

ANGÉLICA CHIAPPETTA

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO VEGETAL EM
REATOR ELETROTÉRMICO : MODELAGEM MATEMÁTICA

Biblioteca da Escola Politécnica
São Paulo

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de "Mestre em Engenharia"

SÃO PAULO - 1986

CONSULTA
FD-666

ANGÉLICA CHIAPPETTA
Engenheiro Químico, Escola Politécnica da USP, 1983

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO VEGETAL EM
REATOR ELETROTÉRMICO : MODELAGEM MATEMÁTICA

Biblioteca da Escola Politécnica
São Paulo

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
título de "Mestre em Engenharia"

Orientador : Prof. Dr. Cláudio
Augusto Oller do Nascimento
Professor Assistente Doutor
do Departamento de Engenha
ria Química da EPUSP

SÃO PAULO - 1986

AGRADECIMENTOS

A Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento, pela orientação, pelo incentivo e, principalmente, pela amizade.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

Ao Instituto de Eletrotécnica da USP e à Companhia Energética de São Paulo (CESP), pela contribuição ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao Eng. Tadayoshi Ozu do Instituto de Eletrotécnica da USP, pelo inestimável auxílio na parte experimental.

Ao Prof. Reinaldo Giudici, pelas sugestões e pela constante colaboração.

Ao Prof. Tah WunSong, pela leitura dos originais, pelo auxílio na montagem do texto final e, principalmente, pela convivência e amizade de cada dia.

RESUMO

= = = = =

Estudou-se teórica e experimentalmente o processo de gaseificação de carvão vegetal em reator eletrotérmico de leito fixo. Realizaram-se ensaios em reator de bancada descontínuo à pressão atmosférica verificando-se, dentro das condições estudadas, que:

- sem injeção de vapor, o sistema não atinge um estado estacionário, se é mantida constante a tensão entre os eletrodos;
- a condutividade elétrica aparente do leito é independente da densidade de corrente e varia com a temperatura de acordo com a expressão

$$\sigma = 1,1 \exp \{0,0033(T-273)\} \text{ para } 873K \leq T \leq 1223K ;$$

- a composição dos gases é independente da vazão de vapor e determinada pelo nível de temperatura do reator. As concentrações de hidrogênio e dióxido de carbono diminuem enquanto a de monóxido de carbono aumenta com a temperatura;
- durante a gaseificação, variando-se a potência elétrica inserida, é possível manter o nível de temperatura do reator aproximadamente constante.

Paralelamente aos ensaios experimentais, foram desenvolvidos dois modelos matemáticos: um modelo unidimensional e estático para a fase de aquecimento (sem injeção de vapor) e um modelo de equilíbrio para a fase de gaseificação. Os resultados teóricos foram comparados com dados experimentais, obtendo-se uma razoável concordância.

A B S T R A C T

= = = = =

The charcoal gasification process in a eletrothermal fixed bed reactor was studied experimental and theoretically. Experiments carried out at atmospheric pressure in a bath reactor showed that:

- without steam injection, the system does not reach a steady state under constant inter-electrodes potential difference;
- the apparent electrical conductivity of the bed depends on current density and varies with temperature by the following correlation

$$\sigma = 1,1 \exp \{0,0033(T-273)\} \quad 873 \leq T \leq 1223K ;$$

- the gas composition depends on steam flowrate and is determined by temperature level. Molar concentrations of hydrogen and carbon dioxide decrease, while that of carbon monoxide increases with temperature;
- during gasification, the temperature level may be controlled by the electric power supplied to the reactor.

Mathematical models were developed. A unidimensional static one describes the heating stage without steam injection. the other is an equilibrium model to describe the gasification stage.

Experimental measurements provided strong support for these models.

ÍNDICE

= = = = =

NOTAÇÃO	i
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xv
CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO	1.1
CAPÍTULO 2 : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2.1
2.1 - INTRODUÇÃO	2.1
2.2 - A GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO	2.1
2.3 - MODELOS PARA A GASEIFICAÇÃO DE UMA PARTÍCULA PARA GASEIFICADORES	2.12
2.4 - O PROCESSO ELETROTÉRMICO DE GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO	2.21
2.5 - CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DE UM LEITO DE PARTÍCULAS DE CARVÃO CONDUTORAS DE ELETRICIDADE	2.26
CAPÍTULO 3 : MATERIAIS E MÉTODOS	3.1
3.1 - INTRODUÇÃO	3.1
3.2 - EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL	3.1
3.2.1 - Medida de Vazão de Alimentação de Água na Caldeira	3.4
3.2.2 - Caldeira Elétrica	3.4
3.2.3 - Gaseificador Eletrotérmico	3.5
3.2.4 - Resfriador dos Gases	3.9
3.2.5 - Caixa de Expansão e Dessecador	3.9
3.2.6 - Medidor de Vazão	3.11
3.2.7 - Alimentação de Corrente Contínua	3.11
3.2.8 - Amostragem e Análise dos Gases	3.11
3.2.9 - Sistema de Aquisição de Dados	3.12
3.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	3.13
3.3.1 - Ensaios sem Injeção de Vapor	3.13
3.3.2 - Ensaios com Injeção de Vapor	3.13
CAPÍTULO 4 : RESULTADOS EXPERIMENTAIS	4.1
4.1 - INTRODUÇÃO	4.1
4.2 - ENSAIOS EXPERIMENTAIS SEM INJEÇÃO DE VAPOR	4.2
4.2.1 - Ensaios preliminares de curta duração ...	4.2
4.2.2 - Ensaios de longa duração	4.10

4.3 - ENSAIOS EXPERIMENTAIS PARA OBTENÇÃO DE DADOS DE CONDUCTIVIDADE ELÉTRICA	4.19
4.4 - ENSAIOS EXPERIMENTAIS COM INJEÇÃO DE VAPOR	4.30
CAPÍTULO 5 : MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DE UM GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO DE LEITO FIXO : AQUECIMENTO E COMPORTAMENTO ELÉTRICO DO RETATOR ...	
5.1 - INTRODUÇÃO	5.1
5.2 - DESCRIÇÃO DA CONFIGURAÇÃO MODELADA	5.1
5.3 - EQUACIONAMENTO GERAL	5.2
5.4 - HOPÓTESES ADOTADAS E EQUACIONAMENTO SIMPLIFICADO.	5.6
5.5 - RESOLUÇÃO NUMÉRICA	5.9
CAPÍTULO 6 : SIMULAÇÃO DE UM GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO DE LEITO FIXO E COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS	
6.1 - INTRODUÇÃO	6.1
6.2 - SIMULAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	6.1
6.3 - COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS	6.10
CAPÍTULO 7 : MODELO DE EQUILÍBRIO PARA UM GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO DE LEITO FIXO	
7.1 - INTRODUÇÃO	7.1
7.2 - MODELO DE EQUILÍBRIO DAS REAÇÕES QUÍMICAS	7.1
7.2.1 - A Regra das Fases e as Reações Químicas Independentes	7.3
7.2.2 - Variação da Constante de Equilíbrio com a Temperatura	7.4
7.2.3 - Relação entre Composição e Constante de Equilíbrio :.....	7.9
7.3 - RESOLUÇÃO NUMÉRICA	7.12
7.4 - RESULTADOS	7.14
7.4.1 - Variação da Composição de Equilíbrio com a Temperatura	7.14
7.4.2 - Comparação com dados Experimentais	7.16
CAPÍTULO 8 : CONCLUSÕES	
8.1	8.1
APÊNDICE A : DADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS À CONDUCTIVIDADE ELÉTRICA E À RESISTÊNCIA DE CONTATO ENTRE OS ELETRODOS E O LEITO	
A.1	A.1

A.1	: DADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS À CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	A.1
A.2	: DADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS À RESISTÊNCIA DE CONTATO ENTRE OS ELETRODOS E O LEITO	A.6
APÊNDICE B	: MÉTODOS NUMÉRICOS UTILIZADOS	A.9
B.1	: MÉTODO DE COLOCAÇÃO ORTOGONAL	A.9
B.2	: METODO DE NEWTON-RAPHSON	A.14
APÊNDICE C	: PROGRAMAS DE COMPUTADOR	A.17
C.1	: PROGRAMA PARA A SIMULAÇÃO DE UM GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO DE LEITO FIXO : AQUECIMENTO E COMPORTAMENTO ELÉTRICO DO REATOR	A.17
C.2	: PROGRAMA PARA A SIMULAÇÃO DE UM MODELO DE EQUILÍBRIO PARA UM GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO DE LEITO FIXO	A.25
BIBLIOGRAFIA	B.1

