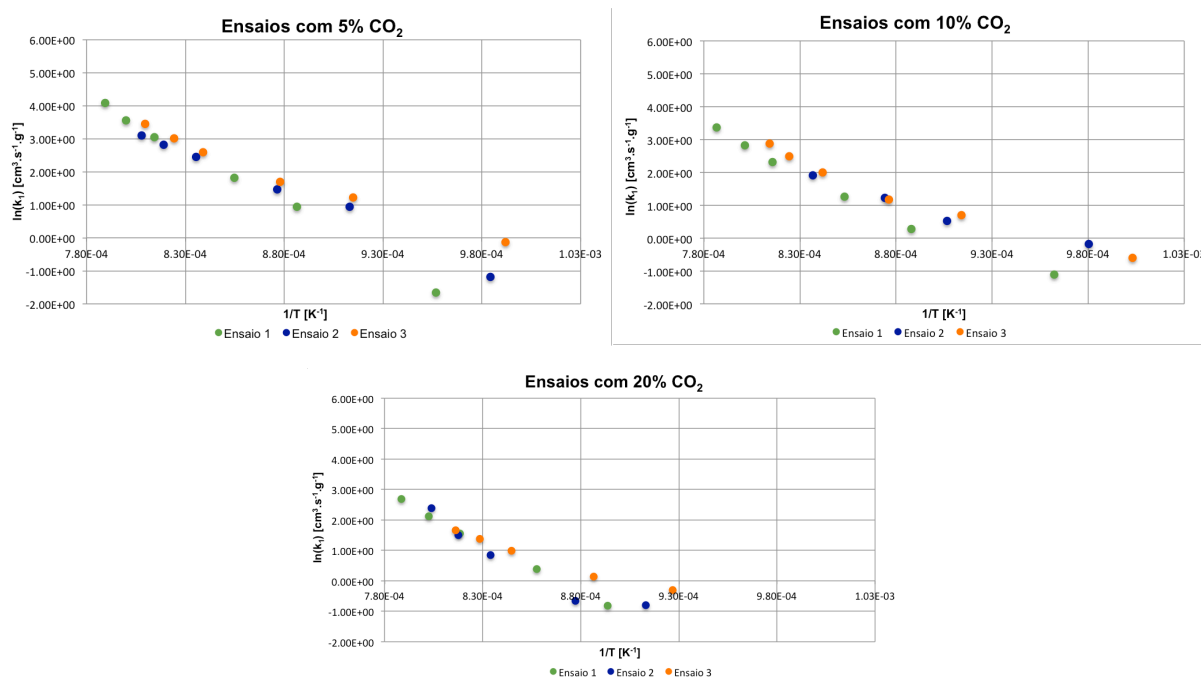


Figura 4.12 – Comparação das constantes de velocidade de primeira ordem para as diferentes concentrações, para o leito de material ferromagnesiano.

A análise efetuada aos resultados do leito de material ferromagnesiano seguem as mesmas conclusões que as apresentadas para o leito de areia, uma vez que, os valores são muito idênticos.

Tabela 4.2 – Propriedades cinéticas para as várias concentrações de reagente no leito de material ferromagnesiano.

Concentração	Ensaio	Fator pré-exponencial (k_0) [$m_f^3 kg_c^{-1} s^{-1}$]	Energia de Ativação (E_a) [$KJ mol^{-1}$]	Nº valores	Coef. correlação
5%	1	2,115E+11	2,578E+02	5	-0,999
	2	6,700E+06	1,726E+02	5	-0,995
	3	1,454E+07	1,772E+02	5	-0,988
10%	1	1,976E+08	2,119E+02	6	-0,992
	2	1,007E+08	2,025E+02	5	-0,976
	3	1,176E+07	1,803E+02	5	-0,984
20%	1	3,409E+10	2,713E+02	5	-0,999
	2	1,898E+09	2,428E+02	5	-0,956
	3	1,948E+05	1,497E+02	5	-0,989

Com base no leito de material ferromagnésiano já é possível tirar uma conclusão, sendo que, os valores do fator pré-exponencial e da energia de ativação, diminuem com o aumento da concentração de reagente.

4.3.2.3 LEITO DE CINZAS DO SOBREAQUECEDOR

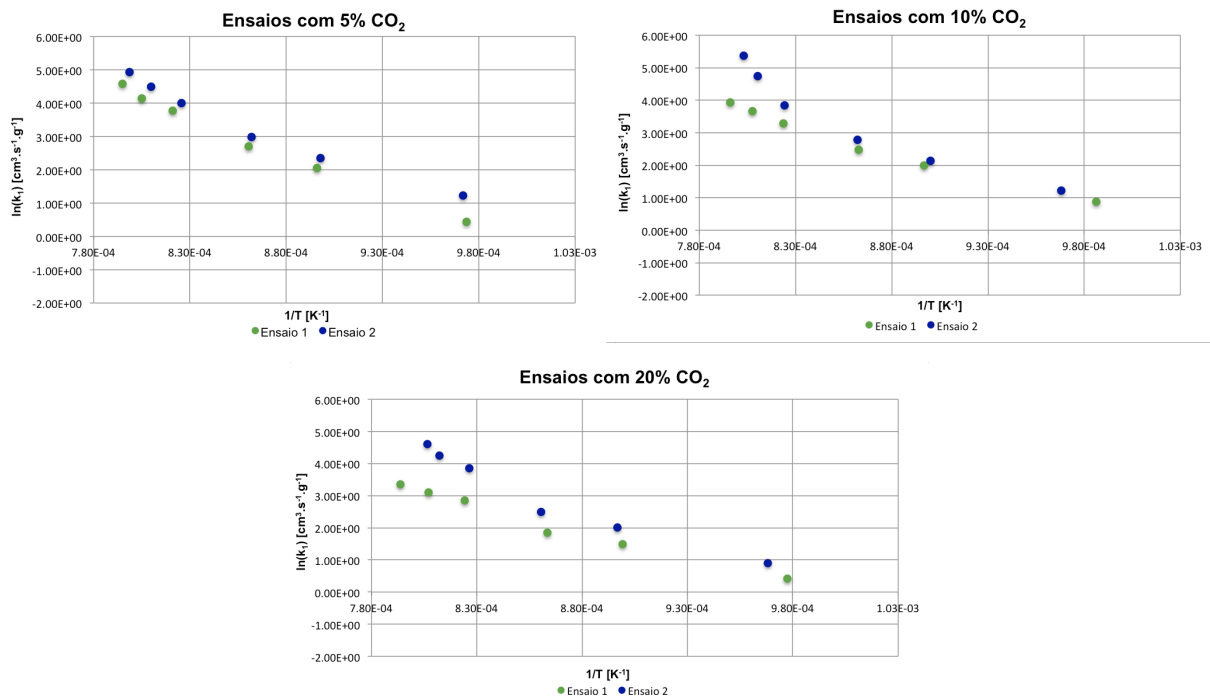


Figura 4.13 – Comparação das constantes de velocidade de primeira ordem para as diferentes concentrações, para o leito de cinzas do sobreaquecedor.

A tendência dos resultados obtidos para o leito de cinzas do sobreaquecedor é semelhante à dos leitos anteriores, no entanto, o valor da constante de velocidade apresentado neste tipo de leito é superior aos do leito de areia e de material ferromagnésiano, tanto a temperaturas elevadas como a baixas temperaturas, ou seja, enquanto que estes leitos apresentam a baixas temperaturas valores negativos de constante de velocidade cinética, no leito de cinzas o valor da constante mínimo é aproximadamente $2,00\text{E}+00 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}$.

Tabela 4.3 – Propriedades cinéticas para as várias concentrações de reagente no leito de cinzas do sobreaquecedor.

Concentração	Ensaio	Fator pré-exponencial (k_0) [$m_f^3 kg_C^{-1} s^{-1}$]	Energia de Ativação (E_a) [$KJ mol^{-1}$]	Nº valores	Coef. correlação
5%	1	1,879E+07	1,882E+02	6	-0,996
	2	3,984E+07	1,763E+02	6	-0,985
10%	1	4,320E+06	1,618E+02	5	-0,996
	2	3,723E+08	1,977E+02	6	-0,954
20%	1	1,664E+05	1,346E+02	6	-0,990
	2	1,148E+08	1,894E+02	5	-0,973

A análise dos resultados cinéticos para o leito de cinzas do sobreaquecedor, também apresenta alguma incerteza nos resultados obtidos. Os valores para a energia de ativação da reação de gasificação de carbonizado com CO_2 variam entre 130 a 200 $kJ mol^{-1}$ e o fator pré-exponencial (k_0) é de cerca de 10^5 a $10^8 m_f^3 kg_C^{-1} s^{-1}$. Verifica-se que os valores de energia de ativação são menores para este leito do que nos anteriores, o que indica que a presença de cinzas sugere um efeito catalítico na reação.

4.3.2.4 LEITO DE CINZAS DE FUNDO

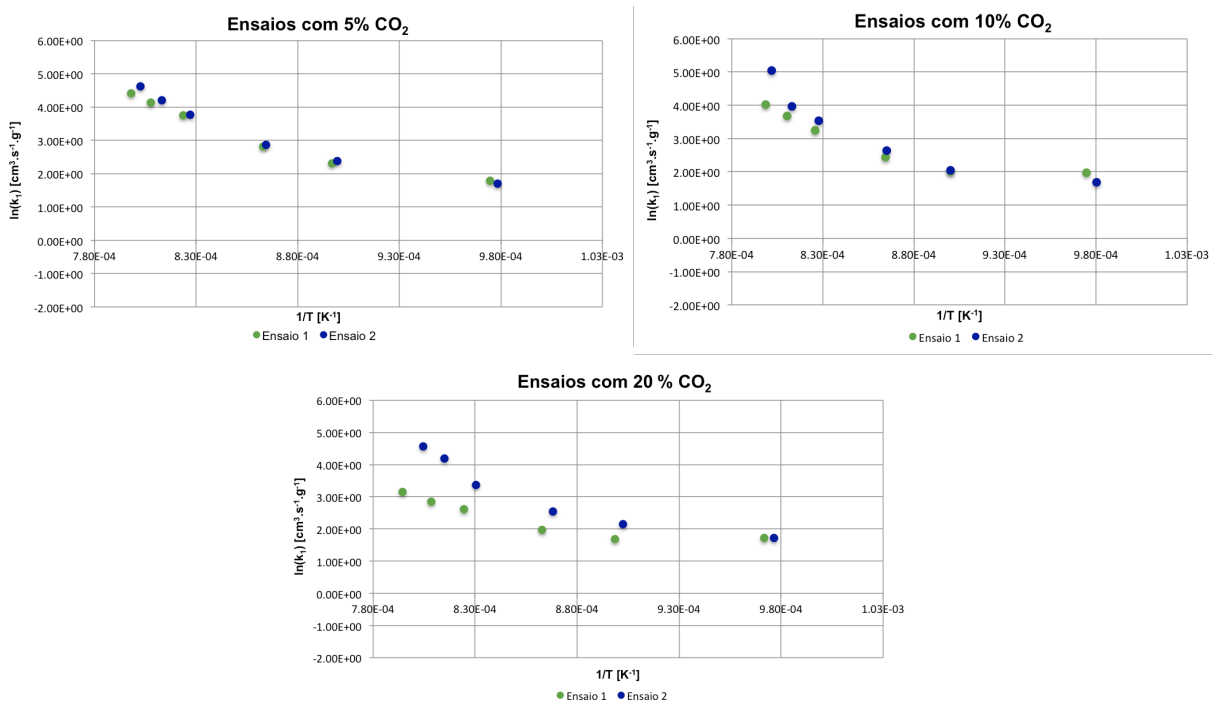


Figura 4.14 – Comparação das constantes de velocidade de primeira ordem para as diferentes concentrações, para o leito de cinzas de fundo.

Tabela 4.4 – Propriedades cinéticas para as várias concentrações de reagente no leito de cinzas de fundo.

Concentração	Ensaio	Fator pré-exponencial (k_0) [$m_f^3 kg_C^{-1} s^{-1}$]	Energia de Ativação (E_a) [$KJ mol^{-1}$]	Nº valores	Coef. correlação
5%	1	1,934E+05	1,346E+02	6	-0,961
	2	1,473E+08	1,910E+02	5	-0,987
10%	1	8,539E+03	9,882E+01	6	-0,901
	2	6,464E+09	2,295E+02	5	-0,957
20%	1	2,136E+02	6,888E+01	6	-0,891
	2	4,579E+05	1,347E+02	6	-0,923

A tendência dos resultados obtidos para o leito de cinzas de fundo é semelhante à dos leitos anteriores, principalmente à do leito de cinzas do sobreaquecedor.

Os valores para a energia de ativação da reação variam entre 68 a 230 $kJ \cdot mol^{-1}$ e o fator pré-exponencial (k_0) é de cerca de 10^2 a $10^9 m_f^3 kg_C^{-1} s^{-1}$. Verifica-se novamente, que os valores de energia de ativação são menores para o leito de cinzas do que nos leitos anteriores, voltando a evidenciar o efeito catalítico deste tipo de material.

4.3.3 CONSTANTE DE VELOCIDADE DE REAÇÃO

Neste ponto serão apresentadas graficamente as velocidades global e específica de reação de desaparecimento de CO_2 e de formação de CO para as diferentes concentrações e os vários leitos em estudo. A velocidade global respeita ao reator como um todo, sendo avaliada entre a entrada e a saída do leito, enquanto que, a velocidade intrínseca respeita às condições de reação ao nível da interface gás/carbonizado. Os valores experimentais encontram-se no Anexo D.

4.3.3.1 LEITO DE AREIA

Primeiramente são apresentados os resultados obtidos das velocidades globais de desaparecimento de CO_2 ($-R_A$) e formação de CO (R_B) para as várias concentrações em estudo e posteriormente as velocidades específicas ($-r_A$ e r_B) dos mesmos.

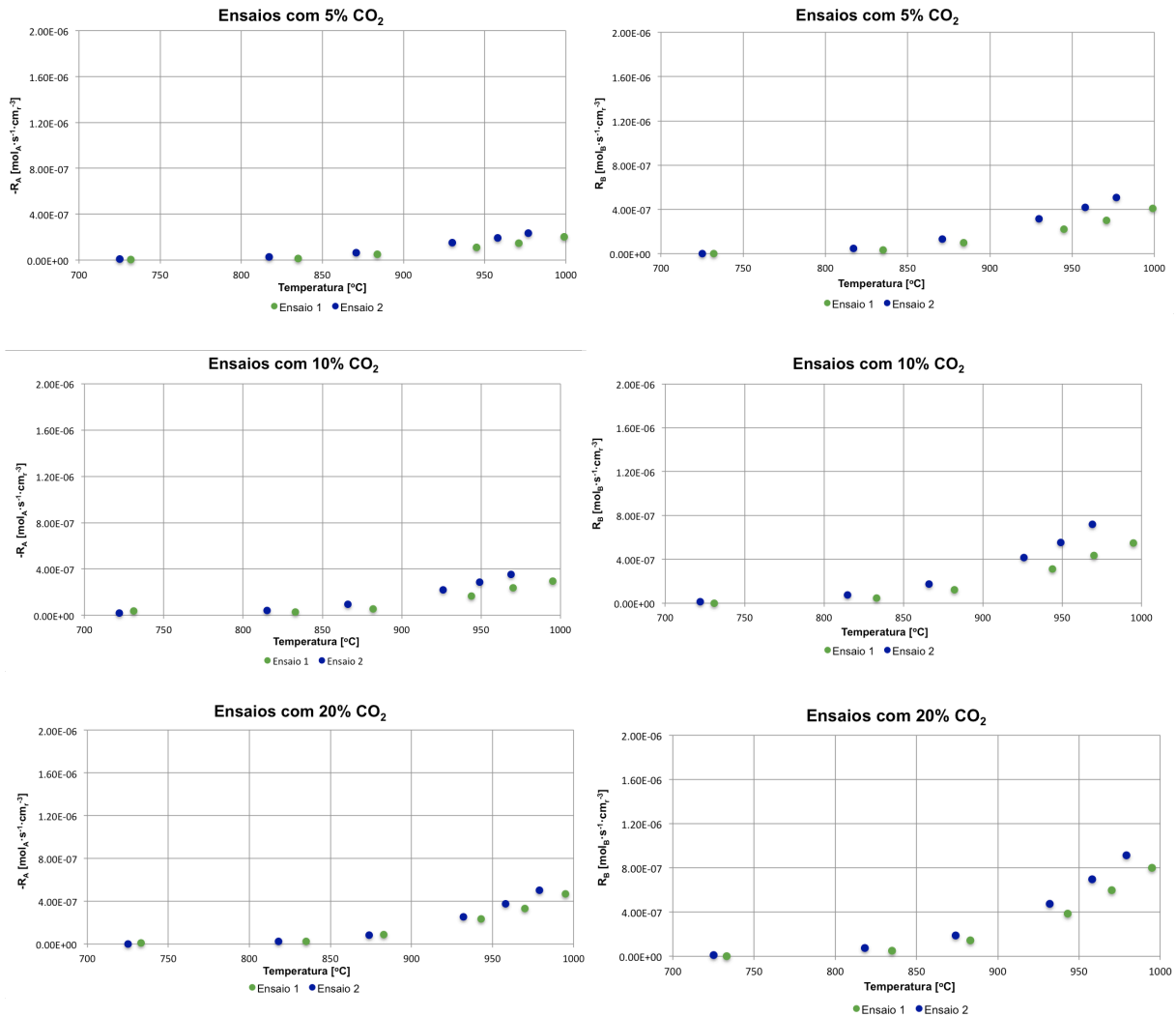


Figura 4.15 – Comparação das velocidades globais de desaparecimento de CO₂ e formação de CO para as três concentração em estudo, para o leito de areia.

A análise das figuras anteriores mostra a existência de uma dependência direta da velocidade de reação relativamente à temperatura, bem como, o aumento da velocidade de reação com o aumento da concentração, que traduz o chamado efeito da ação da massa.

Tendo em conta a estequiometria da reação de Boudouard (R. 2.5) pode verificar-se a que velocidade de formação de CO é efetivamente aproximadamente o dobro da velocidade de desaparecimento de CO₂.

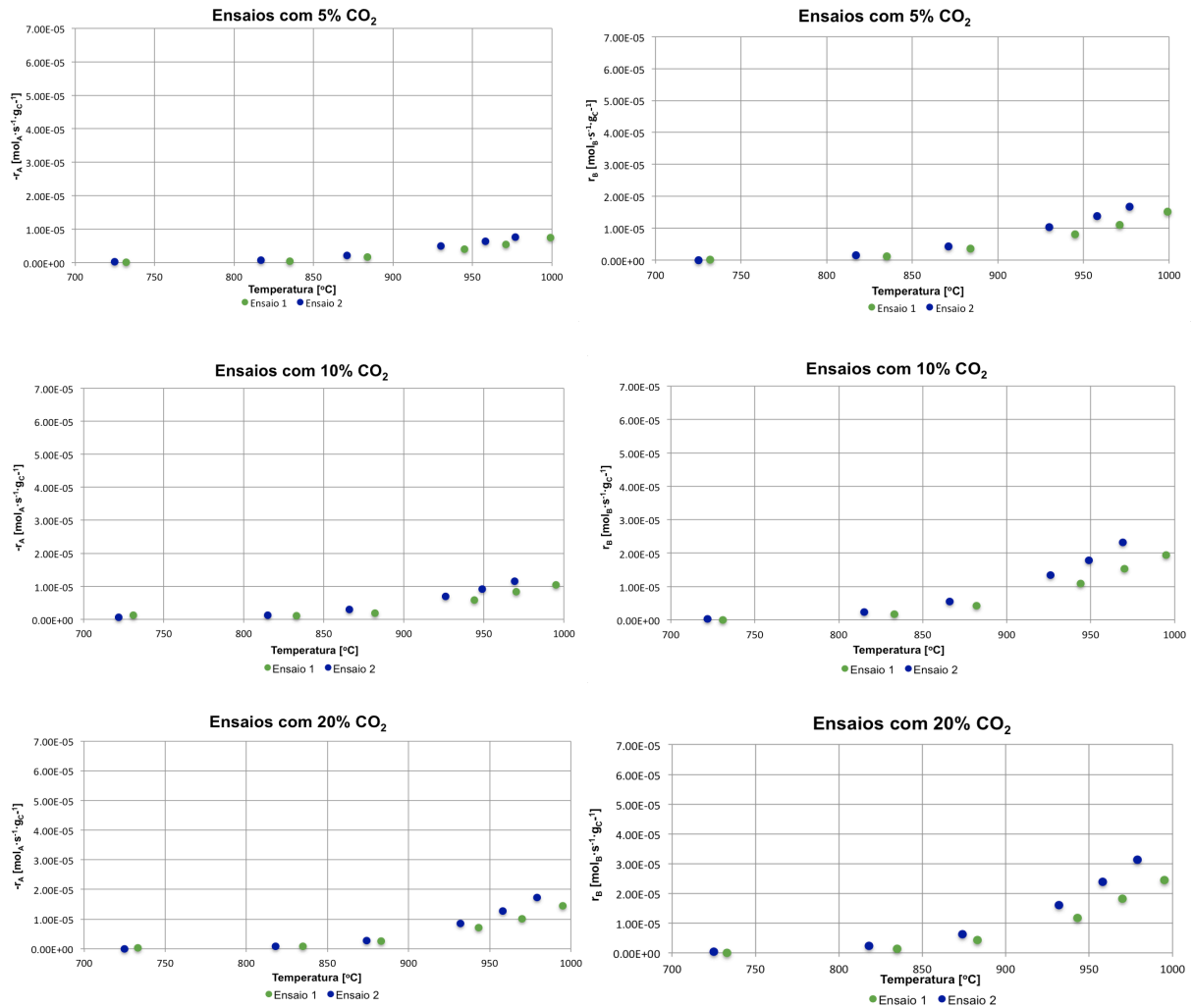


Figura 4.16 – Comparação das velocidades específicas de desaparecimento de CO₂ e formação de CO para as três concentrações em estudo, para o leito de areia.

Comparando as velocidades específicas de desaparecimento e formação de CO₂ e CO, verifica-se que seguem o mesmo padrão do que já foi referido para a velocidade global.

4.3.3.2 LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO

Os resultados obtidos das velocidades globais de desaparecimento de CO₂ ($-R_A$) e formação de CO (R_B), bem como, as velocidades específicas ($-r_A$ e r_B) para o leito de material ferromagnesiano são apresentadas de seguida.