NOTAÇÃO

- a - coeficiente para a expressão $C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$
- a - limite inferior do intervalo onde vale a condição de ortogonalidade (equação (B.12))
- a_i - atividade do componente i
- A - área da secção transversal à passagem de corrente elétrica no leito de carvão (m^2)
- $\underline{\underline{A}}$ - matriz dos coeficientes de colocação ortogonal definida na equação (B.29)
- A_{ji} - coeficientes de colocação ortogonal correspondentes à matriz $\underline{\underline{A}}$
- $A_{LATERAL}$ - área lateral de troca térmica do reator (m^2)
- b - coeficiente para a expressão $C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$
- b - limite superior do intervalo onde vale a condição de ortogonalidade (equação (B.12))
- b_i - coeficiente do polinômio que aproxima y_N
- $\underline{\underline{B}}$ - matriz dos coeficientes de colocação ortogonal definida na equação (B.30)
- B_{ji} - coeficientes de colocação ortogonal correspondentes à matriz $\underline{\underline{B}}$
- c - coeficiente para a expressão $C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$
- c_i - coeficientes do polinômio que aproxima y_N

- c_j - coeficientes do polinômio ortogonal $P_m(x)$
 \underline{C} - matriz definida nas equações (B.22) e (B.25)
 C_p - calor específico molar (J/mol/K)
 \hat{C}_p - calor específico (J/Kg/K)
 C_{pi} - calor específico molar do componente i (J/mol/K)
 \underline{d} - vetor dos coeficientes do polinômio que aproxima y_N
 d_i - coeficientes do polinômio que aproxima y_N
 D - determinante definido pela equação (7.41)
 D_1 - largura do reator (m)
 D_2 - altura do reator (m)
 E - campo elétrico (V/m)
 $\underline{f}^{(p)}$ - p -ésima estimativa das funções da equação (B.37) no método de Newton-Raphson
 f_D - função definida pela equação (7.35)
 f_F - função definida pela equação (7.36)
 f_i - fugacidade do componente i no estado padrão
 \hat{f}_i - fugacidade do componente i na mistura
 F - número de graus de liberdade
 $g(y,x)$ - equação diferencial genérica

- g_i - força total de forma por unidade de massa do com
 ponente i (m/s^2)
- G° - energia livre no estado padrão (J/mol)
- G_{EXP} - vazão de gases produzidos (l/min)
- G_{TEO} - vazão de gases produzida se todo vapor de água rea
 gisse (l/min)
- h_1 - coeficiente de troca térmica entre o leito e o am
 biente-eletrodo anterior ($W/m^2/K$)
- h_2 - coeficiente de troca térmica entre o leito e o
 ambiente-eletrodo posterior ($W/m^2/K$)
- h_3 - coeficiente de troca térmica entre o leito e o am
 biente - paredes laterais ($W/m^2/K$)
- $\underline{H}^{(p)}$ - vetor definido na equação (B.46)
- H° - entalpia no estado padrão (J/mol)
- \bar{H}_i - entalpia molar parcial do componente i (J)
- I - corrente elétrica (A)
- j_i - fluxo mássico do componente i em relação à velocide
 dade mássica média ($Kg/s/m^2$)
- \underline{j}_K^T - K -ésima linha da matriz Jacobiana das funções de
 finidas pela equação (B.37)
- J - densidade de corrente (A/m^2)
- $\underline{J}^{(p)}$ - matriz Jacobiana correspondente à p -ésima estima
 tiva do método de Newton-Raphson

- K - condutividade térmica aparente do leito de carvão (W/m/K)
 K - constante de equilíbrio
 K_D - constante de equilíbrio da reação D do capítulo 7
 K_F - constante de equilíbrio da reação F do capítulo 7
 L - comprimento do reator (m)
 \dot{m}_{H_2O} - vazão mássica de vapor de água (Kg/s)
 \dot{m}_{VAP} - vazão mássica de vapor de água (Kg/h)
 M_{H_2O} - massa molecular da água (18 g/mol)
 n - número de componentes da mistura
 n_0 - número de moles iniciais
 N - número de pontos de colocação
 N - número de espécies químicas presentes (na regra das fases)
 N - número de ordem dos dados experimentais
 N_i - número de moles do componente i
 p - pressão (atm)
 p_i - pressão parcial do componente i (atm)
 \underline{P} - matriz definida nas equações (B.23) e (B.26)
 $\underline{P}^{(p)}$ - vetor definido na equação (B.45)

- $PA(x), PB(x)$ - polinômios definidos na equação (B.14)
- $P_m(x)$ - polinômio ortogonal de grau m
- q - fluxo de energia transportada por condução através do leito ($J/s/m^2$)
- \underline{Q} - matriz definida nas equações (B.20), (B.21) e (B.24)
- Q_J - energia dissipada por efeito Joule ($J/s/m^3$)
- Q_p - energia perdida para o ambiente pelas paredes laterais do reator ($J/s/m^3$)
- r - número de reações químicas independentes no sistema em equilíbrio
- R - constante dos gases perfeitos
- $R(x, y_N)$ - resíduos do cálculo numérico da função $g(y, x)$
- R_i - velocidade molar de produção do componente i por unidade de volume ($mol/s/m^3$)
- $s(p)$ - amortecimento relativo à p -ésima estimativa do método de Newton-Raphson
- t - tempo (s)
- T - temperatura (K)
- \bar{T} - temperatura média (K)
- T_i - temperatura nos pontos de colocação ortogonal (K)

- T_M - temperatura média aritmética das medidas efetuadas ao longo do reator (K)
- T_1, T_2, T_3, T_4 e T_5 - leituras efetuadas pelos termopares ao longo do reator (K)
- v - velocidade mássica média dos gases no reator (m/s)
- V ou V_{TOTAL} - diferença de potencial entre os eletrodos (V)
- \hat{V} - volume específico do reator (m^3/Kg)
- V_1, V_2, V_3, V_4 e V_5 - diferença de potencial elétrico entre o eletrodo e o ponto i (V)
- V_{01} - queda de tensão no eletrodo anterior (V)
- V_{5L} - queda de tensão no eletrodo posterior (V)
- x - coordenadora retangular
- x - variável independente na equação diferencial (B.1)
- $\underline{x}^{(p)}$ - p -ésima estimativa de x_1 a x_N no método de Newton-Raphson
- x_D - grau de avanço da reação D do capítulo 7
- x_F - grau de avanço da reação F do capítulo 7
- x_1 a x_N - incógnitas do sistema de equações algébricas da equação (B.37)
- X_{EQ} - conversão de vapor de água no equilíbrio

- X_{EXP} - conversão de vapor de água experimental
- y - coordenada retangular
- y - variável dependente na equação diferencial (B.1)
- y_i - fração molar do componente i
- y_N - valor numérico calculado da variável dependente da equação (B.1)
- \underline{Y} - vetor definido nas equações (B.20) e (B.21)
- $\underline{Y}^{(p)}$ - vetor definido na equação (B.44)
- \underline{WC} - vetor dos pesos na colocação ortogonal definido na equação (B.36)
- $WP(x)$ - função peso para a condição de ortogonalidade (equação (B.12))
- z - coordenada retangular
- Z^* - variável adimensional definida como Z/L
- α - coeficiente da expressão $K = K_0 \exp \{\alpha T\}$
- α - constante definida pela equação (7.12)
- β - coeficiente da expressão $\sigma = \sigma_0 \exp \{\beta T\}$
- β - constante de integração definida pela equação (7.14)
- δ - função delta de Dirac definida nas equações (B.5) e (B.6)

ΔG_f°	- energia livre padrão de formação (J/mol)
ΔH_f°	- entalpia padrão de formação (J/mol)
ΔV	- diferença de potencial na região linear do perfil de potencial elétrico ao longo do reator (V)
ΔV_{EL}	- queda de tensão nos eletrodos (V)
ϵ	- coeficiente de expansão volumétrica
η	- coeficiente definido na equação (B.44)
ν_i	- coeficiente estequiométrico do componente i (positivo para os produtos, negativo para os reagentes)
π	- número de fases
π	- produtória
ρ	- densidade molar (Kmol/l)
$\hat{\rho}$	- densidade mássica (Kg/m ³)
σ	- condutividade elétrica ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$)
τ	- tensão de cisalhamento (N/m ²)
ϕ	- função potencial elétrico (V)

LISTA DE FIGURAS

Figura nº	Título	Página
2.1	EQUILÍBRIO DO SISTEMA $C_{(s)} + H_2O(g)$ a 1 ATM [dados de Massey (1979)]	2.5
2.2	ESQUEMA DAS ZONAS PRESENTES EM UM GASEIFICADOR DE LEITO MÓVEL	2.10
2.3	DISTRIBUIÇÃO DE TEMPERATURA EM UM GASEIFICADOR DE LEITO MÓVEL [dados de Probststein e Hicks (1982)]	2.11
2.4	RESULTADOS OBTIDOS POR DIFERENTES PESQUISADORES PARA RESISTIVIDADE APARENTE DE UM LEITO FIXO DE CARVÃO VEGETAL. A) SILVEIRA (1977) B) FRANCISCO E GAMBIRÁSIO (1982) ...	2.29
2.5	COMPARAÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES TEÓRICAS PREVISTAS POR KNOWLTON ET ALII (1973) PARA DOIS SISTEMAS COM DIFERENTES CONFIGURAÇÕES DOS ELETRODOS	2.33
3.1	EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL. (A) DIAGRAMA DE BLOCOS (B) ESQUEMA DAS INSTALAÇÕES.	3.2
3.2	ESQUEMA DO SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO E DE MEDIDA DE VAZÃO NA CALDEIRA	3.3
3.3	DIMENSÕES DO REATOR ELETROTÉRMICO	3.6
3.4	ESQUEMA DE COLOCAÇÃO E NOMENCLATURA PARA OS TERMOPARES	3.8
3.5	ESQUEMA DA COLUNA PARA RESFRIAMENTO DOS GASES	3.10
4.1	CONFIGURAÇÃO DO REATOR DURANTE OS ENSAIOS SEM INJEÇÃO DE VAPOR (A1 a A4)	4.3
4.2	TEMPERATURA NOS PONTOS DE MEDIÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A.1	4.5
4.3	RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA O ENSAIO A.1 (A) TENSÃO ENTRE OS ELETRODOS EM FUNÇÃO DO TEMPO (B) CORRENTE ELÉTRICA	4.6

Tabela nº	Título	Página
4.4	POTÊNCIA ELÉTRICA INSERIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A1	4.6
4.5	TEMPERATURA NOS PONTOS DE MEDIÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A2	4.7
4.6	TENSÃO ENTRE OS ELETRODOS EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A2	4.8
4.7	CORRENTE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A2	4.8
4.8	POTÊNCIA ELÉTRICA INSERIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A2	4.9
4.9	TEMPERATURA NOS PONTOS DE MEDIÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A3	4.11
4.10	TENSÃO ENTRE OS ELETRODOS EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A3	4.12
4.11	CORRENTE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A3	4.13
4.12	POTÊNCIA ELÉTRICA INSERIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A3	4.14
4.13	TEMPERATURA NOS PONTOS DE MEDIÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A4	4.15
4.14	TENSÃO ENTRE OS ELETRODOS EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A4	4.16
4.15	CORRENTE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A4	4.16
4.16	POTÊNCIA ELÉTRICA INSERIDA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO A4	4.17
4.17	CONFIGURAÇÃO DO REATOR DURANTE OS ENSAIOS PARA OBTENÇÃO DE DADOS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E COM INJEÇÃO DE VAPOR	4.20
4.18	PERFIL DE DIFERENÇA DE POTENCIAL ELÉTRICO NO REATOR COM A TENSÃO ENTRE OS ELETRODOS IGUAL A 100V	4.22
4.19	PERFIL DE DIFERENÇA DE POTENCIAL ELÉTRICO NO REATOR COM A TENSÃO ENTRE OS ELETRODOS IGUAL A 80V	4.23

Figura nº	Título	Página
4.20	PERFIL DE DIFERENÇA DE POTENCIAL ELÉTRICO NO REATOR COM A TENSÃO ENTRE OS ELETRODOS IGUAL A 60V	4.24
4.21	PERFIL DE TEMPERATURA NO REATOR COM E SEM INJEÇÃO DE VAPOR COM A TENSÃO ENTRE OS ELETRODOS IGUAL A 100V	4.25
4.22	PERFIL DE TEMPERATURA NO REATOR COM E SEM INJEÇÃO DE VAPOR COM A TENSÃO ENTRE OS ELETRODOS IGUAL A 110V	4.26
4.23	VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA APARENTE DO LEITO COM A DENSIDADE DE CORRENTE	4.27
4.24	VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA APARENTE DO LEITO COM A TEMPERATURA	4.29
4.25	COMPARAÇÃO ENTRE VALORES DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE CARVÃO VEGETAL	4.31
4.26	QUEDA DE TENSÃO PORCENTUAL NOS ELETRODOS ($\Delta V_{EL}\%$) EM FUNÇÃO DA TENSÃO TOTAL (V) ..	4.32
4.27	QUEDA DE TENSÃO PORCENTUAL NOS ELETRODOS ($\Delta V_{EL}\%$) EM FUNÇÃO DA CORRENTE ELÉTRICA (I)	4.32
4.28	RESISTÊNCIA DE CONTATO ENTRE OS ELETRODOS E O LEITO ($\Delta V_{EL}/I$) EM FUNÇÃO DA CORRENTE ELÉTRICA (I)	4.33
4.29	QUEDA DE TENSÃO NO ELETRODO ANTERIOR (V_{O1}) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (T_1)	4.34
4.30	QUEDA DE TENSÃO NO ELETRODO POSTERIOR (V_{O5}) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (T_5)	4.34
4.31	VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS GASES EM BASE SECA COM A TEMPERATURA MÉDIA NO REATOR PARA O ENSAIO EV1	4.42
4.32	VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS GASES EM BASE SECA COM A TEMPERATURA MÉDIA NO REATOR PARA O ENSAIO EV2	4.42

Figura nº	Título	Página
4.33	VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS GASES EM BASE SECA COM A TEMPERATURA MÉDIA NO REATOR PARA O ENSAIO EV3	4.43
4.34	VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS GASES EM BASE SECA COM A TEMPERATURA MÉDIA NO REATOR PARA O ENSAIO EV4	4.43
4.35	VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO E DA COMPOSIÇÃO DOS GASES COM O TEMPO PARA O ENSAIO EV3	4.44
4.36	CORRELAÇÃO DE TODOS OS PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS COM INJEÇÃO DE VAPOR	4.45
4.37	ESQUEMAS DE ESCOAMENTO PARA GASEIFICADORES ELETROTÉRMICOS DE LEITO MÓVEL (A) GASEIFICADOR DE FLUXOS CRUZADOS (B) GASEIFICADOR DE FLUXOS PARALELOS (C) GASEIFICADOR DE FLUXOS MISTOS ..	4.47
5.1	ESQUEMA DA CONFIGURAÇÃO MODELADA	5.2
5.2	ESQUEMA DOS PERFIS DE TEMPERATURA, LINHAS EQUIPOTENCIAIS E LINHAS DE CORRENTE PARA (A) MODELO BIDIMENSIONAL (B) MODELO UNIDIMENSIONAL	5.7
6.1	VARIAÇÃO DO NÚMERO DE PONTOS DE COLOCAÇÃO	6.3
6.2	INFLUÊNCIA DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA (K) NOS PERFIS DE TEMPERATURA DO REATOR	6.5
6.3	INFLUÊNCIA DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA (K) NA CURVA CARACTERÍSTICA ELÉTRICA DO REATOR	6.6
6.4	INFLUÊNCIA DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (σ) NOS PERFIS DE TEMPERATURA DO REATOR	6.7
6.5	INFLUÊNCIA DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (σ) NA CURVA CARACTERÍSTICA ELÉTRICA DO REATOR	6.8