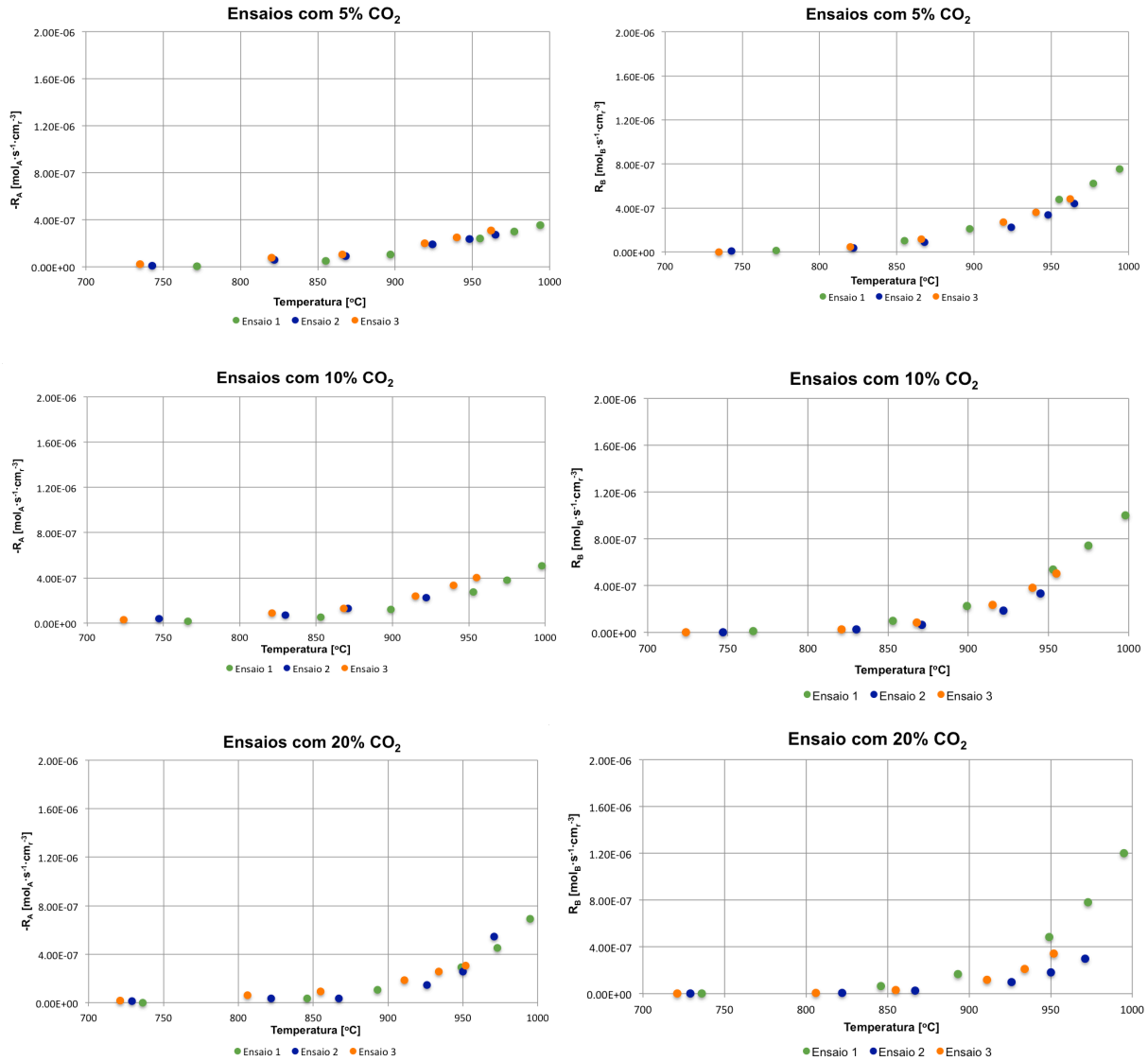


Figura 4.17 – Comparação das velocidades globais de desaparecimento de CO₂ e formação de CO para as três concentração em estudo, para o leito de material ferromagnésiano.

Do mesmo modo que no leito anterior, é notório a dependência das velocidades relativamente à temperatura, com a diminuição desta as velocidades de reação também diminuem, para todas as concentrações. Também ocorre o aumento do valor das velocidades de reação com o aumento da concentração. Do mesmo modo, se verifica a estequiometria da reação de Boudouard (R. 2.5).

Comparativamente ao leito de areia, os valores obtidos para a velocidade global de reação deste leito são ligeiramente superiores para as diferentes concentrações.

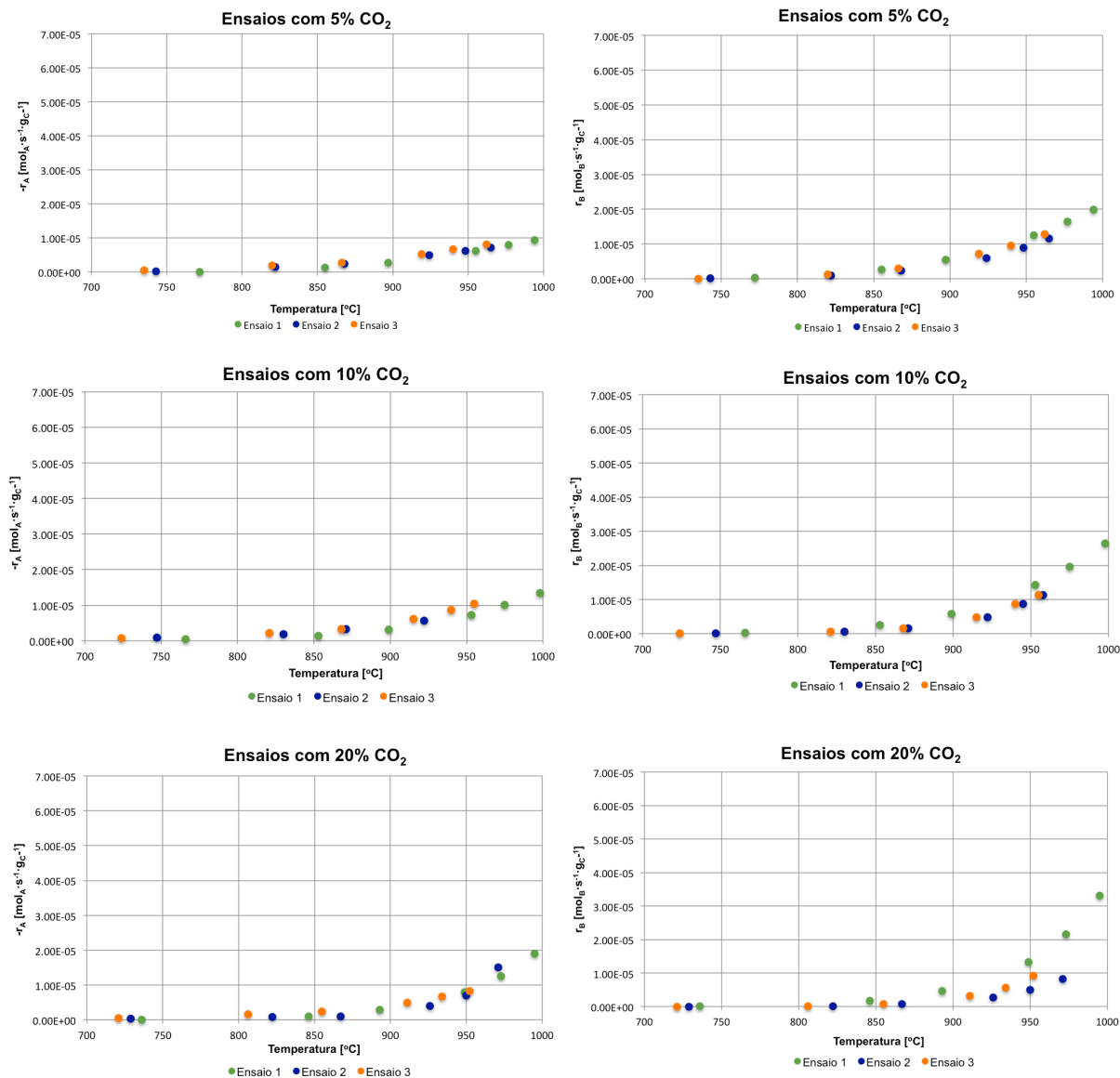


Figura 4.18 – Comparação das velocidades específicas de desaparecimento de CO₂ e formação de CO para as três concentrações em estudo, para o leito de material ferromagnésiano.

Os resultados obtidos para o leito de material ferromagnésiano são semelhantes aos do leito de areia, ou seja, a dependência em relação à temperatura (tanto para o desaparecimento, como para a formação), bem como, o comportamento apresentado CO₂.

4.3.3.3 LEITO DE CINZAS DO SOBREAQUECEDOR

As velocidades globais de desaparecimento de CO₂ ($-R_A$) e formação de CO (R_B), bem como, as velocidades específicas ($-r_A$ e r_B), para as várias concentrações em estudo no leito de cinzas do sobreaquecedor são apresentadas nos seguintes gráficos.

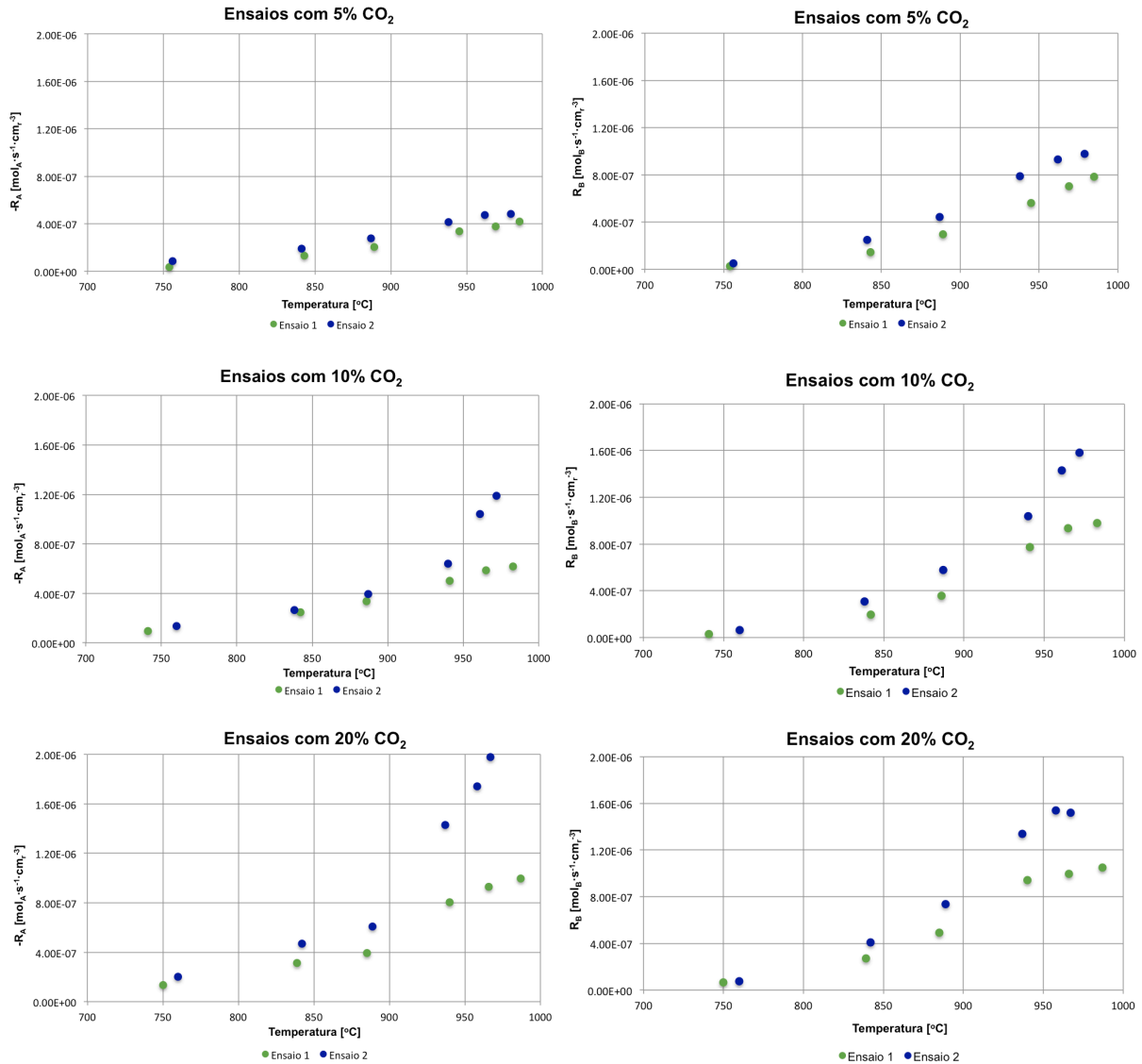


Figura 4.19 – Comparação das velocidades globais de desaparecimento de CO₂ e formação de CO para as três concentrações em estudo, para o leito de cinzas do sobreaquecedor.

Para o leito de cinzas do sobreaquecedor observa-se a mesma tendência apresentada nos leitos anteriores.

Comparativamente ao leito de areia e ao leito de material ferromagnésiano, os valores obtidos para este leito são superiores para todas as concentrações, como já foi referido anteriormente, devido ao efeito catalítico das cinzas.

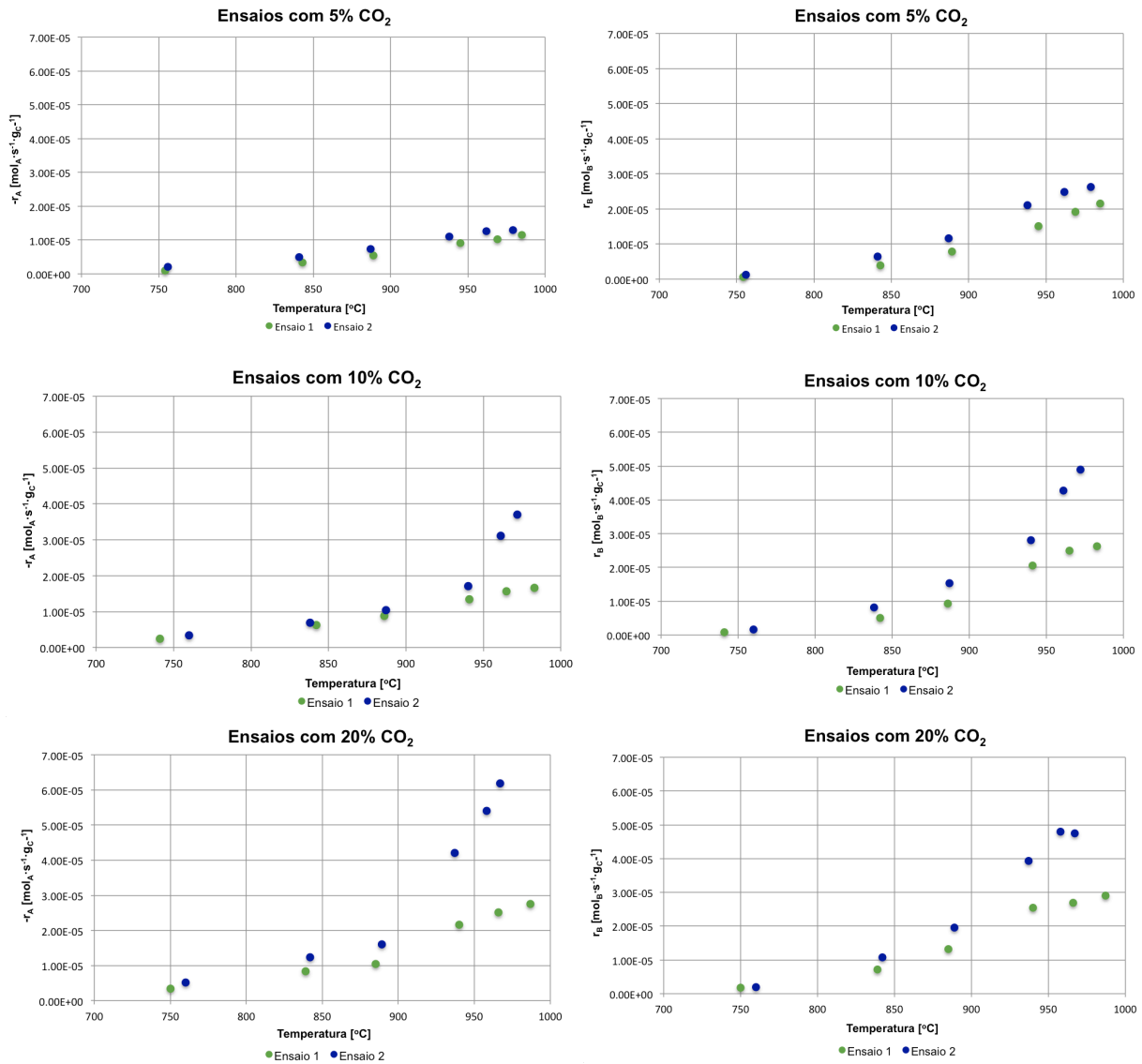


Figura 4.20 – Comparação das velocidades específicas de desaparecimento de CO₂ e formação de CO para as três concentrações em estudo, para o leito de cinzas do sobreaquecedor.

Do mesmo modo que as velocidades globais, as velocidades específicas para o leito de cinzas do sobreaquecedor apresentam uma tendência semelhante à dos leitos anteriores. Desta forma, as conclusões retiradas são as mesmas apresentadas anteriormente.

4.3.3.4 LEITO DE CINZAS DE FUNDO

As velocidades globais de desaparecimento de CO₂ (-R_A) e formação de CO (R_B), bem como, as velocidades específicas (-r_A e r_B), para as várias concentrações em estudo no leito de cinzas de fundo estão apresentadas nos seguintes gráficos.

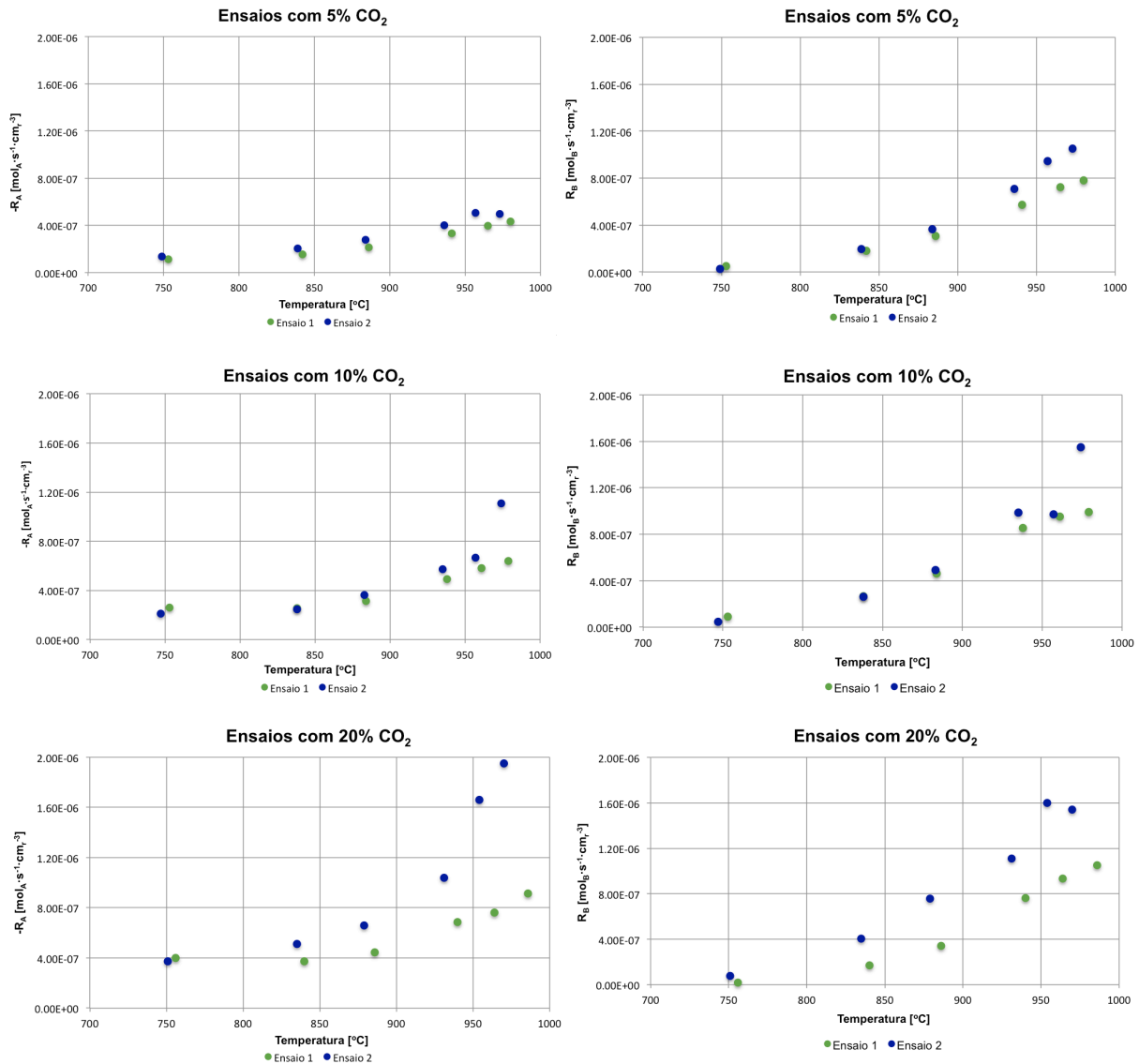


Figura 4.21 – Comparação das velocidades globais de desaparecimento de CO₂ e formação de CO para as três concentração em estudo, para o leito de cinzas de fundo.

Os resultados apresentados são semelhante aos do leito de cinzas do sobreaquecedor, bem como, as conclusões retiradas para as velocidades globais e para as velocidades específicas de desaparecimento de CO₂ e formação de CO.