Figura nº	Título	Página
6.6	COMPARAÇÃO DAS CURVAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS PARA DIFERENTES EXPRESSÕES DE $\sigma = f(T)$	6.9
6.7	INFLUÊNCIA DOS COEFICIENTES DE TROCA TÉRMICA (h) NOS PERFIS DE TEMPERATURA DO REATOR	6.11
6.8	INFLUÊNCIA DOS COEFICIENTES DE TROCA TÉRMICA (h) NAS CURVAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DO REATOR	6.12
6.9	COMPARAÇÃO DOS PERFIS DE TEMPERATURA TEÓRICOS COM DADOS EXPERIMENTAIS (A) $h_1 = 80 \text{ W/m}^2/\text{K}$; $h_2 = 100 \text{ W/m}^2/\text{K}$; $h_3 = 13 \text{ W/m}^2/\text{K}$ (B) $h_1 = 80 \text{ W/m}^2/\text{K}$; $h_2 = 100 \text{ W/m}^2/\text{K}$; $h_3 = 12 \text{ W/m}^2/\text{K}$	6.13
6.10	COMPARAÇÃO DAS CURVAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS TEÓRICAS COM DADOS EXPERIMENTAIS	6.14
7.1	VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE EQUILÍBRIO DA FASE GASOSA COM A TEMPERATURA	7.15
7.2	COMPARAÇÃO ENTRE A CONVERSÃO DE VAPOR TEÓRICA E A EXPERIMENTAL	7.19
7.3	COMPARAÇÃO DOS DADOS DE COMPOSIÇÃO DE GASES EM BASE SECA DOS ENSAIOS EV1 a EV4 COM O MODELO DE EQUILÍBRIO	7.20
7.4	REATOR G3 (A) ESQUEMA GLOBAL E DIMENSÕES (B) DETALHE DOS PONTOS DE MEDIDA DE TEMPERATURA	7.21
7.5	COMPARAÇÃO DO MODELO DE EQUILÍBRIO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS DO REATOR G3. (DADOS RELACIONADOS COM A TEMPERATURA MÉDIA ARITMÉTICA DE TODAS AS MEDIDAS EFETUADAS) ..	7.22

Figura nº	Título	Página
7.6	COMPARAÇÃO DO MODELO DE EQUILÍBRIO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS DO REATOR G3 (DADOS RELACIONADOS COM A TEMPERATURA MÉDIA ARITMÉTICA DAS MÁXIMAS LEITURAS OBTIDAS EM UMA MESMA ALTURA)	7.25

LISTA DE TABELAS

Tabela Nº	Título	Página
2.1	ENERGIA LIVRE PADRÃO (ΔG°) E ENTALPIA PADRÃO DE REAÇÃO (ΔH°) PARA: (a) SISTEMA CARBONO-VAPOR (b) SISTEMA CARBONO-DIÓXIDO DE CARBONO (c) SISTEMA CARBONO-HIDROGÊNIO	2.6
4.1	ENSAIOS SEM INJEÇÃO DE VAPOR	4.4
4.2	ENSAIOS COM INJEÇÃO DE VAPOR (EV1 a EV4).	4.36
4.3	ENSAIO EV1	4.37
4.4	ENSAIO EV2	4.38
4.5	ENSAIO EV3	4.39
4.6	ENSAIO EV4	4.40
7.1	ENERGIA LIVRE PADRÃO DE FORMAÇÃO (ΔG_f°) ; ENTALPIA PADRÃO DE FORMAÇÃO (ΔH_f°) E CALOR ESPECÍFICO MOLAR (para $C_{(s)}$, $H_2O_{(g)}$, $CO_{(g)}$, $CO_2_{(g)}$, $H_2_{(g)}$)	7.6
7.2	DADOS TERMODINÂMICOS PARA AS REAÇÕES (D) $C + H_2O + CO + H_2$ (F) $CO + H_2O + CO_2 + H_2$	7.8
7.3	DADOS EXPERIMENTAIS DE CONVERSÃO DA ÁGUA PARA OS ENSAIOS COM INJEÇÃO DE VAPOR	7.17
7.4	DADOS EXPERIMENTAIS DO REATOR G3: PERFIS DE TEMPERATURA	7.23
A.1	DADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS À CONDUTI VIDADE ELÉTRICA	A.1
A.2	DADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS À RESISTÊN CIA DE CONTATO ENTRE OS ELETRODOS E O LEI TO	A.6

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A gaseificação de um sólido consiste na sua conversão em um gás que poderá ser utilizado como combustível com melhor eficiência de combustão ou como matéria prima para outros processos.

A combustão direta do carvão fornece energia de maneira adequada para muitos propósitos, porém, é inconveniente para algumas aplicações e impossível para outras. Dois dos principais motivos da importância da gaseificação do carvão são a necessidade de combustíveis que possam substituir o gás natural e os derivados de petróleo e a produção de um combustível sem poluentes ou material inerte e que possa ser mais facilmente transportado e manuseado.

O carvão pode ser gaseificado através da reação com vapor de água a elevadas temperaturas. Os gases produzidos, dependendo das condições de temperatura e pressão, são constituídos principalmente por metano ou por misturas de monóxido de carbono e hidrogênio (o chamado gás de síntese). Este processo é globalmente endotérmico. Nos sistemas convencionais, a energia necessária às reações é suprida através da queima de parte do próprio carvão. Nos sistemas eletrotérmicos, o aquecimento do reator é obtido por efeito Joule, passando-se uma corrente elétrica através de um leito de partículas condutoras de carvão. Os gaseificadores eletrotérmicos apresentam a vantagem de possuir maior versatilidade de operação que os sistemas convencionais e produzir uma corrente gasosa sem os produtos secundários provenientes da combustão do carvão. Têm a vantagem de usar uma energia nobre como a elétrica.

O processo de gaseificação de carvão vegetal e/ou madeira em reator eletrotérmico de leito fixo vem sendo estudada

do por pesquisadores do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, do Instituto de Física da USP e do Instituto de Eletrotécnica da USP, cujo interesse é viabilizar este processo para produzir gás de síntese.

O presente trabalho, que se enquadra nesta linha de pesquisa, tem por objetivo estudar o processo eletrotérmico de gaseificação de carvão em reator de bancada descontínuo de leito fixo. O estudo foi realizado tanto experimental quanto teoricamente a fim de levantar informações a respeito do processo que possam ser utilizadas na concepção dos sistemas industriais.

A parte experimental está voltada para a avaliação do comportamento elétrico e da fase de aquecimento do reator e do comportamento do sistema quando há reação, principalmente, no que diz respeito à variação da composição dos gases produzidos.

Paralelamente ao trabalho experimental, foram desenvolvidos modelos matemáticos para estudar o aquecimento do reator e a variação da composição dos gases de um ponto de vista teórico.

O capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica a respeito da gaseificação de carvão com atenção especial para o processo eletrotérmico e para a descrição das características elétricas do leito.

O equipamento experimental, instalado no Instituto de Eletrotécnica da USP, é descrito no capítulo 3. Os resultados experimentais obtidos estão mostrados no capítulo 4, divididos em ensaios sem injeção de vapor, ensaios para o cálculo da condutividade elétrica aparente do leito e ensaios com injeção de vapor.

No capítulo 5 é desenvolvido um modelo matemático unidimensional e estático para estudar a fase de aquecimento

(sem Injeção de vapor) e o comportamento elétrico do reator. Sua simulação é apresentada no capítulo 6 mostrando a influência das condutividades térmica e elétrica do leito e dos coeficientes de troca térmica com o ambiente, sendo estes últimos parâmetros do modelo. É apresentada, ainda no capítulo 6, a comparação entre os resultados obtidos com a simulação e os dados experimentais.

Um modelo matemático de equilíbrio é apresentado no capítulo 7 onde se estuda a variação da composição dos gases e da conversão de vapor com a temperatura do ponto de vista teórico. Os resultados obtidos com o modelo são comparados a dados experimentais.

Finalmente, o capítulo 8 traz as conclusões do trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Introdução

Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica a respeito da gaseificação de carvão. Da vastíssima literatura encontrada sobre o assunto procurou-se destacar temas e trabalhos que fossem de características gerais ou que estivessem relacionados diretamente com alguns dos aspectos particulares tratados no presente trabalho.

A revisão se inicia com uma rápida apresentação do processo geral de gaseificação e dos equipamentos normalmente utilizados. A seguir, tem-se uma descrição de alguns dos modelos matemáticos desenvolvidos para o estudo da gaseificação de uma partícula e para o estudo do gaseificador. O processo eletrotérmico de gaseificação de carvão é apresentado posteriormente, sendo que a maior parte da literatura encontrada sobre o assunto trata de equipamentos de leito fluidizado. Finalmente, segue-se uma revisão a respeito das características elétricas de um leito de partículas condutoras de carvão. Estas características determinam em grande parte as condições e possibilidades de operação de um gaseificador eletrotérmico.

2.2 - A Gaseificação de Carvão

A gaseificação de um combustível sólido é a conversão deste sólido em um gás, que poderá ser utilizado como combustível com melhores características de transporte e melhor eficiência de combustão ou como matéria prima para outros processos. É uma técnica bastante antiga que tem agora sua importância renovada pela busca de fontes alternativas de energia que substituam os derivados de petróleo.

Segundo Massey (1979) deve-se a Jean Baptiste van Helmont a associação do termo gás com o carvão. O médico belga van Helmont, falecido em 1644, desde cedo interessado pela alquimia, trabalhava em seu laboratório quando fez a espantosa descoberta de que o carvão ao ser aquecido despreendia um "espírito", desconhecido até então, não susceptível de ser confinado em um vaso ou reduzido a um corpo visível. Chamou a essa substância de gás referindo-se ao termo latino chaos, correspondente ao grego Khaôs, que significa "sem forma". Segundo suas próprias palavras: "Halitum illud gas uocauit non longe a chaos ueterum" ("Chamei aquele sopro de gás não distintamente do caos dos antigos", citado em Silveira Bueno (1968)). Antes da descoberta dos escritos de van Helmont a explicação corrente nos dicionários era a origem onomatopaica do termo para representar o ruído próprio de um vapor que se desprende. Alguns estudiosos, ainda, defendiam a hipótese de o termo derivar do alemão "gust" que significa "espírito", "fantasma". Hoje o termo gás faz parte de nosso vocabulário cotidiano, muitas vezes associado à idéia de combustível.

Enquanto a combustão direta do carvão fornece energia de maneira adequada para muitos propósitos, ela é inconveniente para algumas aplicações e impossível para outras. As primeiras aplicações do gás proveniente do carvão estão relacionadas a técnicas de iluminação e alguns usos para manufaturas como a do vidro onde os gases são mais facilmente controlados e não depositam material particulado na peça que está sendo tratada.

Provavelmente o mais elementar processo de "gaseificação" é a pirólise simples ou o aquecimento do carvão na ausência de ar para produzir gás combustível. Grandes quantidades de sólido residual, ou aproximadamente carbono puro, são deixadas como resultado dessa operação. Isto é bom se se deseja produzir um sólido com altíssimo teor de carbono, porém, indesejável se se deseja maximizar a produção de gases. Cedo se descobriu que quando uma mistura de ar e vapor era posta em contato com um leito incandescente de carvão, o oxigênio do ar reagia

com parte do carbono para produzir monóxido e dióxido de carbono, liberando energia suficiente para que o vapor reagisse com o restante do carbono formando mais monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. Mais tarde, descobriu-se que a composição dos gases resultantes dessa gaseificação podia variar bastante dependendo das condições em que fosse feito o contato carvão-vapor de água-oxigênio.

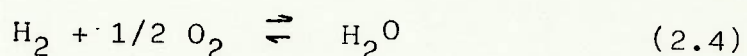
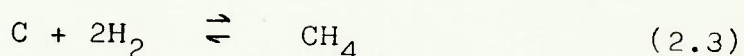
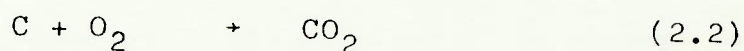
Muitas das substâncias combustíveis podem ser gaseificadas por uma ou mais das seguintes maneiras:

1. evaporação por aquecimento;
2. pirólise;
3. combustão com ar ou oxigênio;
4. reação com vapor de água;
5. reação com hidrogênio;
6. reação com dióxido de carbono.

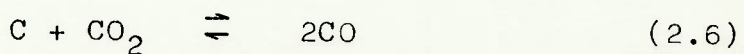
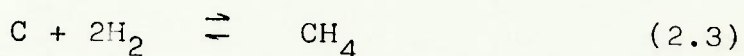
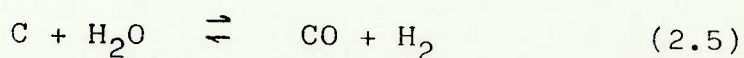
Há ainda outras formas de gaseificação mas que juntamente com os itens 1 e 2 da lista anterior são de importância reduzida quando comparados com os processos dos itens 3 a 6. Estes processos são compostos por um número muito grande de reações. No entanto, observando-se as informações a respeito do equilíbrio pode-se determinar as espécies que estarão presentes em quantidades significativas. Um número limitado de reações pode, então, ser selecionado e usado para determinar as características de um gaseificador. Mesmo com este número limitado há uma certa dificuldade em se encontrar dados cinéticos confiáveis para todas as reações que compõem os modelos cinéticos mais complexos.

A figura 2.1 mostra um diagrama do equilíbrio do sistema $C(s) + H_2O(g)$ a 1 atm. Vê-se que há um desaparecimento rápido com o aumento da temperatura de espécies como CH_4 e CO_2 e o quase completo desaparecimento do H_2O a temperaturas próximas a 3000 K. Os gaseificadores normalmente operam em níveis

de temperatura variando de 800 a 1500 K e, portanto, de acordo com a figura 2.1 as espécies que estarão presentes em quantidades apreciáveis são: monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano e água. Para selecionar as equações químicas representativas é conveniente começar escrevendo as equações de formação dessas espécies:



Como o oxigênio não está presente no equilíbrio, deve ser eliminado deixando:



Este procedimento de escrever as reações de formação e eliminar as espécies não presentes no equilíbrio é suficiente para determinar a estequiometria do sistema mas geralmente não o é para determinar a cinética do sistema. Estas equações podem ser usadas para determinar a composição de equilíbrio dos gases dadas as condições de temperatura e pressão.

A tabela 2.1 mostra as variações da entalpia de reação das três reações com a temperatura. Uma vez que estas três reações podem representar a estequiometria do sistema, vê-se que o processo de gaseificação é, no global, endotérmico. No processo de gaseificação tradicional a energia requerida pelas reações endotérmicas é suprida pela combustão com oxigênio de parte do próprio carvão através das reações altamente exotérmicas:

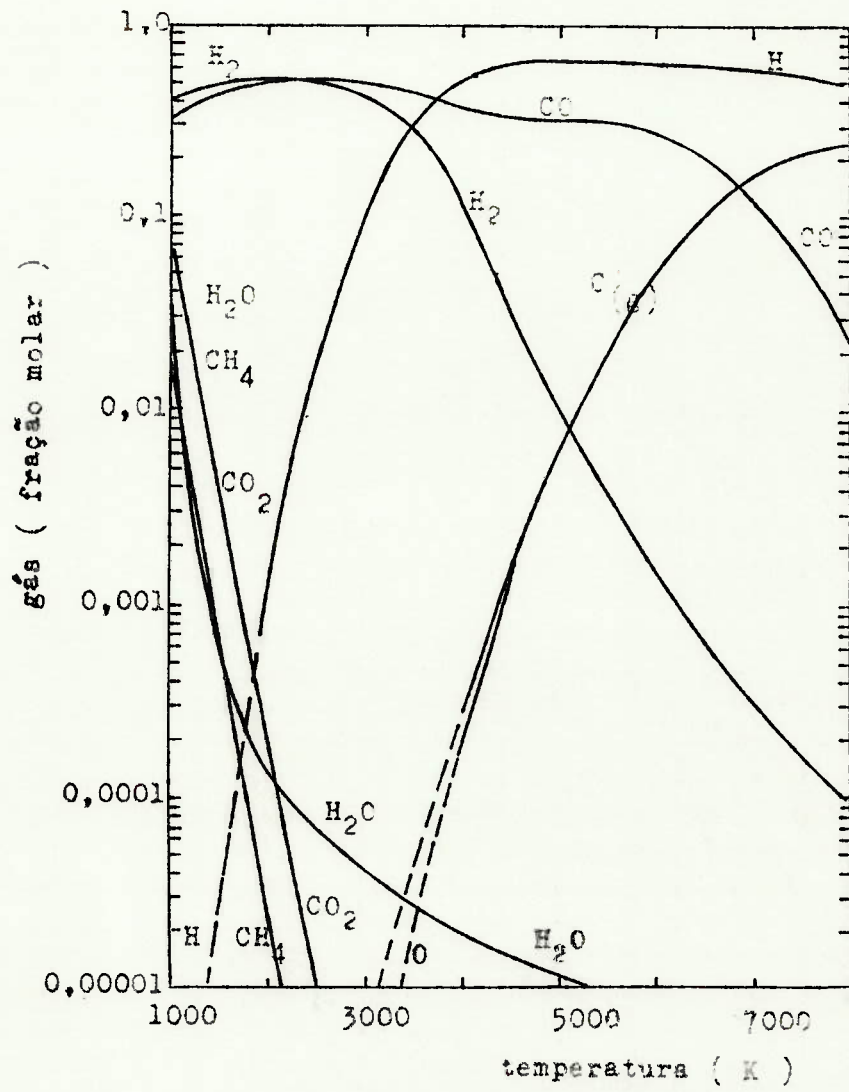


Fig. 2.1 - Equilíbrio do sistema $C_{(s)} - H_2O$ a 1 atm
 [dados de Massey (1979)]

(a) $C_{(s)} + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$			(b) $C_{(s)} + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$			(c) $C_{(s)} + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$		
T (K)	ΔG_T° $\times 10^{-4}$ (J)	ΔH_T° $\times 10^{-5}$ (J)	T (K)	ΔG_T° $\times 10^{-4}$ (J)	ΔH_T° $\times 10^{-5}$ (J)	T (K)	ΔG_T° $\times 10^{-4}$ (J)	ΔH_T° $\times 10^{-4}$ (J)
298,16	9,1237	1,31177	298,16	11,9732	1,72300	298,16	-5,0745	-7,4776
400	7,7372	1,32602	400	10,1620	1,73194	400	-4,4822	-7,7869
500	6,3436	1,33668	500	8,3700	1,73474	500	-3,2767	-8,0682
600	4,9307	1,34446	600	6,5739	1,73315	600	-2,2952	-8,3161
800	2,0758	1,35311	800	3,0033	1,72191	800	-0,2286	-8,7036
1000	-0,7991	1,35620	1000	-0,5330	1,70469	1000	1,9270	-8,9594
1500	-7,9867	1,34993	1500	-9,2102	1,64888	1500	7,4279	-9,2207

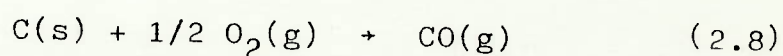
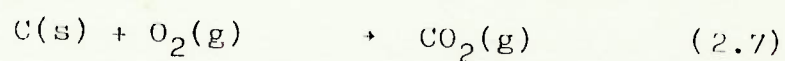
Tabela 2.1: Energia Livre Padrão (ΔG°) e Entalpia Padrão de Reação (ΔH°) para:

(a) Sistema Carbono-Vapor

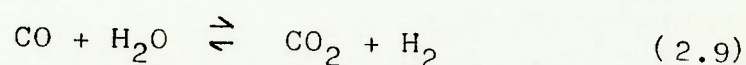
(b) Sistema Carbono-Dióxido de Carbono

(c) Sistema Carbono-Hidrogênio

[DADOS DE MASSEY (1979)]

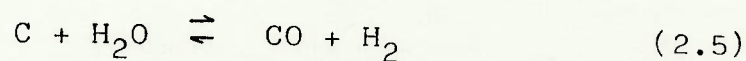


As finalidades a que se destinam os gases produzidos determinam as condições de gaseificação. Estas condições foram estudadas através do equilíbrio das reações (2.3), (2.5) e (2.6) por Probststein e Hicks (1982). Segundo estes autores a produção de hidrogênio e monóxido de carbono aumenta com a diminuição do oxigênio na alimentação, com a diminuição da pressão e com o aumento da temperatura. O hidrogênio aumenta e o monóxido de carbono diminui com o aumento da vazão de vapor sendo que este efeito é menos pronunciado para altas vazões. Uma quantidade adicional de vapor pode ser suprida em um conversor "shift" no qual a relação hidrogênio - monóxido de carbono aumenta em virtude da oxidação de parte do monóxido de carbono através da reação (reação "shift"):

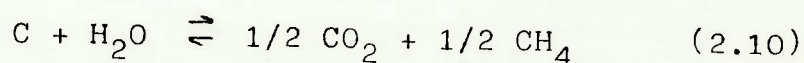


A produção de metano é favorecida por baixas temperaturas e altas pressões. A formação de dióxido de carbono aumenta, aumentando o oxigênio da alimentação. Entretanto, a altas temperaturas a formação de CO_2 é suprimida em favor do monóxido de carbono.

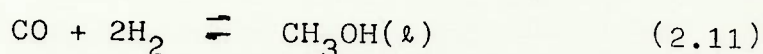
Em resumo, pode-se dizer que a altas temperaturas e baixas pressões a gaseificação produz essencialmente gás de síntese (mistura H_2 e CO) e é governada pela equação:



Com baixas temperaturas e altas pressões tem-se a produção principalmente de metano, de acordo com a equação:



Os gases produzidos no processo de gaseificação têm geralmente baixo ou médio poder calorífico. A energia desses gases pode ser usada diretamente, por exemplo, para geração de eletricidade, produção de vapor ou combustão em uma turbina a gás. Entretanto, o próprio carvão pode ser usado para estes fins. Dois dos principais motivos da importância da gaseificação de carvão são a necessidade de combustíveis que possam substituir o gás natural e os derivados de petróleo e a produção de um combustível sem material inerte e que possa ser mais facilmente transportado e manuseado. O produto direto da gaseificação de carvão vegetal, por exemplo, segundo Assumpção (1981), é uma das fontes alternativas para a substituição de óleo combustível em caldeiras existentes. Embora a queima direta da madeira seja uma solução mais interessante, principalmente do ponto de vista energético, não é possível transformar uma caldeira existente a óleo em caldeira a lenha sem que sejam realizadas extensas modificações nos equipamentos. Para a utilização do gás basta uma adaptação nos queimadores. Uma outra alternativa para a utilização do gás é como matéria prima para síntese de metanol, amônia e hidrocarbonetos. Para atender a esses fins os produtos da gaseificação devem sofrer processos posteriores de purificação. No caso do gás de síntese, além da purificação pode-se aumentar a relação H_2/CO em um conversor "shift". Uma mistura em que esta relação seja 2 pode, por exemplo, ser usada na síntese de metanol através da equação:



Segundo Assumpção (1981) os processos e equipamentos de gaseificação podem ser classificados de várias maneiras como, por exemplo:

- a. quanto à fonte de energia para o processo de gaseificação:

Autotérmico: a energia necessária ao processo provém da queima de parte do próprio carvão;

Alotérmico: a energia necessária provém de outra fonte que não o carvão (aquecimento externo, aquecimento interno por efeito Joule, etc);

- b. quanto à pressão de operação no gaseificador;
- c. quanto ao tipo de leito no gaseificador. O tipo de leito estabelece a granulometria do material a ser utilizado. De acordo com Wiltgen (1981), nos gaseificadores de leito fixo o tamanho da partícula varia de 5 a 50 mm, enquanto o leito fluidizado emprega uma granulometria de 1 a 10 mm:
- d. quanto ao movimento relativo dos gases e do combustível no gaseificador:
 - concorrente
 - contracorrente
 - misto
- e. quanto à forma de descarga das cinzas:
 - cinzas fundidas
 - cinzas sólidas

Cabe aqui ressaltar que o termo leito fixo é atualmente usado para designar um leito de carvão suportado por uma grelha. O nível do carvão e, portanto, da zona de reação é mantido constante pela alimentação de carvão na parte superior e retirada das cinzas na parte inferior, de modo que o leito se move do topo para o fundo do reator através de uma zona de gaseificação que é fixa. Assim, muitos autores designam este tipo de equipamento por leito móvel.