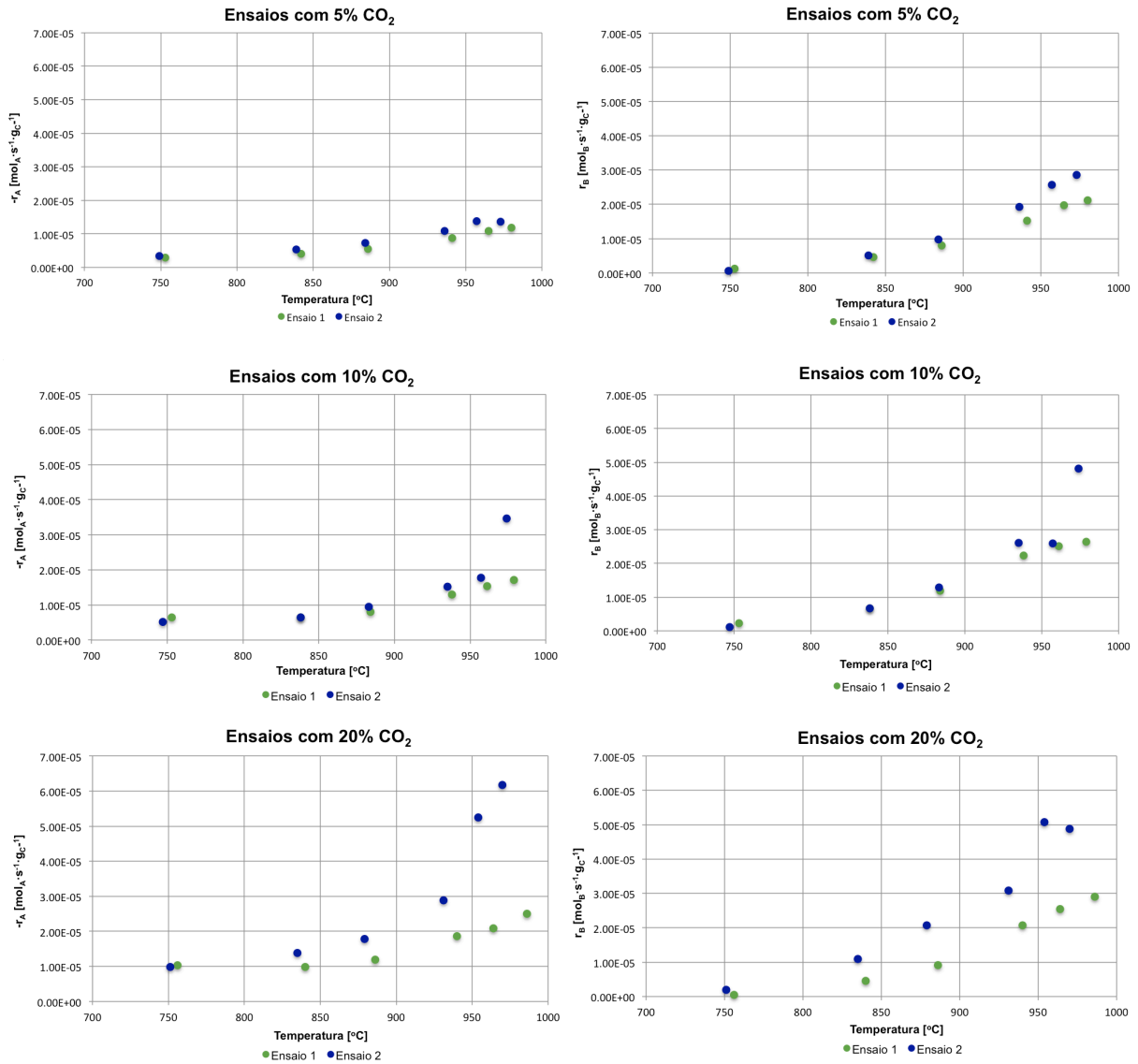
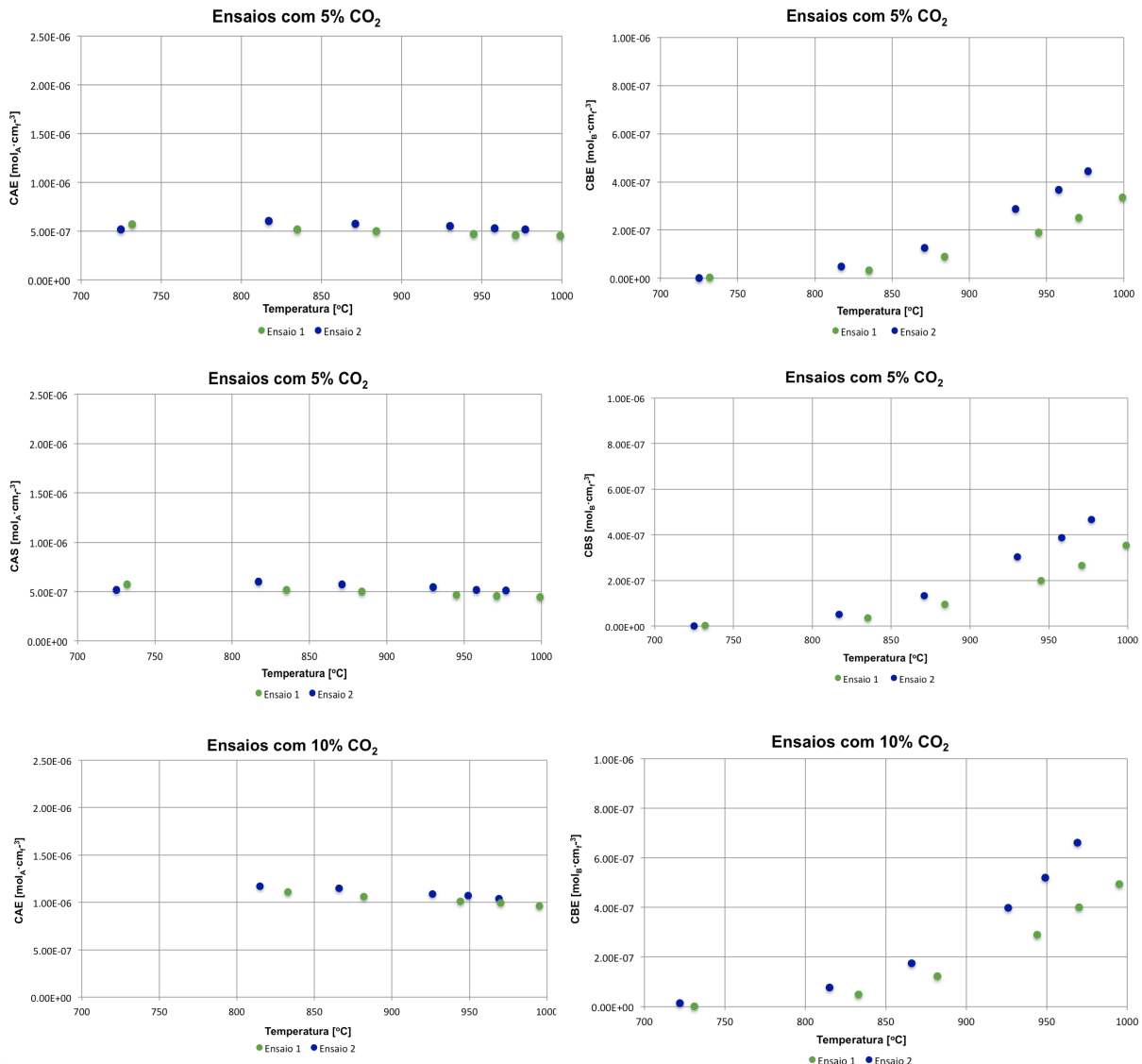


Figura 4.22 – Comparação das velocidades específicas de desaparecimento de CO₂ e formação de CO para as três concentrações em estudo, para o leito de cinzas de fundo.

4.3.4 CONCENTRAÇÕES DE CO₂ E DE CO

Os gráficos seguintes apresentam os resultados das concentrações na fase de emulsão para o CO₂ e o CO (CAE e CBE respectivamente) e na interface das partículas respectivamente para o CO₂ e o CO (CAS e CBS), nas várias concentrações em estudo e para os vários leitos.

4.3.4.1 LEITO DE AREIA



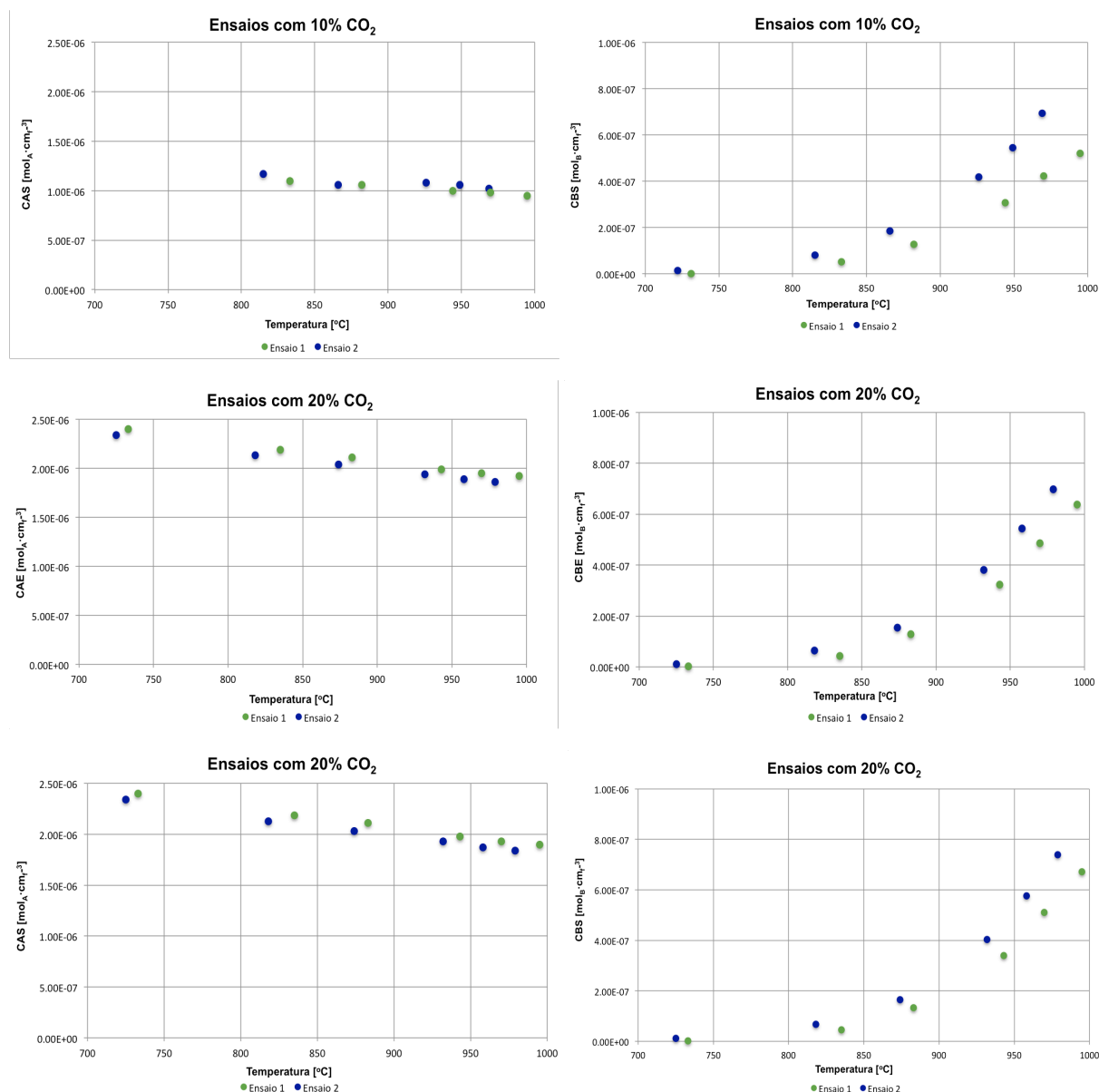
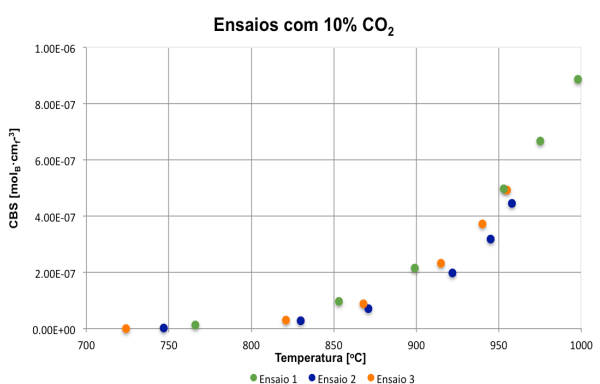
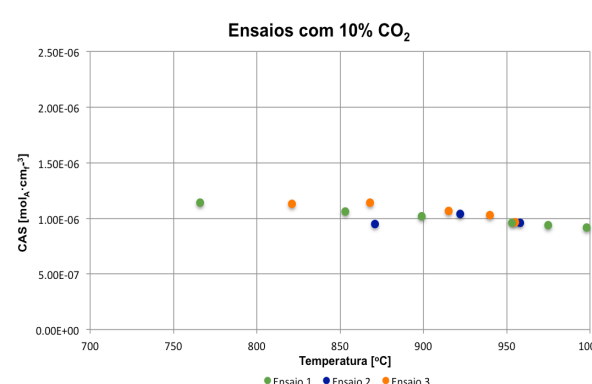
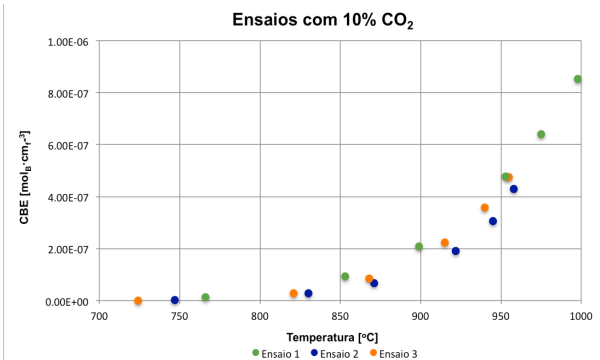
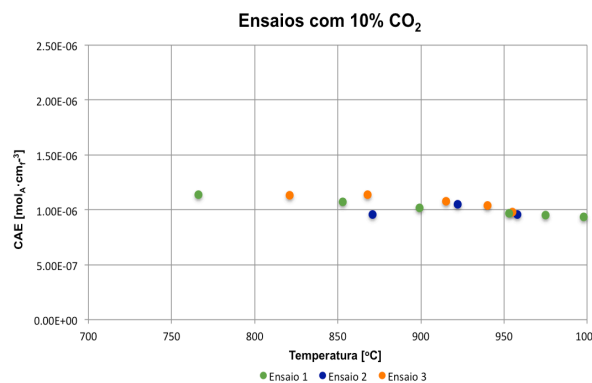
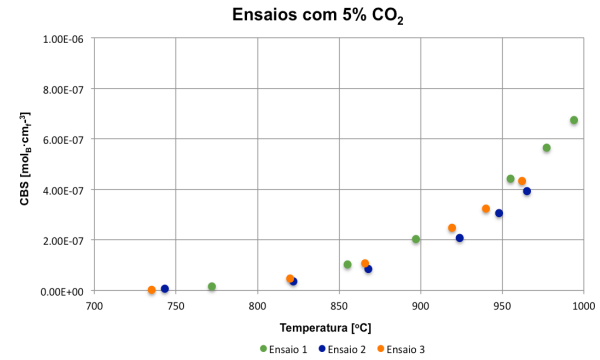
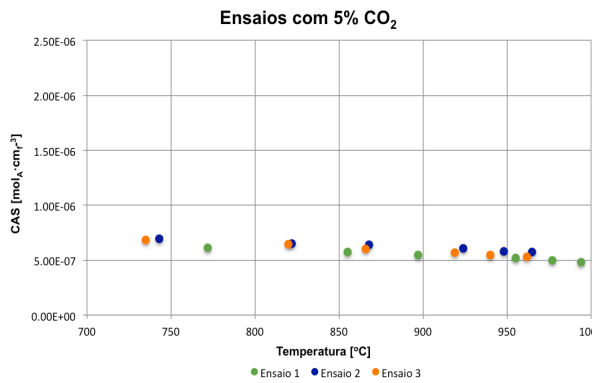
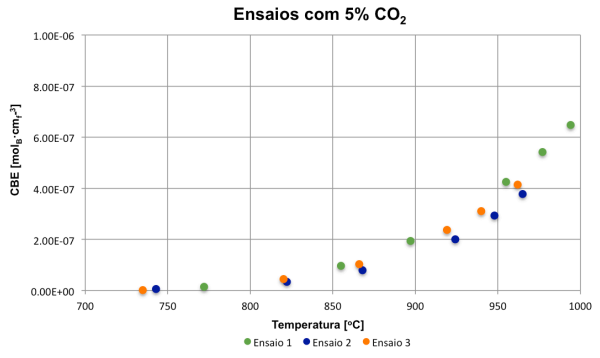
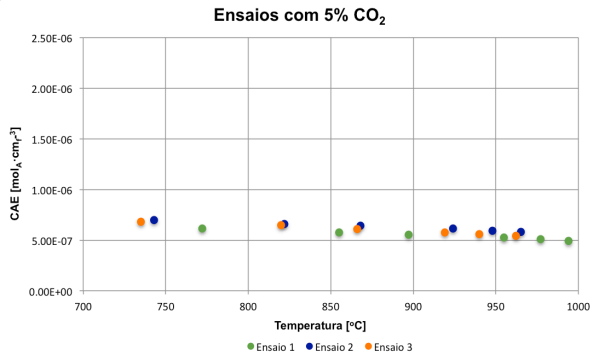


Figura 4.23 – Comparação das concentrações de CO₂ e o CO na fase de emulsão (CAE e CBE) e na interface das partículas (CAS e CBS), para o leito de areia nas várias concentrações em estudo.

Observando os resultados apresentados é notável que a concentração de CO₂ diminui com o aumento da temperatura, enquanto que, a concentração de CO aumenta, tanto na emulsão como na interface, de acordo com modelo estequiométrico previsto.

De seguida, observando os resultados em detalhe no Anexo D é possível verificar que os valores de concentração de CO₂ e de CO na interface das partículas é ligeiramente superior à fase de emulsão, evidenciando que não há gradiente de concentração significativos entre as duas fases.

4.3.4.2 LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO



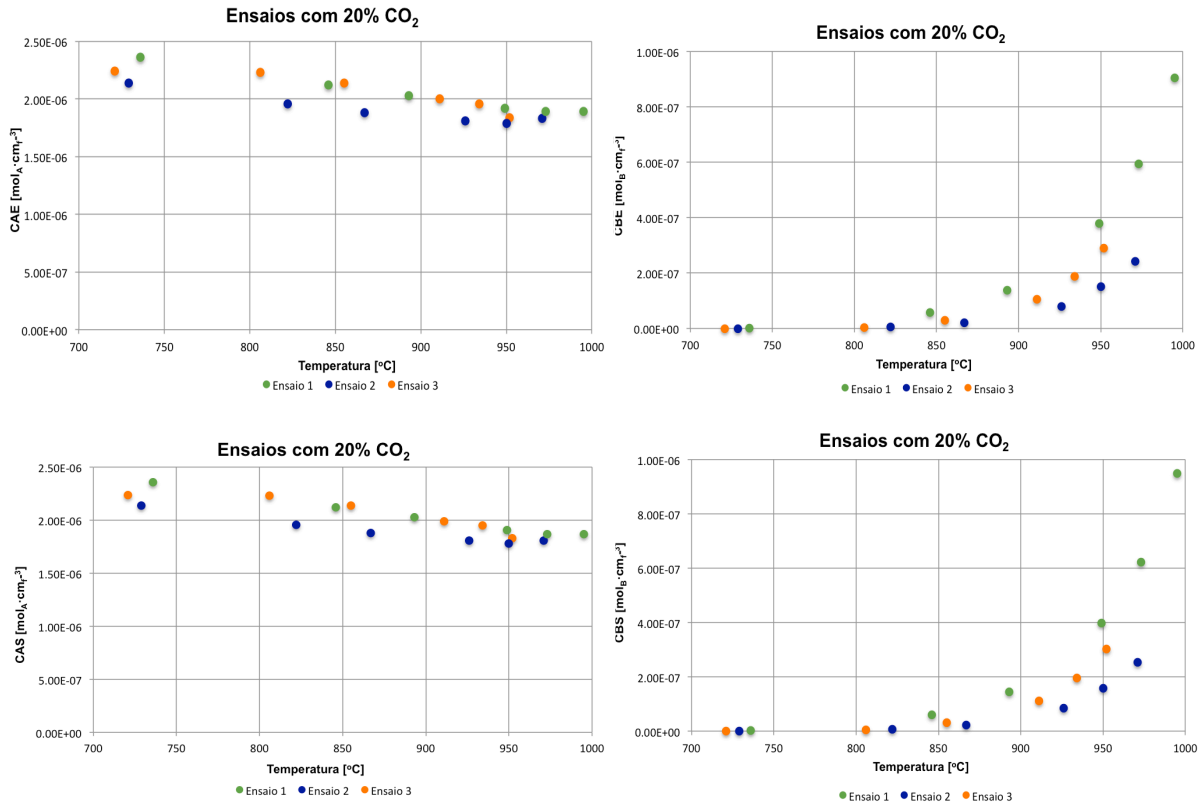
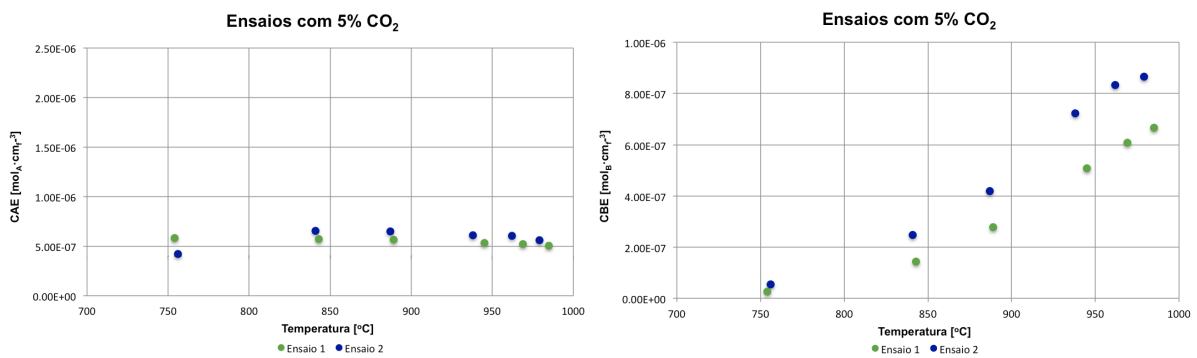
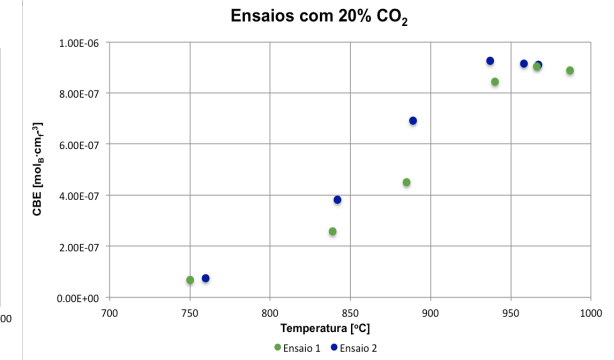
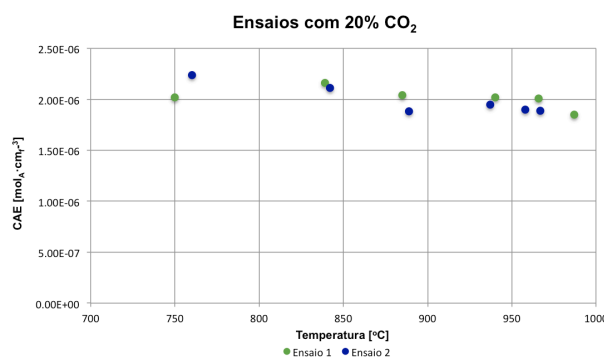
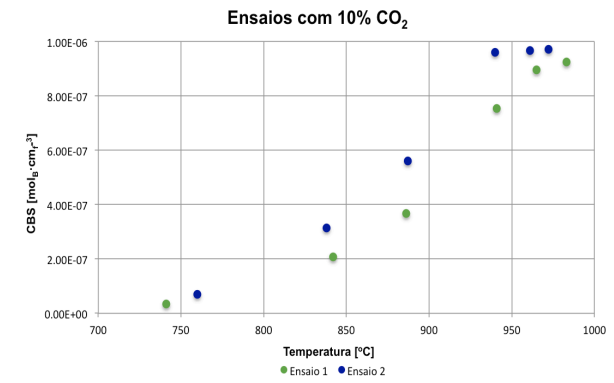
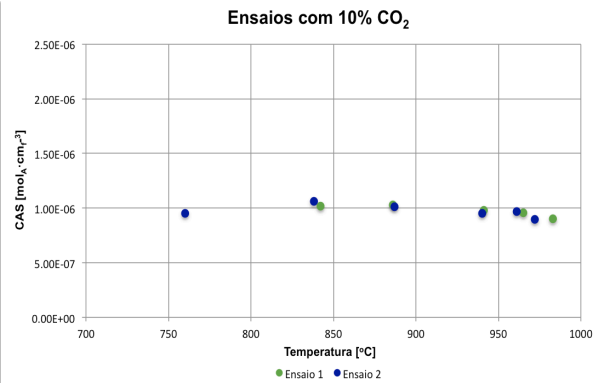
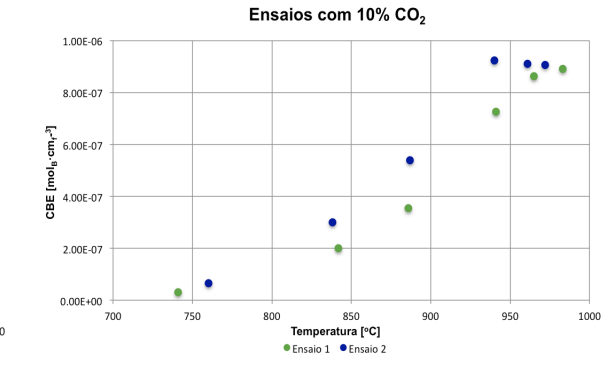
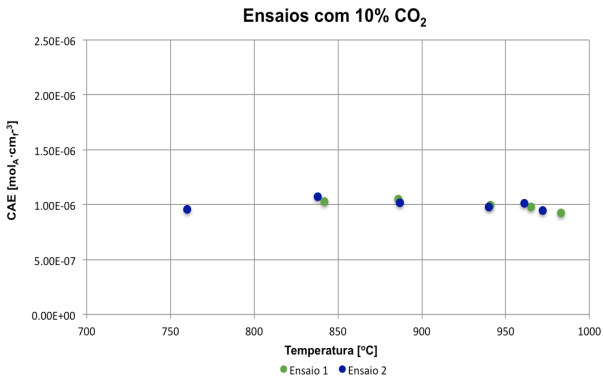
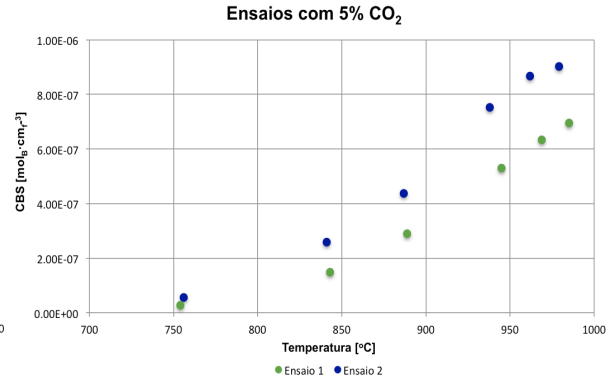
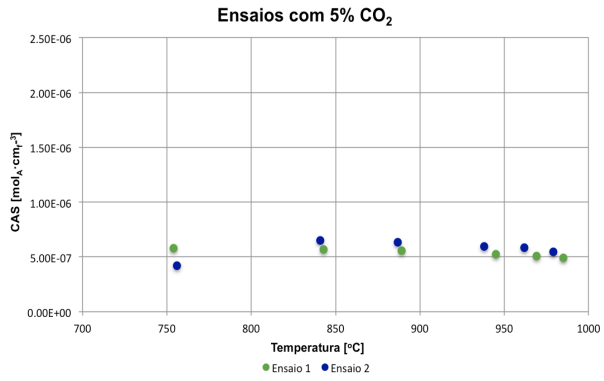


Figura 4.24 – Comparação das concentrações de CO₂ e o CO na fase de emulsão (CAE e CBE) e na interface das partículas (CAS e CBS), para o leito de material ferromagnésiano nas várias concentrações em estudo.

Os valores apresentados para o leito de material ferromagnésiano são semelhantes aos do leito de areia, desta forma, as conclusões apresentadas anteriormente refletem os resultados deste leito em estudo. No entanto verifica-se que os valores de concentrações na fase de emulsão e na interface das partículas para o CO é superior ao apresentados no leitos de areia para todas as concentrações de CO₂ em estudo.

4.3.4.3 LEITO DE CINZAS DO SOBREAQUECEDOR





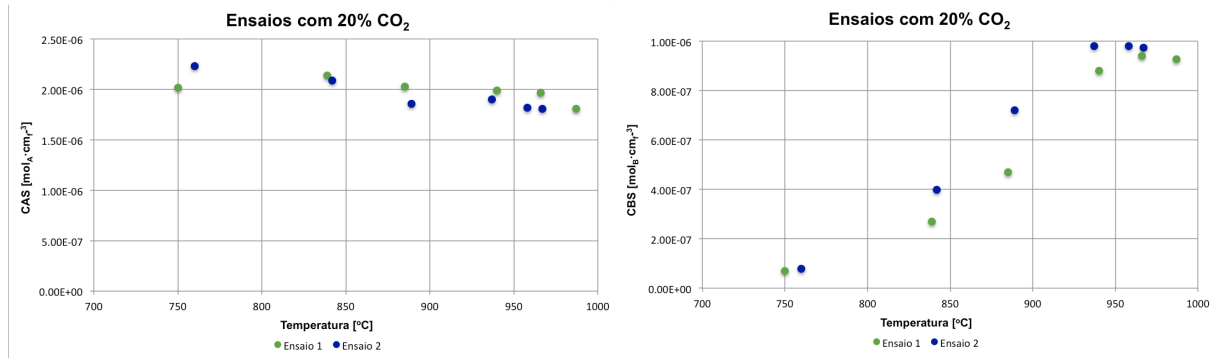
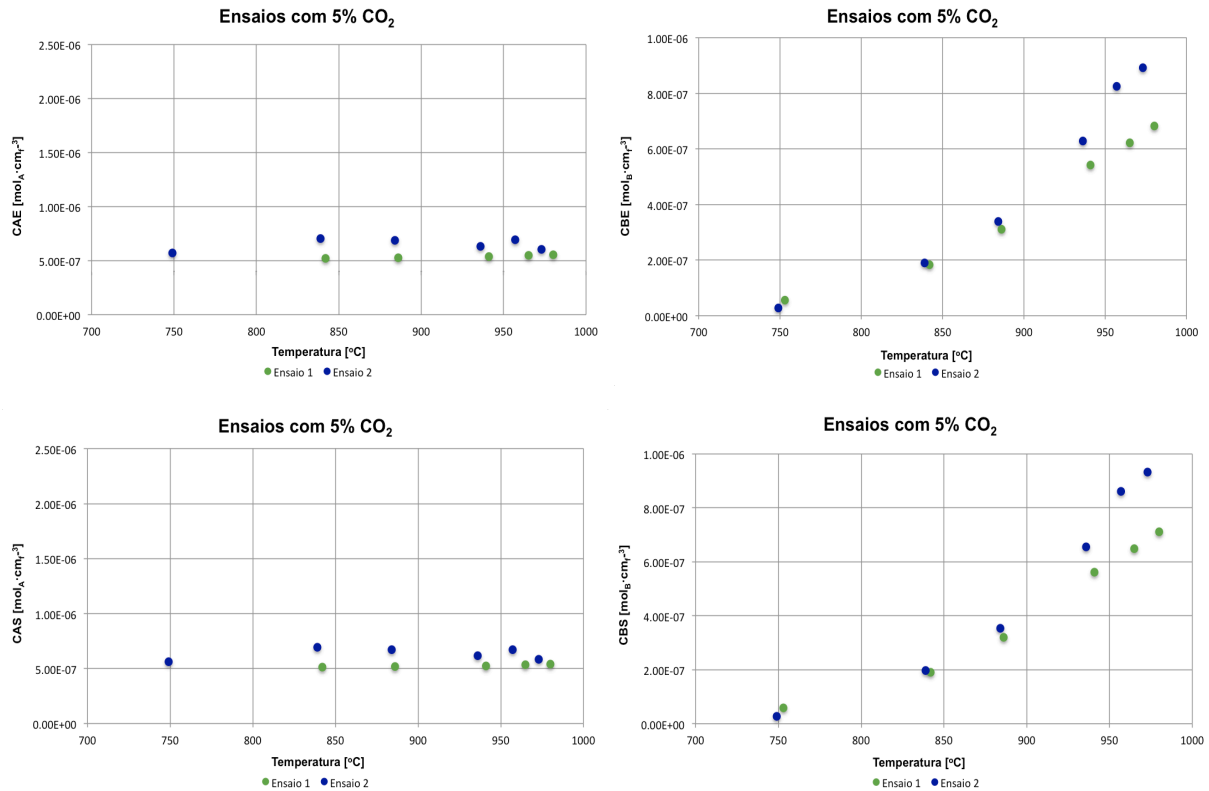


Figura 4.25 – Comparação das concentrações de CO₂ e o CO na fase de emulsão (CAE e CBE) e na interface das partículas (CAS e CBS), para o leito de cinzas do sobreaquecedor nas várias concentrações em estudo.

Relativamente aos resultados obtidos para o leito de cinzas do sobreaquecedor, as conclusões retiradas são as mesmas do que as do leito de material ferromagnésiano, ou seja, a tendência das concentrações na emulsão e na interface das partículas relativamente à temperatura e à concentração de CO₂ em estudo é idêntica e a observação relativa à concentração de CO também se verifica neste leito.

4.3.4.4 LEITO DE CINZAS DE FUNDO



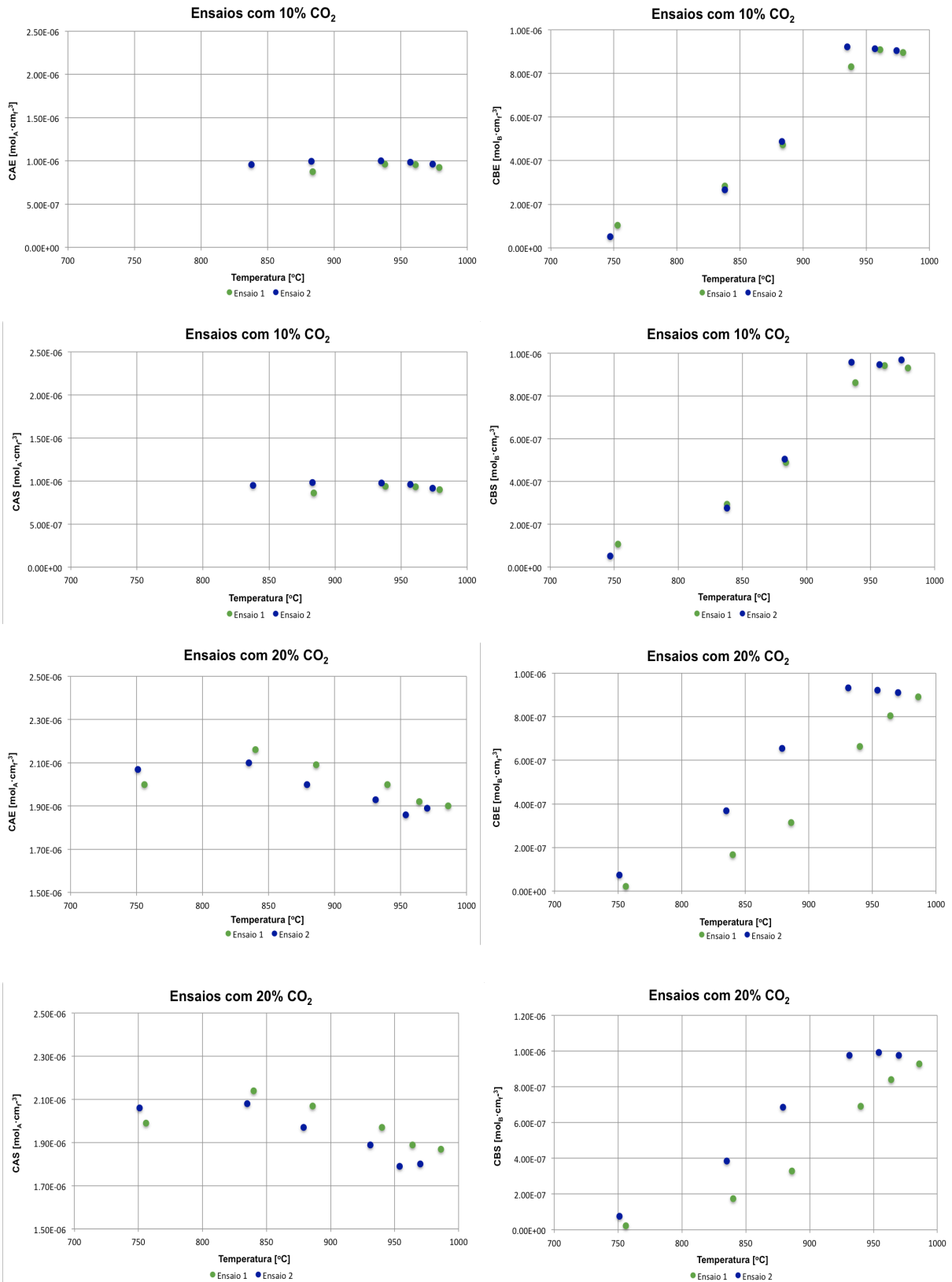


Figura 4.26 – Comparação das concentrações de CO₂ e o CO na fase de emulsão (CAE e CBE) e na interface das partículas (CAS e CBS), para o leito de cinzas de fundo nas várias concentrações em estudo.

Como já foi referido anteriormente, como o leito de cinzas é do mesmo processo, é espectável que os valores sejam muito semelhantes entre os dois leitos, e assim, as conclusões a retirar também.

4.4 BALANÇO MÁSSICO AO CARBONO GASIFICADO

As tabelas seguintes (Tabela 4.5 a Tabela 4.8) apresentam os resultados obtidos do balanço mássico ao carbono gasificado para as diferentes concentrações de reagente em estudo nos diferentes leitos, nas condições apresentadas no ponto 3.8.2.

O Anexo E contém os resultados completos do balanço mássico ao carbono, para cada temperatura de referência em cada ensaio.

Tabela 4.5 – Massa de carbono gasificada durante o ensaio para o leito de areia.

Concentração	Ensaio	$m_{c_gasificada}$ [g]
5%	1	0,118
	2	0,159
10%	1	0,143
	2	0,206
20%	1	0,207
	2	0,287

Através da Tabela 4.5 e do Anexo E1, verifica-se que a massa carbonizado gasificada é pequena, sendo que, para todas as concentrações em estudo ocorreu uma maior perda de massa de carbonizado à temperatura de 930°C. Estes resultados estão relacionados com os valores de conversão serem maiores a esta temperatura. A temperaturas baixas, o valor de massa de carbonizado gasificado obtida foi muito pequena, ou até nula, o que está relacionado com as incertezas referidas ao longo do trabalho a baixas temperaturas, indicando, mais uma vez, que a baixas temperaturas não ocorre reação.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados da massa de carbonizado gasificada para o leito de material ferromagnésiano.

Tabela 4.6 – Massa de carbono gasificada durante o ensaio para o leito de material ferromagnésiano.

Concentração	Ensaio	$m_{c_gasificada}$ [g]
5%	1	0,238
	2	0,059
	3	0,130
10%	1	0,278
	2	0,059
	3	0,004
20%	1	0,285
	2	0,103
	3	0,053

Com base na Tabela 4.6, mais uma vez, verifica-se que a temperaturas elevadas a massa de carbonizado gasificada é maior comparativamente às restantes temperaturas. Desta forma, as conclusões retiradas são as mesmas que foram apresentadas para o leito de areia.

Tabela 4.7 – Massa de carbono gasificada durante o ensaio para o leito de cinzas do sobreaquecedor.

Concentração	Ensaio	$m_{c_gasificada}$ [g]
5%	1	0,216
	2	0,315
10%	1	0,192
	2	0,233
20%	1	0,055
	2	0,132

A Tabela 4.7 apresenta os resultados para o leito de cinzas do sobreaquecedor. Verifica-se que para este leito, os valores de massa de carbonizado gasificada são superiores aos restantes leitos, evidenciando os valores de conversão superiores para este tipo de leito, apresentados no ponto 4.2.

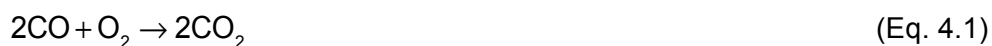
Com base na Tabela 4.8 é possível observar os resultados relativamente ao leito de cinzas de fundo, sendo que as conclusões são as mesmas que foram retiradas para o leito de cinzas do sobreaquecedor, apresentadas anteriormente, uma vez que, há uma semelhança nos valores. No entanto, verifica-se que para concentrações de reagente maiores, a massa de carbonizado gasificada é nula.

Tabela 4.8 – Massa de carbono gasificada durante o ensaio para o leito de cinzas do sobreaquecedor.

Concentração	Ensaio	$m_{c_gasificada}$ [g]
5%	1	0,188
	2	0,271
10%	1	0,234
	2	0,206
20%	1	0
	2	0

4.5 ENSAIOS COM CO

Tendo como objetivo verificar o eventual papel catalítico dos diferentes leitos, analisou-se a reação entre o CO e O₂. Em condições homogêneas a referida reação é dada pela seguinte equação:



As subsecções seguintes mostram os resultados do ensaio laboratorial da referida reação em leito fluidizado, onde a reação pode ocorrer em fase homogênea mas também de forma catalítica envolvendo superfícies sólidas dadas pela partículas que compõem o leito.

4.5.1 CONVERSÃO DO CO

As figuras seguintes, apresentam os dados obtidos experimentalmente para a conversão do CO, usando misturas quase estequiométricas mas com excesso de O₂. Através da Figura 4.27 é possível verificar que para as temperaturas mais elevadas a conversão de CO é total nos três tipos de leito. Contudo, nos leitos de areia e de material ferromagnésiano ocorre uma diminuição da conversão do CO a partir da temperatura de 800°C, enquanto que no leito de cinzas essa diminuição começa a verificar-se a partir dos 900°C.

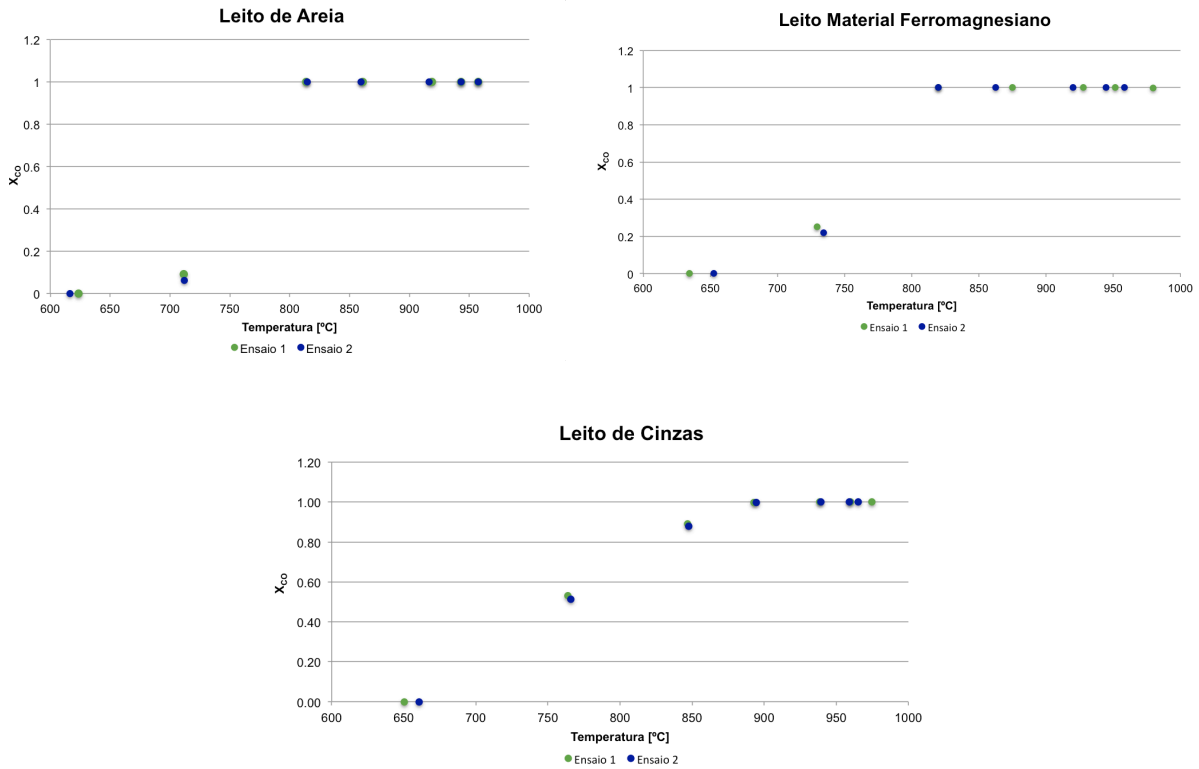


Figura 4.27 – Comparação da conversão do CO para os vários leitos em estudo.

4.5.2 VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA

Com o objetivo de analisar em detalhe a influência do leito na reação homogênea do CO, as figuras seguintes apresentam a variação da percentagem de cada gás à entrada e à saída do reator.

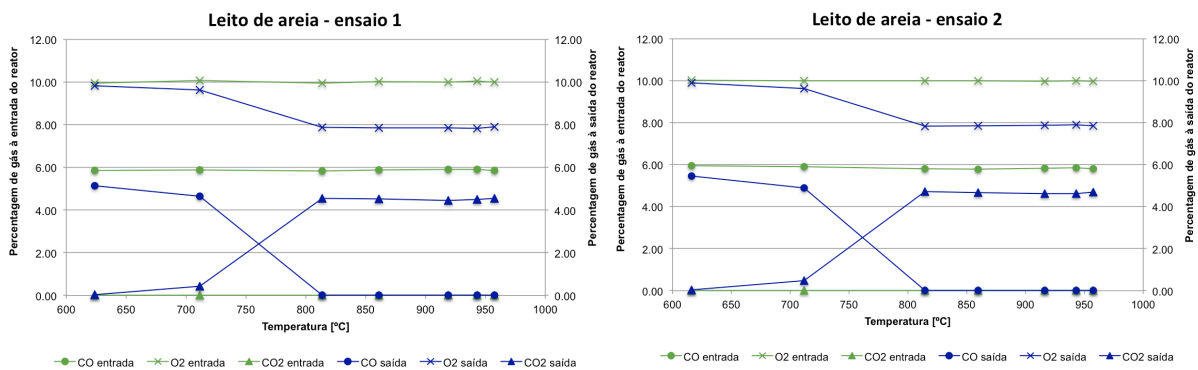


Figura 4.28 – Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios do leito de areia.

A Figura 4.8 apresenta a composição gasosa imposta à entrada do reator (5,3% CO e 10,9% O₂) e à saída do mesmo. Com base na estequiometria da reação homogénea do CO (Eq. 4.1) à saída do reator a percentagem de CO é nula a temperaturas elevadas, uma vez que, este está a ser consumido, e conseqüentemente o valor de CO₂ apresentado é aproximadamente igual ao de CO à entrada do reator. À temperatura de aproximadamente 600°C verifica-se a presença de CO, uma vez que este já foi convertido na totalidade.

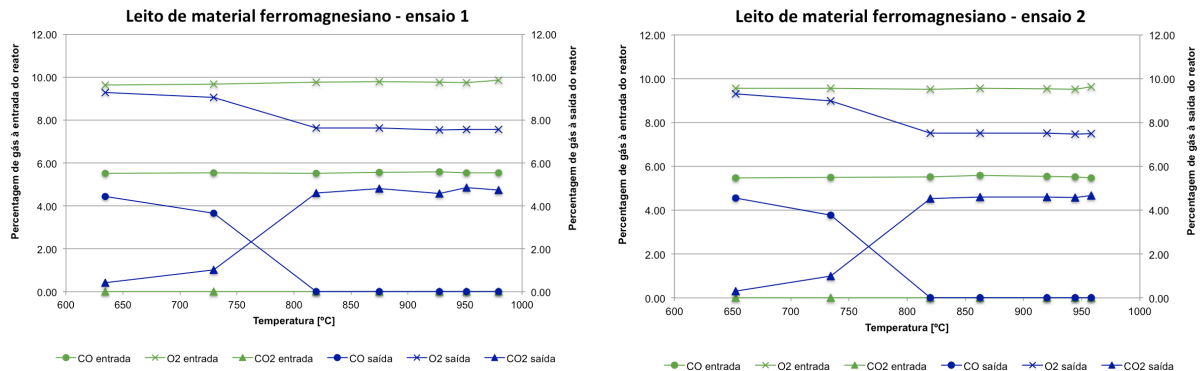


Figura 4.29 – Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios do leito de material ferromagnésiano.

Relativamente ao leito de material ferromagnésiano (Figura 4.29) os resultados obtidos são semelhantes aos apresentados para o leito de areia.

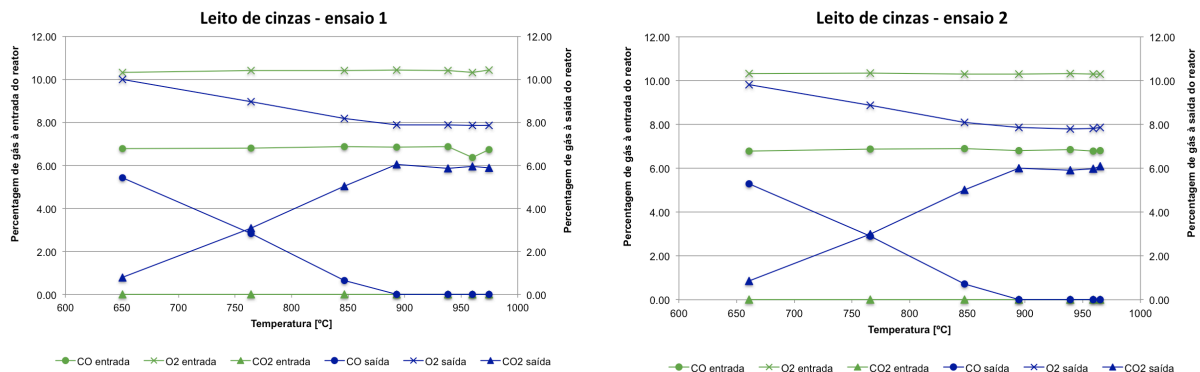


Figura 4.30 – Comparação da variação da composição da mistura gasosa para os ensaios do leito de cinzas.