A figura 2.2 apresenta um esquema das várias zonas presentes em um gaseificador de leito móvel contracorrente para processos autotérmicos.

A figura 2.3 mostra um perfil de temperatura típico de um gaseificador contracorrente autotérmico. Nota-se a presença de uma temperatura máxima entre as zonas de combustão e gaseificação. Esta temperatura máxima determina as condições das cinzas (sólidas ou fundidas) e, portanto, algumas características de operação do reator uma vez que com cinzas sólidas as máximas temperaturas admissíveis são menores. Isto exige um

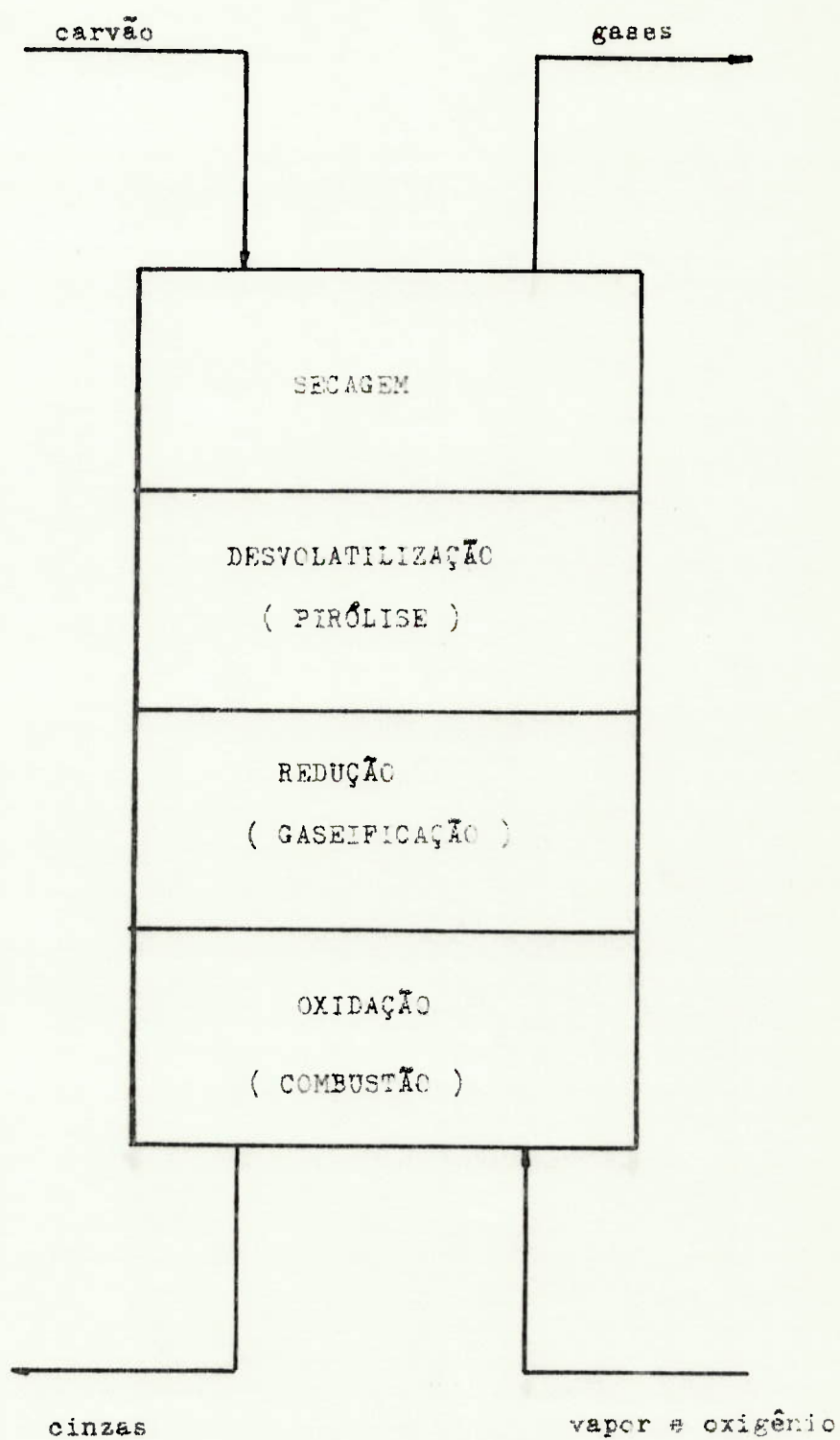


Fig. 2.2 - Esquema das zonas presentes em um gaseificador de leito móvel

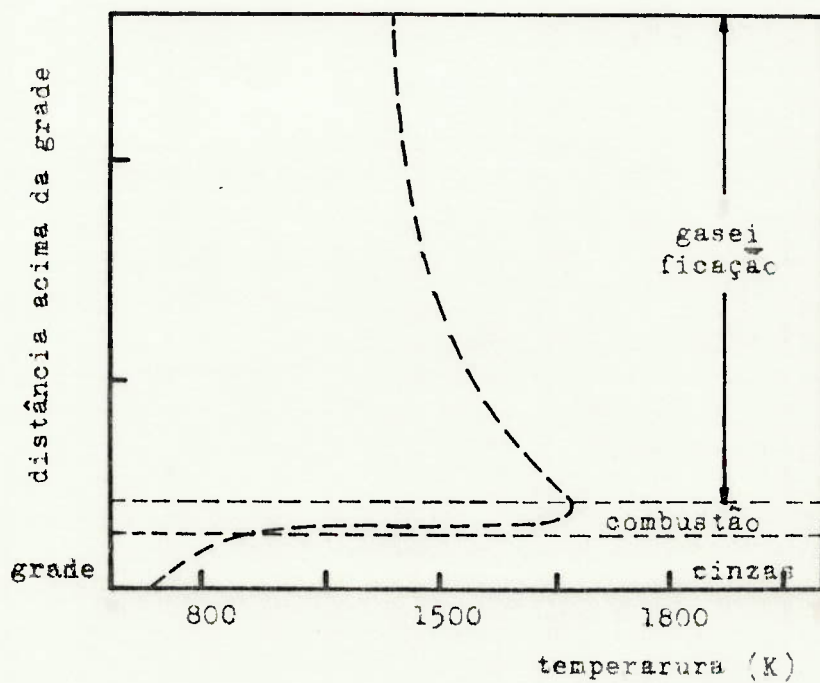


Fig. 2.3 - Distribuição de temperatura em um gaseificador de leito móvel [dados de Probst e Hicks (1982)]

ajuste freqüente da mistura vapor - oxigênio da alimentação a fim de manter a zona de oxidação a temperaturas inferiores à de fusão das cinzas.

A gaseificação em leito fluidizado utiliza partículas bem menores, o que aumenta a área de contato entre os reagentes aumentando assim, a taxa de gaseificação e diminuindo as dimensões do equipamento. Entretanto, os gaseificadores de leito fluidizado apresentam problemas quando processam carvões com tendência a se aglomerar. O carvão adicionado ao reator atinge rapidamente a temperatura do leito. Como as reações de pirólise e gaseificação não são rápidas o suficiente para utilizar toda a energia disponível, a temperatura do reator tende a subir. Pode-se atingir um nível em que uma partícula de carvão comece a fundir aglomerando-se com outras partículas com as quais se choça. Essas partículas maiores saem no fundo do reator juntamente com as cinzas sem serem gaseificadas.

Há ainda os gaseificadores com leito de arraste que utilizam partículas com tamanho entre 1 e 200 micra. O carvão pulverizado é introduzido juntamente com o oxigênio e o vapor. O carvão é queimado no gaseificador produzindo temperaturas da ordem de 2300 K. As perdas e as reações endotérmicas reduzem a temperatura a 1800 K. A cinza do carvão se funde e aproximadamente a metade escorre pelas paredes do gaseificador fluindo para um tanque com água. A cinza restante deixa o gaseificador arrastada pelos gases na forma de uma névoa. Na saída do gaseificador os gases recebem uma injeção de água para abaixar a temperatura e solidificar a cinza.