Para o leito de cinzas (Figura 4.30) as conclusões retiradas através dos resultados obtidos são semelhantes às conclusões apresentadas anteriormente. Sendo que, como verificado na Figura 4.27 a conversão do CO é mais rápida no leito de cinzas, ou seja, entre os 800-900°C a conversão do CO dá-se por completo, este facto também se verifica na composição gasosa, uma vez que, a percentagem de CO₂ à saída do reator diminui com a diminuição da temperatura e conseqüentemente a percentagem de CO à saída aumenta.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

No âmbito deste trabalho de estudo da reação heterogénea de gasificação do CO_2 (reação de Boudouard) com carbonizado em leito fluidizado a temperaturas entre 680 e 930°C, foi possível determinar os parâmetros cinéticos de primeira ordem da referida reação.

Com base nos resultados obtidos é possível retirar algumas conclusões relativamente a todo o processo, ou seja, desde a montagem e operacionalização do sistema experimental até aos resultados propostos.

Apesar da complexidade do sistema experimental utilizado e do modelo de análise e tratamento de dados, pode concluir-se que toda a infraestrutura apresenta um elevado grau de operacionalidade. Os resultados obtidos, mostram que de um modo geral são consistentes:

- A temperatura afeta de forma preponderante a velocidade de reação;
- A concentração dos gases CO_2 e CO à saída do reator mostra que estão relacionados com a estequiometria da reação de gasificação de carbonizado;
- O aumento da concentração de CO_2 à entrada traduz-se numa diminuição da conversão a uma mesma temperatura; observa-se ainda uma conversão maior nos leitos de cinzas (cerca do dobro do leito de areia).

Em relação ao modo como a reação de CO_2 com o carbonizado ocorre foi possível concluir que a resistência que mais contribuiu em todos os leitos em estudo foi a associada à reação química heterogénea e ao transporte nos poros do carbonizado (R1). Em particular a baixas temperaturas, em que os valores das resistências são os mais elevados, e às temperaturas mais elevadas podem atingir cerca do dobro ou triplo. Com o aumento da concentração de reagente este parâmetro aumenta, refletindo-se no decréscimo observado da constante de velocidade. É de referir que, para o leito de cinzas verificou-se uma diminuição nos valores deste parâmetro comparativamente aos outros dois leitos em estudo, concluindo-se que neste leito a resistência à transferência de massa é menor do que nos restantes leitos.

Comparando os quatro leitos em estudo, observa-se que os valores da constante de velocidade (k_1) aumentam entre o leito de areia, de seguida o leito de material ferromagnésico, e por fim, para os leitos de cinzas.

No que diz respeito às velocidades globais e específicas, verifica-se um decréscimo destas com a diminuição da temperatura em todas as concentrações de reagente e para todos os leitos em estudo. Segundo o estudo da reação de Boudouard a formação de CO corresponde ao dobro da velocidade de desaparecimento de CO₂, esta condição confirmase em todos os leitos, no entanto, e de acordo com as conclusões retiradas a baixas temperaturas (principalmente à temperatura de referência de 680°C), neste parâmetro também não se verifica o esperado. Mais uma vez, os valores obtidos para os leitos de cinzas são superiores aos restantes leitos.

Por fim, os valores de concentrações de CO₂ e de CO, como era de esperar, a concentração de CO₂ diminui com o aumento da temperatura e em contrapartida a concentração de CO aumenta.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho, com estudos já realizados é possível verificar que as conclusões para o leito de areia são idênticas às apresentadas anteriormente por Marques (2013) e Pereira (2012). Relativamente ao estudo para o leito de material ferromagnésiano não terá sido apresentado anteriormente, no entanto, os resultados obtidos para este leito não diferem muito do leito de areia. A maior diferença encontrada nos resultados está nos leitos de cinzas, este facto pode ser resultado da presença de componentes com função catalítica nas cinzas e assim, todos os resultados obtido neste trabalho foram superiores neste leito. Alguns autores, como por exemplo, Lahijani et al. (2013) e Rizkiana et al. (2014) apresentam um estudo pormenorizado da reação do carbonizado com CO₂ utilizando cinzas, confirmando a influência das cinzas nos resultados finais.

Na segunda parte deste trabalho, iniciou-se o estudo da reação do CO com O₂ em leito fluidizado, para diferentes tipos de leito, com a finalidade de analisar o efeito do leito na conversão do CO. As conclusões retiradas deste estudo preliminar estão de acordo com as deduções apresentadas anteriormente para a reação com o CO₂.

Assim, com a diminuição da temperatura, a conversão do CO vai diminuindo, sendo que, a temperaturas elevadas o CO na presença de O₂ é convertido na totalidade e a baixas temperaturas (menores que 750°C) é nula. Mais uma vez, é de referir a diferença nos resultados obtidos para o leito de areia e material ferromagnésiano, do leito de cinzas. A presença de cinzas surge como inibidor reduzindo a velocidade de reação particularmente a temperaturas inferiores a 750°C já não se verifica a presença de CO₂ significativo.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões com base neste trabalho que possam ser desenvolvidas em trabalhos futuros são apresentadas neste ponto.

Estudo mais pormenorizado ao balanço mássico do carbono, com o objetivo de se verificar se há consumo de carbonizado, uma vez que, se verificou um inventário de carbono inferior em cada ensaio.

Compreender o papel da superfície interna das partículas de carbonizado na reação heterogénea de gasificação, nomeadamente a localização da reação química às diferentes temperaturas de ensaio, incluindo o desenvolvimento do modelo cinético.

Continuação e desenvolvimento do estudo das reações CO/O_2 ou CH_4/O_2 , na presença de sólidos bem como as reações com o carbonizado incluindo o aperfeiçoamento do modelo cinético.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abuelnuor, A. A. A., Wahid, M. A., Ehsan, S., Saat, A., Saqr, K. M., Sait, H. H., & Osman, M. (2014). Characteristics of biomass in flameless combustion : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33, 363–370.
- Albuquerque, A. (2012). *O desempenho de leitos fluidizados na conversão de biomassa*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.
- APREN. (2013). Evolução da produção de eletricidade em Portugal entre 1999 e 2013. *Associação de Energias Renováveis*.
- Aravind, P. V., & Jong, W. de. (2012). Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for Solid Oxide Fuel Cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(6), 737–764.
- Balat, M. (2008). Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 1: Reactions of Pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30(7), 620–635. ISBN 1556703060081
- Basu, P. (2006). *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. CRC Press. ISBN 0824746996
- Bridgwater, A. V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91, 87–102.
- Chen, C., Wang, J., Liu, W., Zhang, S., Yin, J., Luo, G., & Yao, H. (2013). Effect of pyrolysis conditions on the char gasification with mixtures of CO₂ and H₂O. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(2), 2453–2460.
- Chern, J.-S., & Hayhurst, A. N. (2010). A simple theoretical analysis of the pyrolysis of an isothermal particle of coal. *Combustion and Flame*, 157(5), 925–933.
- Commandré, J.-M., Lahmidi, H., Salvador, S., & Dupassieux, N. (2011). Pyrolysis of wood at high temperature: The influence of experimental parameters on gaseous products. *Fuel Processing Technology*, 92(5), 837–844.

- Darton, R. C., R.D., L. N., Davidson, J. F., & Harrison, D. (1977). Bubble growth due to coalescence in fluidised beds. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 55.
- Davidson, J. F., & Harrison, D. (1963). *Fluidised Particles* (1st ed.). Cambridge University Press. ISBN 978-0521047890
- DGEG. (2013). Balanço energético sintético 2013. *Direção Geral de Energia E Geologia*.
- Dhaneswar, S. R., & Pisupati, S. V. (2012). Oxy-fuel combustion: The effect of coal rank and the role of char-CO₂ reaction. *Fuel Processing Technology*, 102, 156–165.
- Di Blasi, C. (2009). Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(2), 121–140.
- Dudley, B. (2014). BP Statistical Review of World Energy, June 014. *BP*.
- Figueiredo, J. L., & Ribeiro, F. R. (2007). *Catálise Heterogénea* (2^a ed.). Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. ISBN 978-972-31-1204-7
- Froment, G. F., & Bischoff, K. B. (1990). *Chemical reactor analysis and design* (2^a ed.). John Wiley & Sons. ISBN 0-471-51044-0
- García-Serna, J., García-Merino, E., & Cocero, M. J. (2007). Gasification of charcoal using supercritical CO₂ at high pressures. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(2), 228–235.
- Gómez-Barea, A., & Leckner, B. (2010). Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(4), 444–509.
- Grace, J. F. (1986). Fluid bed as chemical reactors. *New York: John Wiley & Sons*.
- Groeneveld, M. J., & Swaaij, W. P. M. (1980). Gasification of char particles with CO₂ and H₂O. *Chemical Engineering Science*, 35, 307–313.
- Hattingh, B. B., Everson, R. C., Neomagus, H. W. J. P., & Bunt, J. R. (2011). Assessing the catalytic effect of coal ash constituents on the CO₂ gasification rate of high ash, South African coal. *Fuel Processing Technology*, 92(10), 2048–2054.

- Hecht, E. S., Shaddix, C. R., Geier, M., Molina, A., & Haynes, B. S. (2012). Effect of CO₂ and steam gasification reactions on the oxy-combustion of pulverized coal char. *Combustion and Flame*, 159(11), 3437–3447.
- Irfan, M. F., Usman, M. R., & Kusakabe, K. (2011). Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. *Energy*, 36(1), 12–40.
- Kato, K., & Wen, C. Y. (1996). Bubble assemblage model for fluidized bed catalytic reactors. *Chemical Engineering Science*, 24(8), 1351–1369.
- Khan, A. A., Jong, W. de, Jansens, P. J., & Spliethoff, H. (2008). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90(1), 21–50.
- Klose, W., & Wolki, M. (2005). On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam. *Fuel*, 84(7-8), 885–892.
- Kovacik, G., Chambers, A., & Özüm, B. (1991). CO₂ gasification kinetics of two alberta coal chars. *Chemical Engineering Journal*, 68.
- Kumar, M., & Ghoniem, A. F. (2013). Application of a validated gasification model to determine the impact of coal particle grinding size on carbon conversion. *Fuel*, 108, 565–577.
- Kunii, D., & Levenspiel, O. (1991). *Fluidization Engineering* (2^a ed.). Boston: Butterworth-Heinemann. ISBN 0-409-90233-0
- Lahijani, P., Zainal, Z. A., Mohamed, A. R., & Mohammadi, M. (2013). Ash of palm empty fruit bunch as a natural catalyst for promoting the CO₂ gasification reactivity of biomass char. *Bioresource Technology*, 132, 351–5.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering* (3^a ed.). John Wiley & Sons. ISBN 047125424X
- Loo, S. van, & Koppejan, J. (2008). *The Handbook of Biomass Combustion & Co-firing*. Earthscan. ISBN 978-1-84407-249-1

- Mani, T., Mahinpey, N., & Murugan, P. (2011). Reaction kinetics and mass transfer studies of biomass char gasification with CO₂. *Chemical Engineering Science*, 66(1), 36–41.
- Marques, M. R. (2013). *Gasificação de carbonizado com CO₂ em leito fluidizado*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon* (1^a ed.). Elsevier. ISBN 0-08-044463-6
- Matos, M. (1995). *Formação e redução de NO_x na combustão de coque em leito fluidizado*. Dissertação de Doutoramento. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.
- Matos, M., & Ferreira, V. (2010). Gas mass-flow meters: Principles and applications. *Flow Measurement and Instrumentation*, 21(2), 143–149.
- Matsui, I., Kunii, D., & T., F. (1987). Study of char gasification by carbon dioxide. 1. Kinetic study by thermogravimetric analysis. *Ind Eng Chem Res*, 26.
- Nanou, P., Gutiérrez Murillo, H. E., van Swaij, W. P. M., van Rossum, G., & Kersten, S. R. A. (2013). Intrinsic reactivity of biomass-derived char under steam gasification conditions-potential of wood ash as catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 217, 289–299.
- Neves, D. (2007). *Reacções heterogéneas de gasificação de carbonizados em leito fluidizado*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Niksa, S., Liu, G., & Hurt, R. (2003). Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures . Part II.devolatilization and char oxidation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, 425–477. doi:10.1016/j.pecs.2004.08.001
- Nilsson, S., Gómez-Barea, A., Fuentes-Cano, D., & Campoy, M. (2014). Gasification kinetics of char from olive tree pruning in fluidized bed. *Fuel*, 125, 192–199.
- Partridge, B. A., & Rowe, P. N. (1966). Chemical reaction in a bubbling gas-fluidised bed. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 44.

- Pereira, E. G., Silva, J. N. da, Oliveira, J. L. de, & Machado, C. S. (2012). Sustainable energy: A review of gasification technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 4753–4762.
- Pereira, S. (2012). *Gasificação de carbonizados em leito fluidizado*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.
- REN21. (2013). *Renewables 2013 Global Status Report*. Renewable Energy Policy Network. ISBN 9783981593402
- REN21. (2014). *Renewables 2014 Global Status Report*. ISBN 9783981593426
- Renganathan, T., Yadav, M. V., Pushpavanam, S., Voolapalli, R. K., & Cho, Y. S. (2012). CO₂ utilization for gasification of carbonaceous feedstocks: A thermodynamic analysis. *Chemical Engineering Science*, 83, 159–170.
- Richardson, Y., Blin, J., & Julbe, A. (2012). A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(6), 765–781.
- Rizkiana, J., Guan, G., Bambang, W., Hao, X., Li, X., Huang, W., & Abudula, A. (2014). Promoting effect of various biomass ashes on the steam gasification of low-rank coal. *Applied Energy*, 133, 282–288.
- Saddawi, A., Jones, J. M., & Williams, A. (2012). Influence of alkali metals on the kinetics of the thermal decomposition of biomass. *Fuel Processing Technology*, 104, 189–197.
- Skrifvars, B.-J., Backman, R., & Hupa, M. (1998). Characterization of the sintering tendency of ten biomass ashes in FBC conditions by a laboratory test and by phase equilibrium calculations. *Fuel Processing Technology*, 56(1-2), 55–67.
- Swaaij, W. P. M. (1995). *Chemical Reactors*. (R. C. & D. H. (Eds. . In J. F. Davidson, Ed.)/In J.F.Davidson, R. Clif & D.Harrisson (Eds.), *Fluidization London: Academic Press* (2^a ed.). Fluidization London: Academic Press Inc.
- Tarelho, L. (2001). *Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado*. Dissertação de Doutoramento. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.

- Tarelho, L. A. C., Neves, D. S. F., & Matos, M. A. A. (2011). Forest biomass waste combustion in a pilot-scale bubbling fluidised bed combustor. *Biomass and Bioenergy*, 35(4), 1511–1523.
- Toomey, R. D., & Johnstone, H. P. (1952). Gaseous fluidization of solid particles. *Chemical Engineering Progress*, 48, 220–226.
- Tremel, A., & Spliethoff, H. (2013). Gasification kinetics during entrained flow gasification – Part III: Modelling and optimisation of entrained flow gasifiers. *Fuel*, 107, 170–182.
- UE. (2013). *Comprender as políticas da União Europeia*. (D. G. da C. Comissão Europeia, Ed.). Luxemburgo: Serviço das Publicações da União Europeia. ISBN 978-92-79-24130-7
- Umemoto, S., Kajitani, S., & Hara, S. (2013). Modeling of coal char gasification in coexistence of CO₂ and H₂O considering sharing of active sites. *Fuel*, 103, 14–21.
- Van de steene, L., Tagutchou, J. P., Escudero Sanz, F. J., & Salvador, S. (2011). Gasification of woodchip particles: Experimental and numerical study of char–H₂O, char–CO₂, and char–O₂ reactions. *Chemical Engineering Science*, 66(20), 4499–4509.
- Wall, T. F., Liu, G., Wu, H., Roberts, D. G., Benfell, K. E., Gupta, S., ... Harris, D. J. (2002). The effects of pressure on coal reactions during pulverised coal combustion and gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, 28, 405–433.
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45(5), 651–671.
- Zuberbühler, U., Specht, M., & Bandi, A. (2005). *Gasification of biomass – an overview on available technologies*. Centre for Solar Energy and Hydrogen Research (ZSW).

ANEXO A – FICHEIROS DE SAÍDA DE DADOS

ANEXO A1 – EXEMPLO DE UM FICHEIRO M4DDMMD0.DAT

```

0          20      09-08-2014  14:02:17  INICIO
7          30      09-08-2014  14:02:24  CONTRA
0          927      C - Temperatura SET POINT
31 (C) Círculo de juncao Fria
100756 (Pa) Pressao atmosferica
0          10      09-08-2014  14:03:11  AMOSTR
Tania
Exp6_LMF
1          Leito Fluidizado labNOVO
2          5      05      12
2          Mat.Ferromagnesiano
298        150.49
N2/CO2
2          17      1      7      .95
3          2.6      1      4      .05
7          2          RS AMMS101VN
7          .95      N2
4          .05      CO2
2          1          OMRON D6F_02_CO2 move1
4          1          CO2
6.246      1670      1680
2          Sondas Termopares
1          0
6          2
1          2
5          2 3 6 9
1          Caudal total (l/min) Pressao (Pa) Temperatura (K)
2.684927 121760.5 304.1316
1          N. de sonda de amostragem 0 N. Termopar de amostragem
101543 (Pa) Pressao media na SONDA n. 1
2          Período de aquisicao (segundos) 1
HR(X) T (C) % CO2 ADC % CO SIGNAL CO2 %MIR g/mfn N2 UCC1 g/mfn CO2 UCC3
0          1          14:04:33      ON
1          31.0  0.142 -0.017 0.147 2.932 0.257
2          31.0  0.105 -0.017 -0.015 2.902 0.258
3          31.0  0.087 -0.017 -0.022 2.916 0.260
4          31.0  0.096 -0.017 -0.022 2.869 0.260
5          31.0  0.113 -0.017 -0.022 2.897 0.260
6          31.0  0.140 -0.017 0.347 2.841 0.246
7          31.0  0.129 -0.017 0.344 2.892 0.251
8          31.0  1.832 -0.017 0.352 2.896 0.254
9          31.0  4.491 -0.017 1.785 2.902 0.255
10         31.0  5.179 -0.017 1.801 2.918 0.255
11         31.0  5.321 -0.017 3.178 2.873 0.255
12         31.0  5.410 -0.017 3.186 2.892 0.255
13         31.0  5.453 -0.017 3.186 2.865 0.254
14         31.0  5.443 -0.017 3.175 2.899 0.256
15         31.0  5.290 -0.017 1.799 2.925 0.254
16         31.0  5.373 -0.017 4.587 2.884 0.256
17         31.0  5.473 -0.017 4.613 2.893 0.257
18         31.0  5.485 -0.017 4.600 2.854 0.249
19         31.0  5.487 -0.017 5.012 2.895 0.246
20         31.0  5.478 -0.017 4.998 2.914 0.241
21         31.0  5.465 -0.017 5.002 2.872 0.240
22         31.0  5.477 -0.017 5.334 2.885 0.240
23         31.0  5.475 -0.017 5.319 2.870 0.239
24         31.0  5.494 -0.017 5.557 2.886 0.240
25         31.0  5.518 -0.017 5.547 2.904 0.238
26         31.0  5.505 -0.017 5.665 2.843 0.238
27         31.0  5.475 -0.017 5.689 2.879 0.239
28         31.0  5.306 -0.017 5.679 2.896 0.238
29         31.0  5.222 -0.017 5.683 2.893 0.239
30         31.0  5.202 -0.017 5.684 2.893 0.239
31         31.0  5.181 -0.017 5.628 2.829 0.238
32         31.0  5.171 -0.017 5.653 2.890 0.239
33         31.2  5.152 -0.017 5.640 2.909 0.238
34         31.0  5.150 -0.017 5.586 2.850 0.240
35         31.0  5.163 -0.017 4.967 2.889 0.240
36         31.0  5.185 -0.017 5.549 2.900 0.240
37         31.0  5.212 -0.017 5.562 2.887 0.239
38         31.0  5.212 -0.017 5.561 2.883 0.241
39         31.0  5.207 -0.017 5.520 2.862 0.240
40         31.0  5.192 -0.017 5.493 2.887 0.241
41         31.0  5.179 -0.017 5.541 2.898 0.241
42         31.0  5.176 -0.017 5.543 2.837 0.240
43         31.0  5.176 -0.017 5.561 2.890 0.241
44         31.0  5.187 -0.017 5.545 2.913 0.240
45         31.0  5.198 -0.017 5.539 2.840 0.240
46         31.0  5.226 -0.017 5.528 2.883 0.241
47         31.0  5.245 -0.017 5.530 2.911 0.241
48         31.0  5.259 -0.017 5.556 2.890 0.241
49         31.0  5.252 -0.017 5.565 2.879 0.242
50         31.0  5.237 -0.017 5.570 2.881 0.241
51         31.0  5.222 -0.017 5.565 2.890 0.242
52         31.0  5.219 -0.017 5.577 2.889 0.241
53         31.0  5.210 -0.017 5.580 2.844 0.241
54         31.0  5.224 -0.017 5.580 2.893 0.242
55         31.0  5.237 -0.017 5.576 2.905 0.240
56         31.0  5.263 -0.017 5.569 2.839 0.241
57         31.0  5.295 -0.017 5.574 2.888 0.241
58         31.0  5.299 -0.017 5.566 2.914 0.240
59         31.0  5.307 -0.017 5.598 2.863 0.241
60         31.0  5.282 -0.017 5.589 2.878 0.241
0          2          14:05:32      OFF
1          Caudal total (l/min) Pressao (Pa) Temperatura (K)
2.682843 121571.6 304.1316
6          N. de sonda de amostragem 2 N. Termopar de amostragem
100799 (Pa) Pressao media na SONDA n. 6
2          Período de aquisicao (segundos) 6
HR(X) T (C) % CO2 ADC % CO SIGNAL CO2 %MIR g/mfn N2 UCC1 g/mfn CO2 UCC3
0          1          14:07:05      ON
1          969.5  0.118 -0.017 0.756 2.855 0.231
2          968.5  0.163 -0.017 0.160 2.856 0.231
3          968.2  0.195 -0.017 0.148 2.858 0.232
4          967.8  0.207 -0.017 0.307 2.860 0.231
5          967.6  0.187 -0.017 0.310 2.852 0.232
6          966.6  0.230 -0.017 0.307 2.848 0.232
7          966.0  3.001 -0.017 1.135 2.861 0.232
8          966.0  4.586 -0.017 1.126 2.858 0.233
9          966.0  3.080 0.526 1.546 2.854 0.231
10         966.2  3.321 2.166 1.537 2.858 0.232
11         965.8  2.600 3.349 1.538 2.852 0.232
12         965.5  2.496 3.902 1.833 2.852 0.232
13         965.3  2.442 4.119 1.832 2.859 0.233
14         965.3  2.428 4.202 2.023 2.851 0.232
15         965.4  2.403 4.237 1.999 2.852 0.233
16         964.7  2.391 4.250 2.011 2.856 0.232
17         964.4  2.374 4.262 2.187 2.858 0.232
18         964.2  2.358 4.275 2.207 2.853 0.232
19         964.9  2.354 4.294 2.338 2.852 0.232
20         965.3  2.351 4.307 2.325 2.850 0.232
21         965.4  2.371 4.305 2.322 2.860 0.232
22         964.3  2.404 4.300 2.427 2.852 0.232
23         964.1  2.419 4.308 2.454 2.853 0.233
24         964.5  2.436 4.296 2.439 2.854 0.232
25         964.5  2.444 4.286 2.540 2.854 0.232
26         964.8  2.442 4.276 2.521 2.863 0.233
27         964.0  2.428 4.280 2.530 2.859 0.232
28         963.5  2.409 4.280 2.549 2.864 0.233
29         963.4  2.410 4.272 2.584 2.863 0.233
30         963.7  2.434 4.255 2.656 2.857 0.233
31         964.2  2.427 4.257 2.637 2.857 0.233
32         963.6  2.430 4.271 2.690 2.859 0.233
33         963.1  2.449 4.290 2.707 2.857 0.234
34         962.7  2.462 4.297 2.703 2.850 0.232
35         963.0  2.463 4.299 2.733 2.857 0.233
36         963.3  2.467 4.301 2.714 2.859 0.233

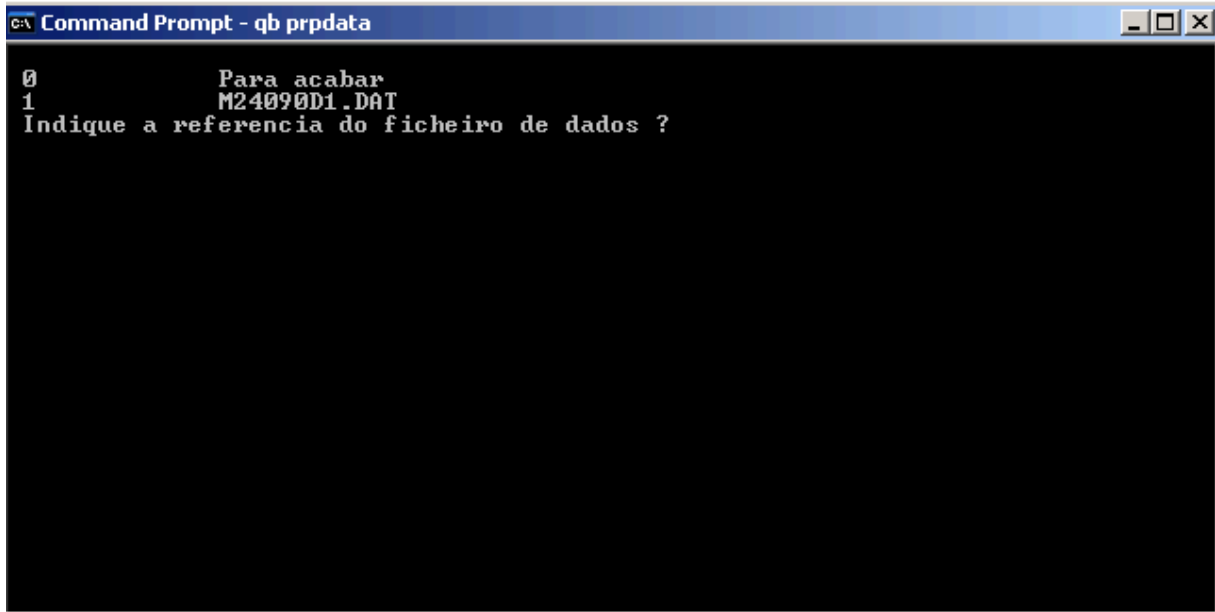
```

```

0 20 09-08-2014 14:02:17 INICIO
7 Numero de SET VALUES
0 10 09-08-2014 14:02:24 CONTRA
2 927 C = Temperatura SET POINT
31 (C) Círculo de Juncao Fria
100756 (Pa) Pressao atmosferica
0 10 09-08-2014 14:03:11 AMOSTR
Tanla
Exp6_LMF
1 Leito Fluidizado TabNOVO
2 5 .05 12
3 Mat.Ferrromagnesiano
298 150.49
N2/CO2
1 17 1 7 .95
2 2.6 1 4 .05
3 2 RS AM5101VN
4 .95 N2
5 .05 CO2
6 1 OMBROM D6F_02_CO2 move1
7 4 CO2
8 M4
6.246 1670 1680
2 Sondas Termopares
6 0
1 2
2 3 6 9 10
GRUPOS Analisadores
Caudal total (l/min) Pressao (Pa) Temperatura (K)
2.684927 121760.5 304.1316
1 N. de sonda de amostragem 0 N. Termopar de amostragem
101543 (Pa) Pressao media na SONDA n. 1
2 Período de aquisicao (segundos)
HR(X) T (C) % CO2 ADC % CO SIGNAL CO2 %MIR g/min N2 UCCI g/min CO2 UCC3
0 1 14:04:33 ON
1 31.0 0.142 -0.017 -0.022 2.932 0.257
2 31.0 0.105 -0.017 -0.015 2.902 0.258
3 31.0 0.087 -0.017 -0.022 2.916 0.260
4 31.0 0.096 -0.017 -0.022 2.869 0.260
5 31.0 0.113 -0.017 -0.022 2.897 0.260
6 31.0 0.140 -0.017 0.347 2.841 0.246
7 31.0 0.129 -0.017 0.344 2.892 0.251
8 31.0 1.832 -0.017 0.352 2.896 0.254
9 31.0 4.491 -0.017 1.785 2.902 0.255
10 31.0 5.178 -0.017 1.802 2.918 0.255
11 31.0 5.331 -0.017 3.178 2.873 0.255
12 31.0 5.410 -0.017 3.186 2.892 0.255
13 31.0 5.433 -0.017 3.186 2.865 0.254
14 31.0 5.443 -0.017 3.175 2.899 0.256
15 31.0 5.290 -0.017 3.179 2.925 0.254
16 31.0 5.373 -0.017 4.587 2.884 0.256
17 31.0 5.473 -0.017 4.613 2.893 0.257
18 31.0 5.485 -0.017 4.600 2.854 0.249
19 31.0 5.487 -0.017 5.012 2.895 0.246
20 31.0 5.478 -0.017 4.998 2.914 0.241
21 31.0 5.465 -0.017 5.002 2.852 0.240
22 31.0 5.477 -0.017 5.334 2.885 0.240
23 31.0 5.475 -0.017 5.319 2.870 0.239
24 31.0 5.494 -0.017 5.577 2.866 0.240
25 31.0 5.518 -0.017 5.547 2.904 0.238
26 31.0 5.505 -0.017 5.665 2.843 0.238
27 31.0 5.475 -0.017 5.689 2.879 0.239
28 31.0 5.306 -0.017 5.679 2.896 0.238
29 31.0 5.222 -0.017 5.683 2.893 0.239
30 31.0 5.202 -0.017 5.684 2.893 0.239
31 31.0 5.181 -0.017 5.628 2.829 0.238
32 31.0 5.171 -0.017 5.653 2.890 0.239
33 31.2 5.152 -0.017 5.640 2.909 0.238
34 31.0 5.150 -0.017 5.586 2.850 0.240
35 31.0 5.165 -0.017 5.567 2.881 0.240
36 31.0 5.185 -0.017 5.549 2.900 0.240
37 31.0 5.212 -0.017 5.562 2.887 0.239
38 31.0 5.212 -0.017 5.561 2.883 0.241
39 31.0 5.207 -0.017 5.520 2.862 0.240
40 31.0 5.192 -0.017 5.493 2.887 0.241
41 31.0 5.179 -0.017 5.541 2.898 0.241
42 31.0 5.176 -0.017 5.543 2.837 0.240
43 31.0 5.176 -0.017 5.561 2.890 0.241
44 31.0 5.187 -0.017 5.545 2.913 0.240
45 31.0 5.198 -0.017 5.539 2.842 0.240
46 31.0 5.226 -0.017 5.528 2.883 0.241
47 31.0 5.245 -0.017 5.530 2.911 0.241
48 31.0 5.259 -0.017 5.556 2.882 0.241
49 31.0 5.252 -0.017 5.565 2.879 0.242
50 31.0 5.237 -0.017 5.570 2.881 0.241
51 31.0 5.222 -0.017 5.565 2.890 0.242
52 31.0 5.219 -0.017 5.577 2.889 0.241
53 31.0 5.210 -0.017 5.580 2.844 0.241
54 31.0 5.224 -0.017 5.580 2.893 0.242
55 31.0 5.237 -0.017 5.576 2.905 0.240
56 31.0 5.263 -0.017 5.569 2.839 0.241
57 31.0 5.295 -0.017 5.574 2.888 0.241
58 31.0 5.299 -0.017 5.566 2.914 0.240
59 31.0 5.307 -0.017 5.598 2.863 0.241
60 31.0 5.282 -0.017 5.589 2.878 0.241
0 2 14:06:32 OFF
Caudal total (l/min) Pressao (Pa) Temperatura (K)
2.682843 121571.6 304.1316
6 N. de sonda de amostragem 2 N. Termopar de amostragem
100799 (Pa) Pressao media na SONDA n. 6
2 Período de aquisicao (segundos)
HR(X) T (C) % CO2 ADC % CO SIGNAL CO2 %MIR g/min N2 UCCI g/min CO2 UCC3
0 1 14:07:05 ON
1 969.5 0.118 -0.017 0.756 2.855 0.231
2 968.5 0.163 -0.017 0.160 2.856 0.231
3 968.2 0.195 -0.017 0.148 2.858 0.232
4 967.8 0.207 -0.017 0.307 2.860 0.231
5 967.6 0.187 -0.017 0.310 2.852 0.232
6 966.6 0.230 -0.017 0.307 2.848 0.232
7 966.0 3.001 -0.017 1.135 2.861 0.232
8 966.0 4.586 -0.017 1.126 2.858 0.233
9 966.0 5.080 0.526 1.546 2.854 0.231
10 966.2 3.321 2.166 1.537 2.858 0.232
11 965.8 2.600 3.349 1.538 2.852 0.232
12 965.5 2.496 3.902 1.833 2.852 0.232
13 965.3 2.442 4.119 1.812 2.859 0.233
14 965.3 2.428 4.202 2.023 2.851 0.233
15 965.4 2.403 4.237 1.999 2.852 0.233
16 964.7 2.391 4.250 2.011 2.856 0.232
17 964.4 2.374 4.262 2.187 2.858 0.232
18 964.2 2.358 4.275 2.207 2.853 0.232
19 964.9 2.354 4.294 2.338 2.852 0.232
20 965.3 2.351 4.307 2.325 2.850 0.232
21 965.4 2.371 4.305 2.322 2.860 0.232
22 964.3 2.404 4.300 4.227 2.852 0.232
23 964.1 2.419 4.308 2.454 2.853 0.233
24 964.5 2.436 4.296 2.439 2.854 0.232
25 964.5 2.444 4.286 2.540 2.854 0.232
26 964.8 2.442 4.276 2.521 2.863 0.233
27 964.0 2.428 4.280 2.530 2.859 0.232
28 963.5 2.409 4.280 2.549 2.864 0.233
29 963.4 2.410 4.272 2.584 2.863 0.233
30 963.7 2.414 4.255 2.656 2.857 0.233
31 964.2 2.427 4.257 2.637 2.857 0.233
32 963.6 2.430 4.271 2.690 2.859 0.231
33 963.1 2.449 4.290 2.707 2.857 0.234
34 962.7 2.462 4.297 2.703 2.850 0.232
35 963.0 2.463 4.299 2.733 2.857 0.233
36 963.3 2.467 4.301 2.714 2.859 0.233

```

ANEXO A2 – PROGRAMA PRPDATA: DETERMINAÇÃO DE ERROS

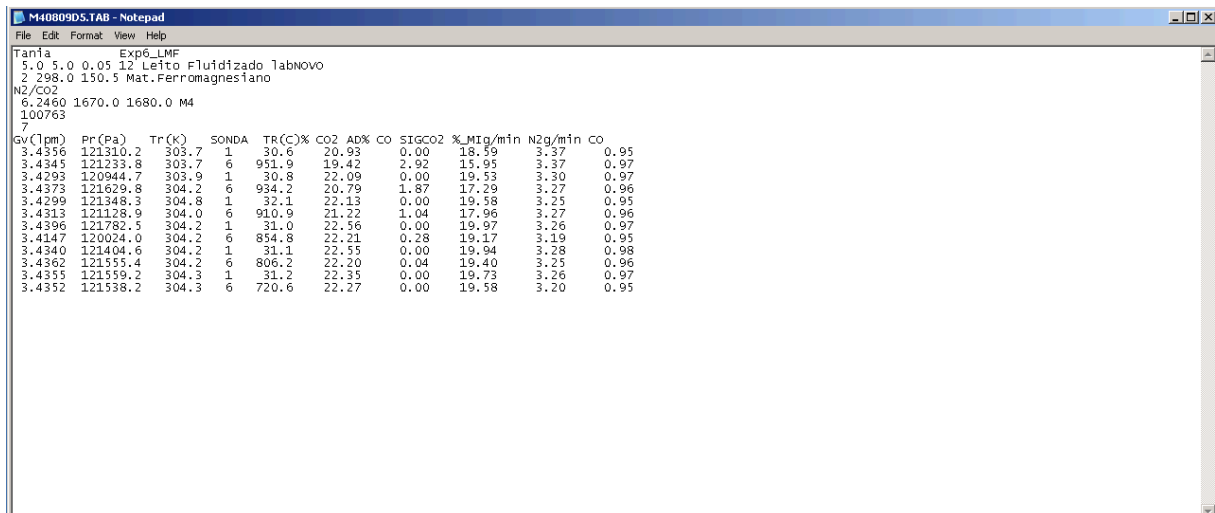


```

C:\> Command Prompt - qb prpdata

0      Para acabar
1      M24090D1.DAT
Indique a referencia do ficheiro de dados ?
  
```

ANEXO A3 – EXEMPLO DE UM FICHEIRO M4DDMMD0.TAB



```

M40809D5.TAB - Notepad
File Edit Format View Help
Tania
Exp6_LMF
5.0 5.0 0.05 12 Leito Fluidizado labNOVO
2 298.0 150.5 Mat.Ferromagnestano
N2/CO2
6.2460 1670.0 1680.0 M4
100763
7
Gv(lpm) Pr(Pa) Tr(K) Sonda TR(C)% CO2 AD% CO SIGCO2 %Mig/min N2g/min CO
3.4356 121310.2 303.7 1 30.6 20.93 0.00 18.59 3.37 0.95
3.4345 121233.8 303.7 6 951.9 19.42 2.92 15.95 3.37 0.97
3.4293 120944.7 303.9 1 30.8 22.09 0.00 19.53 3.30 0.97
3.4373 121629.8 304.2 6 934.2 20.79 1.87 17.29 3.27 0.96
3.4299 121348.3 304.8 1 32.1 22.13 0.00 19.58 3.25 0.95
3.4313 121128.9 304.0 6 910.9 21.22 1.04 17.96 3.27 0.96
3.4396 121782.5 304.2 1 31.0 22.56 0.00 19.97 3.26 0.97
3.4147 120024.0 304.2 6 854.8 22.21 0.28 19.17 3.19 0.95
3.4340 121404.6 304.2 1 31.1 22.55 0.00 19.94 3.28 0.98
3.4362 121555.4 304.2 6 806.2 22.20 0.04 19.40 3.25 0.96
3.4355 121559.2 304.3 1 31.2 22.35 0.00 19.73 3.26 0.97
3.4352 121538.2 304.3 6 720.6 22.27 0.00 19.58 3.20 0.95
  
```

ANEXO A4 – PROGRAMA GRAF.EXE

```

c:\ Command Prompt
0      Para acabar
1      M24090D1.DAT
Indique a referencia do ficheiro de dados ? 0
C:\ta\TRATA 15:32>cd..
C:\ta 15:32>cd cinetica
C:\ta\Cinetica 15:32>cd 1
C:\ta\Cinetica\1 15:32>graf
M40409D4.TAB
      8XZ8.DAT BZ8.DAT
101081.  6.2398 1670.0 1680.0 5.0  .25  .80
14.3400000  18.7300000
15.9100000  18.0400000
16.6900000  17.8700000
17.3300000  17.6200000
17.4200000  17.6900000
17.5900000  17.6900000
Stop - Program terminated.

```

ANEXO A5 – PROGRAMA T12.EXE

```

c:\ Command Prompt - t12t
Indique o modelo de escoamento
Modelo CSTR [ 1 ]
Modelo PFR [ 2 ]
Modelo CSTR-PFR de Grace [ 3 ]
Modelo CSTR-PFR de Orcutt [ 4 ]
Modelo PFR-PFR de Orcutt [ 5 ] 4

Indique o modelo de EPSB
Modelo Davidson & Harrison [ 1 ]
Modelo Werter, van den Aarsen [ 2 ]
Valores observados de H [ 3 ]
Valores dados EPSB, BETA [ 4 ] 1

Indique a correcao ao caudal (CO2x)
[ 20% ] 1.07
[ 10% ] 1.04
[ 5% ] 1.02 1.07

Indique a natureza do problema
[ 1 ] - Nao faz optimizacao da area interna
[ 2 ] - Faz optimizacao da area interna
[ 3 ] - Faz optimizacao da area interna BAIXA
[ 4 ] - Faz optimizacao da area interna ALTA 1

Indique a base de calculo da constante de velocidade
[ 1 ] - Massa de particulas
[ 2 ] - Area externa
[ 3 ] - Area total 1

Indique o VALOR MEDIO do raio dos POROS (micron) 10

Os resultados principais estao no ficheiro CINO.RES
Os resultados para SuperCalc3 estao em REN.DAT
Os resultados para GRAPHER estao em HZn.DAT

RBFCO,RBE 1.541457E-006 4.879845E-005
fin 1
RBFCO,RBE 1.603653E-006 5.078475E-005
fin 1
RBFCO,RBE 1.113975E-006 3.080962E-005
fin 1
RBFCO,RBE 7.584898E-007 2.066371E-005
fin 1
RBFCO,RBE 4.053866E-007 1.009540E-005
fin 1
RBFCO,RBE 7.454130E-008 1.952010E-006
fin 1
CIARIN 0
Stop - Program terminated.

C:\ta\Cinetica\2 15:34>_

```

ANEXO A6 – EXEMPLO DE UM FICHEIRO CINO.RES

```

CINO.RES - Notepad
File Edit Format View Help
Operador/reaccão Tânia Exp6_LMF
Modelo de reactor Modelo CSTP-PFR de Orcutt
Modelo de bolha de Modelo Davidson & Harrison
Sólido reactivo CARVAO VEGATAL #5
Leito de partículas QUARTZO
Dimensão do reactor LABORATORIAL

Diametro medio em area e massa do coque (cm) .1670- .1680

T k eta Re sh Beta X epsb u Resistencias (REGIOES)
C cm3/s.gr - - - - - cm/s I II III IV
952. .529E+01 .99 .74 .93 .46 7.89 .13 8.4 .509E+01 .370E-01 .848E+00 .597E+01
CO,CH,COOU,RAG,RAE,CAE,CAS,RBFCO,RBE,CBE,CBS, .184E-05, .158E-05, .289E-06, .308E-06, .823E-05, .184E-05, .183E-05, .342E-06, .913E-05, .289E-06,
.302E-06,
934. .393E+01 .99 .73 .93 .43 8.47 .12 8.0 .676E+01 .373E-01 .880E+00 .767E+01
CO,CH,COOU,RAG,RAE,CAE,CAS,RBFCO,RBE,CBE,CBS, .196E-05, .174E-05, .188E-06, .236E-06, .674E-05, .196E-05, .195E-05, .212E-06, .560E-05, .188E-06,
.196E-06,
911. .267E+01 1.00 .73 .94 .41 8.74 .12 7.8 .985E+01 .380E-01 .892E+00 .108E+02
CO,CH,COOU,RAG,RAE,CAE,CAS,RBFCO,RBE,CBE,CBS, .200E-05, .184E-05, .106E-06, .186E-06, .488E-05, .200E-05, .199E-05, .118E-06, .311E-05, .106E-06,
.111E-06,
855. .114E+01 1.00 .74 .95 .3410.03 .10 7.3 .225E+02 .397E-01 .941E+00 .235E+02
CO,CH,COOU,RAG,RAE,CAE,CAS,RBFCO,RBE,CBE,CBS, .215E-05, .206E-05, .301E-07, .913E-07, .234E-05, .214E-05, .214E-05, .318E-07, .815E-06, .301E-07,
.314E-07,
806. .742E+00 1.00 .77 .97 .3110.72 .09 7.1 .343E+02 .416E-01 .956E+00 .353E+02
CO,CH,COOU,RAG,RAE,CAE,CAS,RBFCO,RBE,CBE,CBS, .224E-05, .218E-05, .449E-08, .635E-07, .161E-05, .223E-05, .223E-05, .467E-08, .119E-06, .449E-08,
.469E-08,
721. .185E+00 1.00 .801.00 .2014.78 .06 6.4 .133E+03 .447E-01 .102E+01 .134E+03
CO,CH,COOU,RAG,RAE,CAE,CAS,RBFCO,RBE,CBE,CBS, .241E-05, .239E-05, .000E+00, .179E-07, .441E-06, .224E-05, .224E-05, .000E+00, .000E+00, .000E+00,
.000E+00,

```


ANEXO B – RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA

ANEXO B1 – RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM 5% DE CO₂, PARA O LEITO DE AREIA

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	999	1,35E+00	4,83E-02	8,33E-01	2,24E+00
	2	977	1,29E+00	4,48E-02	9,00E-01	2,23E+00
905	1	971	2,20E+00	4,94E-02	8,46E-01	3,10E+00
	2	958	1,79E+00	4,57E-02	8,97E-01	2,74E+00
880	1	945	3,33E+00	5,05E-02	8,58E-01	4,24E+00
	2	930	2,69E+00	4,66E-02	9,24E-01	3,66E+00
820	1	884	9,49E+00	5,31E-02	8,94E-01	1,04E+01
	2	871	7,91E+00	4,90E-02	9,59E-01	8,92E+00
780	1	835	3,90E+01	5,54E-02	9,25E-01	3,99E+01
	2	817	2,32E+01	5,14E-02	9,91E-01	2,43E+01
680	1	732	1,15E+02	6,08E-02	9,79E-01	1,17E+02
	2	725	6,16E+01	5,57E-02	1,05E+00	6,27E+01

ANEXO B2 – RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM 10% CO₂, PARA O LEITO DE AREIA

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	995	2,33E+00	4,70E-02	9,26E-01	3,30E+00
	2	969	1,95E+00	4,44E-02	9,53E-01	2,95E+00
905	1	970	3,22E+00	4,79E-02	9,44E-01	4,21E+00
	2	949	2,81E+00	4,51E-02	9,68E-01	3,82E+00
880	1	944	5,10E+00	4,90E-02	9,52E-01	6,10E+00
	2	926	4,05E+00	4,60E-02	9,75E-01	5,07E+00
820	1	882	1,88E+01	5,14E-02	1,01E+00	1,98E+01
	2	866	1,11E+01	4,84E-02	1,01E+00	1,22E+01
780	1	833	3,63E+01	5,39E-02	1,02E+00	3,74E+01
	2	815	2,89E+01	5,07E-02	1,04E+00	3,00E+01
680	1	731	3,04E+01	5,89E-02	1,08E+00	3,16E+01
	2	722	7,41E+01	5,50E-02	1,10E+00	7,53E+01

ANEXO B3 – RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM 20% CO₂, PARA O LEITO DE AREIA

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	995	3,24E+00	4,05E-02	8,26E-01	4,10E+00
	2	979	2,86E+00	4,64E-02	7,93E-01	3,70E+00
905	1	970	5,01E+00	4,13E-02	8,38E-01	5,88E+00
	2	958	4,20E+00	4,72E-02	8,04E-01	5,05E+00
880	1	943	7,65E+00	4,23E-02	8,49E-01	8,54E+00
	2	932	6,79E+00	4,83E-02	8,16E-01	7,66E+00
820	1	883	2,35E+01	4,45E-02	8,83E-01	2,44E+01
	2	874	2,35E+01	5,08E-02	8,40E-01	2,43E+01
780	1	835	8,15E+01	4,64E-02	9,07E-01	8,25E+01
	2	818	9,10E+01	5,33E-02	8,69E-01	9,19E+01
680	1	733	2,41E+02	5,08E-02	9,69E-01	2,42E+02
	2	725	1,76E+03	5,79E-02	9,22E-01	1,76E+03

ANEXO B4 – RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM 5% CO₂, PARA O LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	994	4,68E-01	3,54E-02	8,94E-01	1,40E+00
	2	965	1,22E+00	3,62E-02	8,75E-01	2,13E+00
	3	962	8,53E-01	3,63E-02	8,74E-01	1,76E+00
905	1	977	7,80E-01	3,60E-02	8,95E-01	1,71E+00
	2	948	1,60E+00	3,68E-02	8,78E-01	2,51E+00
	3	940	1,31E+00	3,71E-02	8,73E-01	2,22E+00
880	1	955	1,26E+00	3,67E-02	9,09E-01	2,21E+00
	2	924	2,29E+00	3,76E-02	8,86E-01	3,21E+00
	3	919	1,98E+00	3,79E-02	8,75E-01	2,89E+00
820	1	897	4,26E+00	3,85E-02	9,40E-01	5,23E+00
	2	868	6,03E+00	3,96E-02	9,11E-01	6,98E+00
	3	866	4,84E+00	3,97E-02	9,03E-01	5,78E+00
780	1	855	1,01E+01	3,99E-02	9,63E-01	1,11E+01
	2	822	9,96E+00	4,11E-02	9,41E-01	1,09E+01
	3	820	7,56E+00	4,12E-02	9,34E-01	8,53E+00
680	1	772	1,31E+02	4,30E-02	1,01E+00	1,32E+02
	2	743	8,10E+01	4,42E-02	9,80E-01	8,21E+01
	3	735	2,85E+01	4,45E-02	9,79E-01	2,95E+01

ANEXO B5 – RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM 10% CO₂, PARA O LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	998	9,34E-01	3,53E-02	8,93E-01	1,86E+00
	2	958	3,38E+01	3,51E-02	1,00E+00	3,48E+01
	3	955	1,48E+00	3,57E-02	9,46E-01	2,46E+00
905	1	975	1,58E+00	3,60E-02	8,94E-01	2,51E+00
	2	945	1,33E+02	3,62E-02	9,45E-01	1,34E+02
	3	940	2,18E+00	3,64E-02	9,32E-01	3,15E+00
880	1	953	2,61E+00	3,67E-02	9,08E-01	3,55E+00
	2	922	3,79E+00	3,64E-02	1,01E+00	4,84E+00
	3	915	3,51E+00	3,70E-02	9,60E-01	4,50E+00
820	1	899	7,34E+00	3,84E-02	9,34E-01	8,31E+00
	2	871	7,42E+00	3,79E-02	1,05E+00	8,51E+00
	3	868	7,99E+00	3,88E-02	9,71E-01	9,00E+00
780	1	853	1,96E+01	4,00E-02	9,63E-01	2,06E+01
	2	830	1,47E+01	3,93E-02	1,08E+00	1,58E+01
	3	821	1,24E+01	4,02E-02	1,02E+00	1,35E+01
680	1	766	7,59E+01	4,31E-02	1,02E+00	7,69E+01
	2	747	2,89E+01	4,21E-02	1,13E+00	3,00E+01
	3	724	4,45E+01	4,38E-02	1,07E+00	4,57E+01

ANEXO B6 – RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM 20% CO₂, PARA O LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	995	1,91E+00	3,67E-02	7,87E-01	2,73E+00
	2	971	2,53E+00	3,73E-02	7,86E-01	3,35E+00
	3	952	5,09E+00	3,70E-02	8,48E-01	5,97E+00
905	1	973	3,34E+00	3,76E-02	7,82E-01	4,16E+00
	2	950	6,07E+00	3,76E-02	8,18E-01	6,93E+00
	3	934	6,76E+00	3,73E-02	8,80E-01	7,67E+00
880	1	949	5,79E+00	3,84E-02	7,93E-01	6,62E+00
	2	926	1,16E+01	3,85E-02	8,20E-01	1,24E+01
	3	911	9,85E+00	3,80E-02	8,92E-01	1,08E+01
820	1	893	1,86E+01	4,02E-02	8,22E-01	1,94E+01
	2	867	5,13E+01	4,04E-02	8,59E-01	5,22E+01
	3	855	2,25E+01	3,97E-02	9,41E-01	2,35E+01
780	1	846	8,30E+00	5,99E+01	4,18E-02	8,47E-01
	2	822	5,79E+01	4,18E-02	8,98E-01	5,88E+01
	3	806	3,43E+01	4,16E-02	9,56E-01	3,53E+01
680	1	736	7,50E+00	1,77E+03	4,61E-02	9,10E-01
	2	729	1,65E+02	4,56E-02	9,38E-01	1,66E+02
	3	721	1,33E+02	4,47E-02	1,02E+00	1,34E+02

ANEXO B7 – RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM 5% CO₂, PARA O LEITO DE CINZAS DO SOBREAQUECEDOR

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	985	2,99E-01	3,62E-02	8,78E-01	1,21E+00
	2	979	2,10E-01	3,55E-02	9,29E-01	1,17E+00
905	1	969	4,56E-01	3,67E-02	8,91E-01	1,38E+00
	2	962	3,15E-01	3,61E-02	9,34E-01	1,28E+00
880	1	945	6,41E-01	3,72E-02	9,24E-01	1,60E+00
	2	938	5,03E-01	3,69E-02	9,47E-01	1,49E+00
820	1	889	1,81E+00	3,91E-02	9,46E-01	2,80E+00
	2	887	1,35E+00	3,86E-02	9,63E-01	2,35E+00
780	1	843	3,42E+00	4,07E-02	9,69E-01	4,43E+00
	2	841	2,51E+00	4,02E-02	9,93E-01	3,54E+00
680	1	754	1,64E+01	4,40E-02	1,03E+00	1,75E+01
	2	756	7,46E+00	4,33E-02	1,05E+00	8,55E+00

ANEXO B8 – RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM 10% CO₂, PARA O LEITO DE CINZAS DO SOBREAQUECEDOR

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	983	5,40E-01	3,55E-02	9,43E-01	1,52E+00
	2	972	1,65E-01	4,17E-02	5,89E-01	7,96E-01
905	1	965	7,07E-01	3,60E-02	9,57E-01	1,70E+00
	2	961	2,79E-01	4,05E-02	6,55E-01	9,75E-01
880	1	941	1,02E+00	3,68E-02	9,65E-01	2,02E+00
	2	940	5,92E-01	3,71E-02	9,18E-01	1,55E+00
820	1	886	2,21E+00	3,86E-02	9,94E-01	3,24E+00
	2	887	1,64E+00	3,89E-02	9,47E-01	2,63E+00
780	1	842	3,57E+00	4,02E-02	1,02E+00	4,62E+00
	2	838	3,11E+00	4,06E-02	9,70E-01	4,13E+00
680	1	741	1,03E+01	4,38E-02	1,09E+00	1,15E+01
	2	760	7,53E+00	4,35E-02	1,02E+00	8,60E+00

ANEXO B9 – RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM 20% CO₂, PARA O LEITO DE CINZAS DO SOBREAQUECEDOR

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	987	9,78E-01	3,65E-02	8,52E-01	1,87E+00
	2	967	3,32E-01	4,21E-02	5,82E-01	9,56E-01
905	1	966	1,24E+00	3,65E-02	9,16E-01	2,19E+00
	2	958	4,63E-01	4,23E-02	5,86E-01	1,09E+00
880	1	940	1,60E+00	3,75E-02	9,09E-01	2,54E+00
	2	937	6,37E-01	4,08E-02	6,87E-01	1,37E+00
820	1	885	4,27E+00	3,95E-02	9,24E-01	5,23E+00
	2	889	2,18E+00	3,87E-02	9,50E-01	3,17E+00
780	1	839	5,98E+00	4,11E-02	9,54E-01	6,97E+00
	2	842	3,59E+00	4,10E-02	9,30E-01	4,56E+00
680	1	750	1,69E+01	4,44E-02	1,01E+00	1,80E+01
	2	760	1,06E+01	4,42E-02	9,67E-01	1,16E+01

ANEXO B10 – RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM 5% CO₂, PARA O LEITO DE CINZAS DE FUNDO

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	980	3,48E-01	3,61E-02	9,02E-01	1,29E+00
	2	973	2,86E-01	3,65E-02	8,95E-01	1,22E+00
905	1	965	4,54E-01	3,68E-02	8,88E-01	1,38E+00
	2	957	4,23E-01	3,69E-02	9,09E-01	1,37E+00
880	1	941	6,40E-01	3,68E-02	9,65E-01	1,64E+00
	2	936	6,38E-01	3,77E-02	9,12E-01	1,59E+00
820	1	886	1,58E+00	3,84E-02	1,02E+00	2,63E+00
	2	884	1,53E+00	3,95E-02	9,33E-01	2,50E+00
780	1	842	2,58E+00	4,01E-02	1,02E+00	3,64E+00
	2	839	2,47E+00	4,10E-02	9,66E-01	3,48E+00
680	1	753	4,25E+00	4,33E-02	1,09E+00	5,38E+00
	2	749	4,67E+00	4,44E-02	1,02E+00	5,74E+00

ANEXO B11 – RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM 10% CO₂, PARA O LEITO DE CINZAS DE FUNDO

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	979	4,96E-01	3,57E-02	9,39E-01	1,47E+00
	2	974	2,22E-01	4,16E-02	6,02E-01	8,66E-01
905	1	961	6,85E-01	3,58E-02	9,91E-01	1,71E+00
	2	957	5,18E-01	3,63E-02	9,67E-01	1,52E+00
880	1	938	1,04E+00	3,65E-02	1,01E+00	2,09E+00
	2	935	7,85E-01	3,71E-02	9,76E-01	1,80E+00
820	1	884	2,29E+00	3,82E-02	1,04E+00	3,37E+00
	2	883	1,89E+00	3,87E-02	1,01E+00	2,93E+00
780	1	838	3,41E+00	3,97E-02	1,07E+00	4,52E+00
	2	838	3,39E+00	4,04E-02	1,03E+00	4,45E+00
680	1	753	3,45E+00	4,27E-02	1,13E+00	4,63E+00
	2	747	4,67E+00	4,35E-02	1,10E+00	5,82E+00

ANEXO B12 – RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM 20% CO₂, PARA O LEITO DE CINZAS DE FUNDO

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	Resistências			
			I	II	III	IV
930	1	986	1,20E+00	3,64E-02	8,58E-01	2,09E+00
	2	970	3,49E-01	4,26E-02	5,76E-01	9,67E-01
905	1	964	1,61E+00	3,70E-02	8,80E-01	2,53E+00
	2	954	5,03E-01	4,34E-02	5,74E-01	1,12E+00
880	1	940	2,01E+00	3,79E-02	8,81E-01	2,93E+00
	2	931	9,84E-01	3,89E-02	8,43E-01	1,87E+00
820	1	886	3,76E+00	3,96E-02	9,15E-01	4,72E+00
	2	879	2,14E+00	4,06E-02	8,72E-01	3,06E+00
780	1	840	4,90E+00	4,11E-02	9,48E-01	5,89E+00
	2	835	3,18E+00	4,21E-02	8,98E-01	4,13E+00
680	1	756	4,68E+00	4,45E-02	9,83E-01	5,70E+00
	2	751	4,74E+00	4,54E-02	9,46E-01	5,73E+00

ANEXO C – CONSTANTES CINÉTICAS DE PRIMEIRA ORDEM

ANEXO C1 – CONSTANTES CINÉTICAS DE PRIMEIRA ORDEM (K_1) PARA O LEITO DE AREIA

$T_{\text{referência}} [^{\circ}\text{C}]$	Ensaio	5% CO_2		10% CO_2		20% CO_2	
		$T_{\text{reator}} [^{\circ}\text{C}]$	$k_1 [\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}]$	$T_{\text{reator}} [^{\circ}\text{C}]$	$k_1 [\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}]$	$T_{\text{reator}} [^{\circ}\text{C}]$	$k_1 [\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}]$
930	1	999	2,76E+01	995	1,55E+01	995	9,53E+00
	2	977	2,60E+01	969	1,68E+01	979	1,21E+01
905	1	971	1,67E+01	970	1,11E+01	970	6,13E+00
	2	958	1,86E+01	949	1,16E+01	958	8,15E+00
880	1	945	1,10E+01	944	6,95E+00	943	3,98E+00
	2	930	1,22E+01	926	7,97E+00	932	5,01E+00
820	1	884	3,77E+00	882	1,84E+00	883	1,27E+00
	2	871	4,08E+00	866	2,84E+00	874	1,43E+00
780	1	835	9,00E-01	833	9,37E-01	835	3,60E-01
	2	817	1,36E+00	815	1,08E+00	818	3,61E-01
680	1	732	2,94E-01	731	1,08E+00	733	1,18E-01
	2	725	4,97E-01	722	4,06E-01	725	1,81E-02

ANEXO C2 – CONSTANTES CINÉTICAS DE PRIMEIRA ORDEM (K_1) PARA O LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO

$T_{\text{referência}} [^{\circ}\text{C}]$	Ensaio	5% CO_2		10% CO_2		20% CO_2	
		$T_{\text{reator}} [^{\circ}\text{C}]$	$k_1 [\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}]$	$T_{\text{reator}} [^{\circ}\text{C}]$	$k_1 [\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}]$	$T_{\text{reator}} [^{\circ}\text{C}]$	$k_1 [\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}]$
930	1	994	5,88E+01	998	2,89E+01	995	1,46E+01
	2	965	2,20E+01	958	7,55E-01	971	1,09E+01
	3	962	3,17E+01	955	1,77E+01	952	5,29E+00
905	1	977	3,47E+01	975	1,69E+01	973	8,30E+00
	2	948	1,67E+01	945	1,95E-01	950	4,48E+00
	3	940	2,04E+01	940	1,20E+01	934	3,93E+00
880	1	955	2,11E+01	953	1,01E+01	949	4,76E+00
	2	924	1,16E+01	922	6,75E+00	926	2,34E+00
	3	919	1,34E+01	915	7,40E+00	911	2,67E+00
820	1	897	6,14E+00	899	3,55E+00	893	1,46E+00
	2	868	4,34E+00	871	3,38E+00	867	5,16E-01
	3	866	5,42E+00	868	3,20E+00	855	1,14E+00
780	1	855	2,54E+00	853	1,31E+00	846	4,44E-01
	2	822	2,58E+00	830	1,68E+00	822	4,49E-01
	3	820	3,41E+00	821	2,02E+00	806	7,42E-01
680	1	772	1,90E-01	766	3,29E-01	736	1,45E-02
	2	743	3,09E-01	747	8,30E-01	729	1,54E-01
	3	735	8,79E-01	724	5,44E-01	721	1,85E-01

ANEXO C3 – CONSTANTES CINÉTICAS DE PRIMEIRA ORDEM (K_1) PARA O LEITO DE CINZAS DO SOBREAQUECEDOR

$T_{\text{referência}} [^{\circ}\text{C}]$	Ensaio	5% CO_2		10% CO_2		20% CO_2	
		$T_{\text{reator}} [^{\circ}\text{C}]$	$k_1 [\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}]$	$T_{\text{reator}} [^{\circ}\text{C}]$	$k_1 [\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}]$	$T_{\text{reator}} [^{\circ}\text{C}]$	$k_1 [\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}]$
930	1	985	9,74E+01	983	5,14E+01	987	2,88E+01
	2	979	1,39E+02	972	2,13E+02	967	1,00E+02
905	1	969	6,23E+01	965	3,87E+01	966	2,21E+01
	2	962	8,98E+01	961	1,15E+02	958	7,03E+01
880	1	945	4,32E+01	941	2,65E+01	940	1,72E+01
	2	938	5,47E+01	940	4,66E+01	937	4,75E+01
820	1	889	1,48E+01	886	1,20E+01	885	6,33E+00
	2	887	1,97E+01	887	1,63E+01	889	1,22E+01
780	1	843	7,72E+00	842	7,31E+00	839	4,45E+00
	2	841	1,04E+01	838	8,42E+00	842	7,40E+00
680	1	754	1,56E+00	741	2,43E+00	750	1,52E+00
	2	756	3,40E+00	760	3,39E+00	760	2,46E+00

ANEXO C4 – CONSTANTES CINÉTICAS DE PRIMEIRA ORDEM (K_1) PARA O LEITO DE CINZAS DE FUNDO

$T_{\text{referência}} [^{\circ}\text{C}]$	Ensaio	5% CO_2		10% CO_2		20% CO_2	
		$T_{\text{reator}} [^{\circ}\text{C}]$	$k_1 [\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}]$	$T_{\text{reator}} [^{\circ}\text{C}]$	$k_1 [\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}]$	$T_{\text{reator}} [^{\circ}\text{C}]$	$k_1 [\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}]$
930	1	980	8,21E+01	979	5,61E+01	986	2,33E+01
	2	973	1,02E+02	974	1,54E+02	970	9,65E+01
905	1	965	6,24E+01	961	3,95E+01	964	1,71E+01
	2	957	6,68E+01	957	5,32E+01	954	6,57E+01
880	1	941	4,26E+01	938	2,56E+01	940	1,36E+01
	2	936	4,36E+01	935	3,45E+01	931	2,87E+01
820	1	886	1,67E+01	884	1,14E+01	886	7,19E+00
	2	884	1,77E+01	883	1,40E+01	879	1,28E+01
780	1	842	1,01E+01	838	7,51E+00	840	5,43E+00
	2	839	1,07E+01	838	7,68E+00	835	8,50E+00
680	1	753	5,95E+00	753	7,19E+00	756	5,58E+00
	2	749	5,52E+00	747	5,39E+00	751	5,58E+00

ANEXO D – DADOS CINÉTICOS

ANEXO D1 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE DESAPARECIMENTO DE CO₂ E FORMAÇÃO DE CO PARA O LEITO DE AREIA E 5% DE CO₂

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	CO ₂				CO			
			(-R _A)	(-r _A)	C _{Ae}	C _{As}	r _B	r _B	C _{Be}	C _{Bs}
930	1	999	2,02E-07	7,43E-06	4,52E-07	4,42E-07	4,10E-07	1,51E-05	3,35E-07	3,55E-07
	2	977	2,33E-07	7,68E-06	5,19E-07	5,09E-07	5,06E-07	1,67E-05	4,44E-07	4,67E-07
905	1	971	1,49E-07	5,42E-06	4,60E-07	4,53E-07	3,01E-07	1,10E-05	2,51E-07	2,66E-07
	2	958	1,93E-07	6,36E-06	5,27E-07	5,19E-07	4,19E-07	1,38E-05	3,68E-07	3,87E-07
880	1	945	1,11E-07	4,03E-06	4,71E-07	4,65E-07	2,22E-07	8,06E-06	1,89E-07	2,00E-07
	2	930	1,51E-07	4,92E-06	5,51E-07	5,44E-07	3,17E-07	1,03E-05	2,88E-07	3,03E-07
820	1	884	4,80E-08	1,71E-06	5,01E-07	4,99E-07	1,01E-07	3,60E-06	9,00E-08	9,54E-08
	2	871	6,47E-08	2,07E-06	5,76E-07	5,72E-07	1,31E-07	4,21E-06	1,25E-07	1,32E-07
780	1	835	1,30E-08	4,55E-07	5,19E-07	5,18E-07	3,55E-08	1,24E-06	3,28E-08	3,48E-08
	2	817	2,50E-08	7,87E-07	6,03E-07	6,02E-07	4,89E-08	1,54E-06	4,83E-08	5,09E-08
680	1	732	4,92E-09	1,67E-07	5,73E-07	5,72E-07	2,46E-09	8,36E-08	2,41E-09	2,56E-09
	2	725	1,05E-08	3,22E-07	5,18E-07	5,17E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

ANEXO D2 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE DESAPARECIMENTO DE CO₂ E FORMAÇÃO DE CO PARA O LEITO DE AREIA E 10% DE CO₂

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	CO ₂				CO			
			(-R _A)	(-r _A)	C _{Ae}	C _{As}	r _B	r _B	C _{Be}	C _{Bs}
930	1	930	2,93E-07	1,04E-05	9,62E-07	9,49E-07	5,49E-07	1,95E-05	4,95E-07	5,21E-07
	2	969	3,55E-07	1,15E-05	1,04E-06	1,02E-06	7,20E-07	2,33E-05	6,61E-07	6,93E-07
905	1	905	2,37E-07	8,38E-06	9,93E-07	9,82E-07	4,34E-07	1,53E-05	4,01E-07	4,22E-07
	2	949	2,84E-07	9,16E-06	1,07E-06	1,06E-06	5,53E-07	1,78E-05	5,20E-07	5,45E-07
880	1	880	1,66E-07	5,84E-06	1,01E-06	1,00E-06	3,10E-07	1,09E-05	2,90E-07	3,06E-07
	2	926	2,18E-07	6,98E-06	1,09E-06	1,08E-06	4,18E-07	1,34E-05	3,99E-07	4,18E-07
820	1	820	5,41E-08	1,86E-06	1,06E-06	1,06E-06	1,22E-07	4,18E-06	1,22E-07	1,28E-07
	2	866	9,64E-08	3,04E-06	1,15E-06	1,06E-06	1,75E-07	5,52E-06	1,76E-07	1,85E-07
780	1	780	3,00E-08	1,02E-06	1,11E-06	1,10E-06	4,83E-08	1,64E-06	4,93E-08	5,19E-08
	2	815	4,11E-08	1,28E-06	1,17E-06	1,17E-06	7,38E-08	2,30E-06	7,64E-08	8,02E-08
680	1	680	3,89E-08	1,28E-06	4,11E-08	3,88E-08	1,11E-09	3,64E-08	1,21E-09	1,27E-09
	2	722	1,79E-08	5,38E-07	7,85E-09	6,87E-09	1,23E-08	3,70E-07	1,35E-08	1,42E-08

ANEXO D3 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE DESAPARECIMENTO DE CO₂ E FORMAÇÃO DE CO PARA O LEITO DE AREIA E 20% DE CO₂

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	CO ₂				CO			
			(-R _A)	(-r _A)	C _{Ae}	C _{As}	r _B	r _B	C _{Be}	C _{Bs}
930	1	995	4,69E-07	1,44E-05	1,92E-06	1,90E-06	7,99E-07	2,45E-05	6,38E-07	6,71E-07
	2	979	5,03E-07	1,72E-05	1,86E-06	1,84E-06	9,14E-07	3,13E-05	6,97E-07	7,40E-07
905	1	970	3,31E-07	1,01E-05	1,95E-06	1,93E-06	5,96E-07	1,82E-05	4,86E-07	5,11E-07
	2	958	3,74E-07	1,28E-05	1,89E-06	1,87E-06	6,98E-07	2,38E-05	5,44E-07	5,77E-07
880	1	943	2,33E-07	7,07E-06	1,99E-06	1,98E-06	3,87E-07	1,17E-05	3,24E-07	3,40E-07
	2	932	2,54E-07	8,58E-06	1,94E-06	1,93E-06	4,75E-07	1,61E-05	3,80E-07	4,03E-07
820	1	883	8,66E-08	2,58E-06	2,11E-06	2,11E-06	1,46E-07	4,33E-06	1,28E-07	1,34E-07
	2	874	8,37E-08	2,79E-06	2,04E-06	2,03E-06	1,86E-07	6,20E-06	1,55E-07	1,64E-07
780	1	835	2,65E-08	7,79E-07	2,19E-06	2,19E-06	4,83E-08	1,42E-06	4,37E-08	4,60E-08
	2	818	2,32E-08	7,62E-07	2,13E-06	2,13E-06	7,39E-08	2,42E-06	6,39E-08	6,78E-08
680	1	733	9,94E-09	2,82E-07	2,40E-06	2,40E-06	2,48E-09	7,05E-08	2,41E-09	2,53E-09
	2	725	1,33E-09	4,23E-08	2,34E-06	2,34E-06	1,20E-08	3,81E-07	1,10E-08	1,17E-08

ANEXO D4 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE DESAPARECIMENTO DE CO₂ E FORMAÇÃO DE CO PARA O LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO E 5% DE CO₂

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	CO ₂				CO			
			(-R _A)	(-r _A)	C _{Ae}	C _{As}	r _B	r _B	C _{Be}	C _{Bs}
930	1	994	3,54E-07	9,38E-06	4,93E-07	4,81E-07	7,53E-07	1,99E-05	6,49E-07	6,75E-07
	2	965	2,73E-07	7,25E-06	5,82E-07	5,72E-07	4,38E-07	1,16E-05	3,77E-07	3,93E-07
	3	962	3,09E-07	8,18E-06	5,44E-07	5,32E-07	4,83E-07	1,28E-05	4,15E-07	4,33E-07
905	1	977	2,99E-07	7,91E-06	5,11E-07	5,00E-07	6,24E-07	1,65E-05	5,43E-07	5,65E-07
	2	948	2,35E-07	6,22E-06	5,90E-07	5,82E-07	3,38E-07	8,94E-06	2,94E-07	3,07E-07
	3	940	2,52E-07	6,66E-06	5,59E-07	5,49E-07	3,60E-07	9,54E-06	3,12E-07	3,25E-07
880	1	955	2,39E-07	6,29E-06	5,27E-07	5,18E-07	4,79E-07	1,26E-05	4,26E-07	4,43E-07
	2	924	1,91E-07	5,03E-06	6,13E-07	6,06E-07	2,26E-07	5,95E-06	2,00E-07	2,08E-07
	3	919	2,00E-07	5,28E-06	5,78E-07	5,70E-07	2,73E-07	7,19E-06	2,37E-07	2,47E-07
820	1	897	1,06E-07	2,74E-06	5,53E-07	5,49E-07	2,09E-07	5,42E-06	1,95E-07	2,03E-07
	2	868	9,22E-08	2,40E-06	6,43E-07	6,39E-07	8,87E-08	2,30E-06	8,08E-08	8,43E-08
	3	866	1,05E-07	2,73E-06	6,06E-07	6,02E-07	1,14E-07	2,98E-06	1,03E-07	1,08E-07
780	1	855	5,19E-08	1,33E-06	5,74E-07	5,72E-07	1,02E-07	2,61E-06	9,78E-08	1,02E-07
	2	822	6,01E-08	1,54E-06	6,56E-07	6,53E-07	3,64E-08	9,32E-07	3,44E-08	3,59E-08
	3	820	7,60E-08	1,95E-06	6,47E-07	6,44E-07	4,74E-08	1,21E-06	4,44E-08	4,63E-08
680	1	772	4,64E-09	1,16E-07	6,13E-07	6,13E-07	1,51E-08	3,77E-07	1,53E-08	1,59E-08
	2	743	8,52E-09	2,13E-07	6,98E-07	6,97E-07	6,09E-09	1,52E-07	5,97E-09	6,24E-09
	3	735	2,33E-08	5,83E-07	6,83E-07	6,82E-07	1,23E-09	3,06E-08	1,20E-09	1,26E-09

ANEXO D5 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE DESAPARECIMENTO DE CO₂ E FORMAÇÃO DE CO PARA O LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO E 10% DE CO₂

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	CO ₂				CO			
			(-R _A)	(-r _A)	C _{Ae}	C _{As}	r _B	r _B	C _{Be}	C _{Bs}
930	1	998	5,05E-07	1,34E-05	9,37E-07	9,19E-07	1,00E-06	2,65E-05	8,52E-07	8,87E-07
	2	958	2,75E-08	7,02E-07	9,60E-07	9,59E-07	4,48E+05	1,14E-05	4,29E-07	4,45E-07
	3	955	4,02E-07	1,04E-05	9,80E-07	9,66E-07	5,06E-07	1,31E-05	4,74E-07	4,92E-07
905	1	975	3,81E-07	1,01E-05	9,54E-07	9,40E-07	7,42E-07	1,96E-05	6,41E-07	6,67E-07
	2	945	5,28E-09	1,37E-07	7,07E-07	7,06E-07	3,35E-07	8,68E-06	3,06E-07	3,18E-07
	3	940	3,33E-07	8,65E-06	1,04E-06	1,03E-06	3,84E-07	9,98E-06	3,57E-07	3,71E-07
880	1	953	2,74E-07	7,21E-06	9,71E-07	9,61E-07	5,39E-07	1,42E-05	4,77E-07	4,96E-07
	2	922	2,25E-07	5,69E-06	1,05E-06	1,04E-06	1,88E-07	4,75E-06	1,90E-07	1,97E-07
	3	915	2,41E-07	6,20E-06	1,08E-06	1,07E-06	2,34E-07	6,00E-06	2,24E-07	2,33E-07
820	1	899	1,23E-07	3,19E-06	1,02E-06	1,02E-06	2,24E-07	5,81E-06	2,07E-07	2,15E-07
	2	871	1,30E-07	3,25E-06	9,57E-07	9,52E-07	6,42E-08	1,60E-06	6,80E-08	7,04E-08
	3	868	1,28E-07	3,26E-06	1,14E-06	1,14E-06	8,71E-08	2,22E-06	8,50E-08	8,83E-08
780	1	853	5,20E-08	1,33E-06	1,07E-06	1,06E-06	9,76E-08	2,50E-06	9,36E-08	9,75E-08
	2	830	7,26E-08	1,79E-06	6,87E-07	6,84E-07	2,54E-08	6,26E-07	2,76E-08	2,85E-08
	3	821	8,81E-08	2,20E-06	1,13E-06	1,13E-06	2,81E-08	7,02E-07	2,88E-08	2,99E-08
680	1	766	1,51E-08	3,76E-07	1,14E-06	1,14E-06	1,28E-08	3,18E-07	1,30E-08	1,35E-08
	2	747	4,11E-08	9,82E-07	9,21E-11	1,40E-09	2,10E-09	5,01E-08	2,38E-09	2,47E-09
	3	724	2,83E-08	6,85E-07	1,33E-07	1,32E-07	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

ANEXO D6 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE DESAPARECIMENTO DE CO₂ E FORMAÇÃO DE CO PARA O LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO E 20% DE CO₂

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	CO ₂				CO			
			(-R _A)	(-r _A)	C _{Ae}	C _{As}	r _B	r _B	C _{Be}	C _{Bs}
930	1	995	6,94E-07	1,91E-05	1,89E-06	1,87E-06	1,20E-06	3,32E-05	9,04E-07	9,48E-07
	2	971	5,46E-07	1,50E-05	1,83E-06	1,81E-06	3,00E-07	8,24E-06	2,42E-07	2,53E-07
	3	952	3,08E-07	8,23E-06	1,84E-06	1,83E-06	3,42E-07	9,13E-06	2,89E-07	3,02E-07
905	1	973	4,54E-07	1,25E-05	1,89E-06	1,87E-06	7,81E-07	2,15E-05	5,93E-07	6,22E-07
	2	950	2,59E-07	7,00E-06	1,79E-06	1,78E-06	1,83E-07	4,96E-06	1,51E-07	1,58E-07
	3	934	2,56E-07	6,74E-06	1,96E-06	1,95E-06	2,12E-07	5,60E-06	1,88E-07	1,96E-07
880	1	949	2,91E-07	7,96E-06	1,92E-06	1,91E-06	4,87E-07	1,33E-05	3,79E-07	3,97E-07
	2	926	1,46E-07	3,94E-06	1,81E-06	1,81E-06	9,73E-08	2,62E-06	8,01E-08	8,39E-08
	3	911	1,86E-07	4,88E-06	2,00E-06	1,99E-06	1,18E-07	3,11E-06	1,06E-07	1,11E-07
820	1	893	1,05E-07	2,82E-06	2,03E-06	2,03E-06	1,70E-07	4,57E-06	1,39E-07	1,45E-07
	2	867	3,60E-08	9,53E-07	1,88E-06	1,88E-06	2,48E-08	6,56E-07	2,13E-08	2,23E-08
	3	855	9,13E-08	2,34E-06	2,14E-06	2,14E-06	3,18E-08	8,15E-07	3,01E-08	3,14E-08
780	1	846	3,49E-08	9,27E-07	2,12E-06	2,12E-06	6,73E-08	1,79E-06	5,69E-08	5,97E-08
	2	822	3,34E-08	8,67E-07	1,96E-06	1,96E-06	6,16E-09	1,60E-07	5,55E-09	5,81E-09
	3	806	6,35E-08	1,61E-06	2,23E-06	2,23E-06	4,67E-09	1,19E-07	4,49E-09	4,69E-09
680	1	736	1,33E-09	3,42E-08	2,36E-06	2,36E-06	1,33E-09	3,42E-08	1,21E-09	1,27E-09
	2	729	1,29E-08	3,27E-07	2,14E-06	2,14E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
	3	721	1,79E-08	4,41E-07	2,24E-06	2,24E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

ANEXO D7 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE DESAPARECIMENTO DE CO₂ E FORMAÇÃO DE CO PARA O LEITO DE CINZAS DO SOBREAQUECEDORE E 5% DE CO₂

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	CO ₂				CO			
			(-R _A)	(-r _A)	C _{Ae}	C _{As}	r _B	r _B	C _{Be}	C _{Bs}
930	1	985	4,20E-07	1,15E-05	5,07E-07	4,92E-07	7,86E-07	2,16E-05	6,67E-07	6,95E-07
	2	979	4,82E-07	1,29E-05	5,61E-07	5,44E-07	9,78E-07	2,62E-05	8,67E-07	9,01E-07
905	1	969	3,78E-07	1,03E-05	5,21E-07	5,07E-07	7,04E-07	1,92E-05	6,08E-07	6,34E-07
	2	962	4,75E-07	1,27E-05	6,04E-07	5,87E-07	9,32E-07	2,49E-05	8,34E-07	8,67E-07
880	1	945	3,36E-07	9,05E-06	5,35E-07	5,23E-07	5,62E-07	1,51E-05	5,08E-07	5,29E-07
	2	938	4,17E-07	1,11E-05	6,12E-07	5,97E-07	7,91E-07	2,10E-05	7,23E-07	7,52E-07
820	1	889	2,04E-07	5,42E-06	5,65E-07	5,57E-07	2,96E-07	7,89E-06	2,78E-07	2,90E-07
	2	887	2,79E-07	7,33E-06	6,47E-07	6,36E-07	4,43E-07	1,16E-05	4,20E-07	4,37E-07
780	1	843	1,31E-07	3,43E-06	5,73E-07	5,68E-07	1,47E-07	3,87E-06	1,43E-07	1,49E-07
	2	841	1,91E-07	4,95E-06	6,55E-07	6,48E-07	2,51E-07	6,50E-06	2,48E-07	2,58E-07
680	1	754	3,63E-08	9,27E-07	5,81E-07	5,79E-07	2,61E-08	6,66E-07	2,68E-08	2,79E-08
	2	756	8,55E-08	2,15E-06	4,22E-07	4,18E-07	5,09E-08	1,28E-06	5,35E-08	5,57E-08

ANEXO D8 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE DESAPARECIMENTO DE CO₂ E FORMAÇÃO DE CO PARA O LEITO DE CINZAS DO SOBREAQUECEDORE E 10% DE CO₂

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	CO ₂				CO			
			(-R _A)	(-r _A)	C _{Ae}	C _{As}	r _B	r _B	C _{Be}	C _{Bs}
930	1	983	6,17E-07	1,66E-05	9,23E-07	9,01E-07	9,80E-07	2,63E-05	8,91E-07	9,26E-07
	2	972	1,19E-06	3,71E-05	9,48E-07	8,98E-07	1,58E-06	4,90E-05	9,06E-07	9,72E-07
905	1	965	5,86E-07	1,57E-05	9,77E-07	9,56E-07	9,34E-07	2,50E-05	8,63E-07	8,97E-07
	2	961	1,04E-06	3,11E-05	1,01E-06	9,70E-07	1,43E-06	4,27E-05	9,10E-07	9,67E-07
880	1	941	5,03E-07	1,34E-05	9,97E-07	9,78E-07	7,73E-07	2,06E-05	7,26E-07	7,54E-07
	2	940	6,38E-07	1,71E-05	9,77E-07	9,53E-07	1,04E-06	2,80E-05	9,22E-07	9,61E-07
820	1	886	3,37E-07	8,85E-06	1,05E-06	1,03E-06	3,57E-07	9,35E-06	3,54E-07	3,68E-07
	2	887	3,95E-07	1,04E-05	1,02E-06	1,01E-06	5,78E-07	1,53E-05	5,38E-07	5,61E-07
780	1	842	2,45E-07	6,34E-06	1,03E-06	1,02E-06	1,95E-07	5,06E-06	1,99E-07	2,07E-07
	2	838	2,64E-07	6,88E-06	1,07E-06	1,06E-06	3,11E-07	8,11E-06	3,00E-07	3,13E-07
680	1	741	9,74E-08	2,44E-06	1,61E-08	1,18E-08	2,90E-08	7,26E-07	3,18E-08	3,31E-08
	2	760	1,36E-07	3,46E-06	9,56E-07	9,51E-07	6,42E-08	1,63E-06	6,60E-08	6,88E-08

ANEXO D9 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE DESAPARECIMENTO DE CO₂ E FORMAÇÃO DE CO PARA O LEITO DE CINZAS DO SOBREAQUECEDORE E 20% DE CO₂

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	CO ₂				CO			
			(-R _A)	(-r _A)	C _{Ae}	C _{As}	r _B	r _B	C _{Be}	C _{Bs}
930	1	987	9,96E-07	2,76E-05	1,85E-06	1,81E-06	1,05E-06	2,90E-05	8,88E-07	9,27E-07
	2	967	1,98E-06	6,18E-05	1,89E-06	1,81E-06	1,52E-06	4,75E-05	9,10E-07	9,74E-07
905	1	966	9,27E-07	2,51E-05	2,01E-06	1,97E-06	9,94E-07	2,69E-05	9,04E-07	9,40E-07
	2	958	1,74E-06	5,41E-05	1,90E-06	1,82E-06	1,54E-06	4,80E-05	9,16E-07	9,81E-07
880	1	940	8,04E-07	2,17E-05	2,02E-06	1,99E-06	9,43E-07	2,55E-05	8,45E-07	8,80E-07
	2	937	1,43E-06	4,20E-05	1,95E-06	1,90E-06	1,34E-06	3,93E-05	9,27E-07	9,81E-07
820	1	885	3,93E-07	1,05E-05	2,04E-06	2,03E-06	4,93E-07	1,32E-05	4,50E-07	4,70E-07
	2	889	6,08E-07	1,60E-05	1,88E-06	1,86E-06	7,38E-07	1,95E-05	6,91E-07	7,20E-07
780	1	839	3,15E-07	8,31E-06	2,16E-06	2,14E-06	2,70E-07	7,14E-06	2,59E-07	2,70E-07
	2	842	4,69E-07	1,24E-05	2,11E-06	2,09E-06	4,08E-07	1,08E-05	3,82E-07	3,98E-07
680	1	750	1,34E-07	3,43E-06	2,02E-06	2,02E-06	6,64E-08	1,70E-06	6,78E-08	7,07E-08
	2	760	2,00E-07	5,17E-06	2,24E-06	2,23E-06	7,68E-08	1,99E-06	7,52E-08	7,86E-08

ANEXO D10 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE DESAPARECIMENTO DE CO₂ E FORMAÇÃO DE CO PARA O LEITO DE CINZAS DE FUNDO E 5% DE CO₂

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	CO ₂				CO			
			(-R _A)	(-r _A)	C _{Ae}	C _{As}	r _B	r _B	C _{Be}	C _{Bs}
930	1	980	4,34E-07	1,18E-05	5,55E-07	5,39E-07	7,82E-07	2,12E-05	6,82E-07	7,10E-07
	2	973	4,98E-07	1,36E-05	6,04E-07	5,86E-07	1,05E-06	2,86E-05	8,93E-07	9,32E-07
905	1	965	3,98E-07	1,09E-05	5,48E-07	5,33E-07	7,22E-07	1,97E-05	6,22E-07	6,49E-07
	2	957	5,08E-07	1,38E-05	6,91E-07	6,73E-07	9,47E-07	2,57E-05	8,26E-07	8,61E-07
880	1	941	3,33E-07	8,83E-06	5,39E-07	5,26E-07	5,74E-07	1,52E-05	5,41E-07	5,62E-07
	2	936	4,02E-07	1,09E-05	6,35E-07	6,19E-07	7,10E-07	1,92E-05	6,29E-07	6,56E-07
820	1	886	2,12E-07	5,50E-06	5,26E-07	5,18E-07	3,07E-07	7,98E-06	3,10E-07	3,21E-07
	2	884	2,76E-07	7,38E-06	6,86E-07	6,75E-07	3,66E-07	9,77E-06	3,39E-07	3,53E-07
780	1	842	1,54E-07	3,99E-06	5,19E-07	5,13E-07	1,79E-07	4,62E-06	1,83E-07	1,90E-07
	2	839	2,05E-07	5,40E-06	7,02E-07	6,94E-07	1,95E-07	5,13E-06	1,89E-07	1,97E-07
680	1	753	1,14E-07	2,85E-06	1,66E-08	1,16E-08	5,13E-08	1,28E-06	5,62E-08	5,84E-08
	2	749	1,35E-07	3,45E-06	5,71E-07	5,65E-07	2,61E-08	6,65E-07	2,70E-08	2,81E-08

ANEXO D11 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE DESAPARECIMENTO DE CO₂ E FORMAÇÃO DE CO PARA O LEITO DE CINZAS DE FUNDO E 10% DE CO₂

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	CO ₂				CO			
			(-R _A)	(-r _A)	C _{Ae}	C _{As}	r _B	r _B	C _{Be}	C _{Bs}
930	1	979	6,38E-07	1,71E-05	9,25E-07	9,02E-07	9,89E-07	2,65E-05	8,96E-07	9,32E-07
	2	974	1,11E-06	3,47E-05	9,65E-07	9,19E-07	1,55E-06	4,81E-05	9,05E-07	9,70E-07
905	1	961	5,83E-07	1,54E-05	9,56E-07	9,35E-07	9,54E-07	2,52E-05	9,09E-07	9,43E-07
	2	957	6,65E-07	1,77E-05	9,84E-07	9,59E-07	9,74E-07	2,59E-05	9,13E-07	9,48E-07
880	1	938	4,94E-07	1,29E-05	9,60E-07	9,42E-07	8,54E-07	2,24E-05	8,31E-07	8,62E-07
	2	935	5,74E-07	1,52E-05	9,99E-07	9,77E-07	9,84E-07	2,61E-05	9,22E-07	9,58E-07
820	1	884	3,13E-07	8,09E-06	8,77E-07	8,65E-07	4,61E-07	1,19E-05	4,72E-07	4,90E-07
	2	883	3,62E-07	9,47E-06	9,97E-07	9,83E-07	4,91E-07	1,28E-05	4,87E-07	5,06E-07
780	1	838	2,55E-07	6,48E-06	4,78E-07	4,68E-07	2,65E-07	6,74E-06	2,84E-07	2,94E-07
	2	838	2,48E-07	6,41E-06	9,59E-07	9,49E-07	2,60E-07	6,72E-06	2,67E-07	2,77E-07
680	1	753	2,58E-07	6,37E-06	2,22E-11	1,10E-08	8,92E-08	2,20E-06	1,03E-07	1,07E-07
	2	747	2,10E-07	5,24E-06	4,01E-09	5,12E-09	4,53E-08	1,13E-06	5,06E-08	5,25E-08

ANEXO D12 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO E CONCENTRAÇÕES DE DESAPARECIMENTO DE CO₂ E FORMAÇÃO DE CO PARA O LEITO DE CINZAS DE FUNDO E 20% DE CO₂

T _{referência} [°C]	Ensaio	T _{reator} [°C]	CO ₂				CO			
			(-R _A)	(-r _A)	C _{Ae}	C _{As}	r _B	r _B	C _{Be}	C _{Bs}
930	1	986	9,12E-07	2,51E-05	1,90E-06	1,87E-06	1,05E-06	2,91E-05	8,92E-07	9,30E-07
	2	970	1,95E-06	6,17E-05	1,89E-06	1,80E-06	1,54E-06	4,88E-05	9,11E-07	9,77E-07
905	1	964	7,63E-07	2,08E-05	1,92E-06	1,89E-06	9,32E-07	2,55E-05	8,06E-07	8,41E-07
	2	954	1,66E-06	5,25E-05	1,86E-06	1,79E-06	1,60E-06	5,08E-05	9,23E-07	9,93E-07
880	1	940	6,85E-07	1,87E-05	2,00E-06	1,97E-06	7,60E-07	2,07E-05	6,64E-07	6,93E-07
	2	931	1,04E-06	2,88E-05	1,93E-06	1,89E-06	1,11E-06	3,08E-05	9,33E-07	9,76E-07
820	1	886	4,46E-07	1,20E-05	2,09E-06	2,07E-06	3,41E-07	9,13E-06	3,15E-07	3,29E-07
	2	879	6,57E-07	1,79E-05	2,00E-06	1,97E-06	7,58E-07	2,07E-05	6,55E-07	6,86E-07
780	1	840	3,73E-07	9,84E-06	2,16E-06	2,14E-06	1,72E-07	4,55E-06	1,67E-07	1,74E-07
	2	835	5,13E-07	1,38E-05	2,10E-06	2,08E-06	4,05E-07	1,09E-05	3,68E-07	3,85E-07
680	1	756	3,99E-07	1,03E-05	2,00E-06	1,99E-06	2,05E-08	5,30E-07	2,10E-08	2,19E-08
	2	751	3,74E-07	9,79E-06	2,07E-06	2,06E-06	7,45E-08	1,95E-06	7,26E-08	7,60E-08

ANEXO E – BALANÇO MÁSSICO AO CARBONO GASIFICADO

ANEXO E1 – LEITO DE AREIA

Concentração	Ensaio	$m_{c_gasificada}$ [g] à $T_{referência}$ [°C]						Total [g]
		930 [°C]	905 [°C]	880 [°C]	820 [°C]	780 [°C]	680 [°C]	
5%	1	0,045	0,033	0,024	0,011	0,005	-0,001	0,118
	2	0,059	0,048	0,035	0,014	0,005	-0,002	0,159
10%	1	0,057	0,042	0,031	0,015	0,004	-0,008	0,143
	2	0,080	0,058	0,044	0,017	0,007	-0,001	0,206
20%	1	0,082	0,067	0,0391	0,015	0,005	-0,002	0,207
	2	0,104	0,083	0,0567	0,0262	0,0128	0,005	0,287

ANEXO E2 – LEITO DE MATERIAL FERROMAGNESIANO

Concentração	Ensaio	$m_{c_gasificada}$ [g] à $T_{referência}$ [°C]						Total [g]
		930 [°C]	905 [°C]	880 [°C]	820 [°C]	780 [°C]	680 [°C]	
5%	1	0,084	0,069	0,050	0,022	0,005	0,002	0,238
	2	0,036	0,023	0,008	-0,001	-0,005	-0,001	0,059
	3	0,072	0,045	0,030	0,004	-0,012	-0,009	0,130
10%	1	0,108	0,080	0,059	0,022	0,010	-0,001	0,278
	2	0,035	0,023	0,008	-0,001	-0,005	-0,001	0,059
	3	0,023	0,011	-0,002	-0,001	-0,013	-0,006	0,004
20%	1	0,123	0,083	0,005	0,017	0,008	0,001	0,285
	2	-0,060	-0,019	-0,0012	-0,003	-0,007	-0,003	-0,103
	3	0,008	-0,011	-0,017	-0,015	-0,015	-0,004	-0,053

ANEXO E3 – LEITO DE CINZAS DO SOBREAQUECEDOR

		$m_{c_gasificada} [g] \text{ à } T_{referência} [°C]$						
Concentração	Ensaio	930 [°C]	905 [°C]	880 [°C]	820 [°C]	780 [°C]	680 [°C]	Total [g]
5%	1	0,078	0,069	0,048	0,020	0,004	-0,002	0,216
	2	0,104	0,094	0,079	0,033	0,013	-0,007	0,315
10%	1	0,078	0,075	0,060	0,004	-0,011	-0,015	0,192
	2	0,049	0,058	0,089	0,041	0,010	-0,015	0,233
20%	1	0,013	0,015	0,033	0,021	-0,011	-0,016	0,055
	2	-0,071	-0,030	-0,017	-0,003	-0,015	-0,030	-0,132

ANEXO E4 – LEITO DE CINZAS DE FUNDO

		$m_{c_gasificada} [g] \text{ à } T_{referência} [°C]$						
Concentração	Ensaio	930 [°C]	905 [°C]	880 [°C]	820 [°C]	780 [°C]	680 [°C]	Total [g]
5%	1	0,074	0,067	0,050	0,016	0	-0,017	0,188
	2	0,116	0,095	0,065	0,019	-0,002	-0,023	0,271
10%	1	0,074	0,082	0,078	0,032	0,002	-0,034	0,234
	2	0,056	0,066	0,087	0,028	0,003	-0,035	0,206
20%	1	0,034	0,041	0,018	-0,025	-0,049	-0,086	-0,067
	2	-0,065	-0,009	0,018	0,024	-0,026	-0,069	-0,127