2.3 - Modelos para a Gaseificação de uma Partícula e para Gaseificadores

A cinética do processo de gaseificação é governada por reações gás-sólido não catalíticas. Em geral, considera-se que estas reações consistem das seguintes etapas:

1. difusão do reagente gasoso através do filme de gás que envolve o sólido;
2. difusão do reagente através da camada de produto sólido poroso (cinzas);
3. absorção do gás reagente na superfície do sólido;
4. reação química na superfície do sólido;
5. dessorção dos produtos gasosos;
6. difusão dos produtos gasosos através da camada de cinzas;
7. difusão dos produtos através do filme de gás que envolve o sólido.

Como essas etapas são consecutivas, se uma delas é muito mais lenta do que as outras, esta controlará a velocidade de reação global. Entretanto, a maioria das reações gás-sólido são influenciadas por mais de uma etapa.

Para tais reações usam-se normalmente três tipos de modelos cinéticos matemáticos idealizados:

- a. modelo volumétrico, também chamado de conversão progressiva, ou ainda, homogêneo;
- b. modelo de núcleo sem reagir;
- c. modelo "partícula-pellet".

Quando a porosidade do sólido sem reagir é muito pequena, de maneira a tornar o sólido praticamente impermeável ao gás reagente, a reação ocorrerá na superfície do sólido ou na interface sólido não reagido-cinzas. O mesmo acontece quando a velocidade da reação química (etapa 4) é alta e a difusão é suficientemente lenta. Tais reações são consideradas reações heterogêneas de superfície e para elas se emprega o modelo de núcleo sem reagir. Quando as cinzas permanecem aderidas à superfície do sólido que não reagiu, a partícula tem diâmetro constante durante a reação. Caso contrário, ou seja, se as cinzas não se mantêm aderidas ao sólido, a partícula tem diâmetro

variável. Neste caso o modelo de núcleo sem reagir é chamado de modelo de núcleo exposto. Pode ainda acontecer de a porosidade do sólido sem reagir ser suficiente para que a reação não se dê em uma superfície bem definida mas sim em uma frente difusa.

Em muitos casos pode-se assumir que o sólido é poroso o suficiente para permitir a passagem livre dos reagentes e produtos gasosos através de sua estrutura. Se a difusividade dos gases através do sólido é alta e os reagentes sólidos estiverem igualmente distribuídos através da partícula, pode-se dizer que o gás reagente penetra e reage simultaneamente em todo sólido, embora seja mais provável que as velocidades de reação sejam diferentes nos diferentes pontos da partícula. A mesma situação é verificada quando a etapa de reação química de superfície é lenta em relação às etapas de difusão. Em tais casos usa-se o modelo volumétrico. Se as propriedades do sólido e dos gases são tais que possibilitem as mesmas velocidades de reação em todo sólido, usa-se o modelo homogêneo.

Na realidade a distribuição dos reagentes sólidos na fase sólida não pode ser considerada homogênea na escala molecular. Entretanto, pode-se considerar que os reagentes sólidos estão distribuídos em pequenas porções através da fase sólida. Em cada uma dessas porções a velocidade de reação é descrita por um dos modelos acima mencionados. A velocidade global dependerá das distribuições das porções no sólido, da estrutura do sólido, da velocidade de reação intrínseca e das propriedades de transporte do gás no reagente. Esse tipo de descrição é adotado nos modelos "partícula-pellet".

Os modelos volumétricos e de núcleo sem reagir foram estudados por muitos investigadores. Não há solução geral para as equações resultantes dos modelos. Wen (1968), Wen e Yang (1970), Wen e Wei (1970) e Wen e Wei (1971) desenvolveram soluções analíticas para partículas esféricas com reações de ordem zero ou de primeira ordem em relação à concentração dos gases mas independente da concentração do sólido.

Szekely e Evans (1971) aplicaram o modelo "partícula-pellet" considerando cada porção do sólido ("pellet") isotérmica e com resistência à difusão na camada de cinzas desprezível. Pigford e Sliger (1973) aplicaram o mesmo modelo considerando a difusão através das cinzas a etapa controladora. Sampath et alii (1974) efetuaram a análise transiente do modelo "partícula-pellet".

Na modelagem da gaseificação de uma partícula de carvão os pesquisadores, muitas vezes, usam modelos cinéticos empíricos como o de Johnson (1974) ou ainda cinéticas simplificadas que assumem velocidade de reação uniforme através da partícula negligenciando os efeitos de transporte (modelo volumétrico).

Arri e Amudson (1978a) desenvolveram um modelo para a gaseificação de uma única partícula de carvão circundada por uma camada de oxigênio e vapor de água. Foram consideradas seis reações principais e os efeitos de transporte de massa e energia foram relacionados através do uso do modelo de núcleo sem reagir.

Srinivas e Amudson (1980) modelaram a gaseificação de uma partícula de carvão acoplando os efeitos de reação e de transporte para determinar a influência de parâmetros como a temperatura ambiente, concentração ambiente das espécies reagentes, pressão do sistema e tamanho da partícula. O modelo desenvolvido consistiu da aplicação das equações do balanço de massa e energia conjuntamente às equações de Stefan-Maxwell. Foram incluídas também a difusão intra-partícula e as mudanças de estrutura na partícula durante a gaseificação. Em virtude da complexa álgebra envolvida, estes autores foram forçados a adotar algumas hipóteses que tornam as previsões quantitativas do modelo questionáveis. Assumiram, por exemplo, que a difusividade de todos os componentes é igual, exceto a do hidrogênio, que é infinita. Nenhuma previsão foi feita em relação à difusão de Knudsen.

Em trabalho posterior, Haynes (1982) suprimiu estas limitações e apresentou um método geral de solução para o modelo capaz de tratar um número qualquer de reações e componentes.

Lee et alii (1984) usaram um modelo para a gaseificação de uma partícula com a finalidade de interpretar dados diferenciais termogravimétricos. O modelo leva em consideração os principais fatores físicos que influenciam a velocidade de gaseificação como a mudança na área superficial e na porosidade da partícula, a energia de ativação e a difusividade efetiva. A partir do modelo e dos dados experimentais foram obtidos valores para as constantes da velocidade específica de gaseificação baseadas na área superficial e na energia de ativação.

As informações obtidas através dos modelos para uma partícula podem ser utilizadas na modelagem global do gaseificador.

Arri e Amudson (1978b) desenvolveram um modelo matemático para um gaseificador de carvão de leito móvel operando em estado estacionário. O reator foi dividido em duas zonas. A zona de combustão foi definida como sendo aquela em que a fração molar do oxigênio não é nula. Não se consideram resistências ao transporte de massa e energia e, portanto, a temperatura e concentração na partícula são as mesmas da corrente gasosa. A reação "shift" foi considerada em equilíbrio. As demais reações seguiram a cinética descrita por Johnson (1974). Considerou-se a radiação térmica e a partir da simulação do modelo concluiu-se que a máxima temperatura do reator é fortemente influenciada por este fenômeno e sua posição é uma função da vazão de sólido.

Yoon et alii (1978) elaboraram um modelo matemático para um gaseificador de leito móvel contracorrente pressurizado e resfriado com uma camisa de água (gaseificador tipo Lurgi). A zona de reação foi dividida em duas regiões: um núcleo adiabático e uma camada limite que o envolve onde há troca de calor com a camisa. No núcleo adiabático considerou-se que

as reações de combustão e gaseificação ocorriam simultaneamente. A hipótese de equilíbrio da reação "shift" foi assumida e posteriormente testada, verificando-se sua validade. Não foram considerados gradientes radiais de temperatura e concentração nem dispersão axial de massa e energia. Dois tipos de comportamento da partícula foram estudados no modelo de núcleo não reagido: cinzas aderidas à partícula e cinzas segregadas das partículas (modelo de núcleo exposto). Acima da zona de reação estão as zonas de secagem e desvolatilização. Estes processos foram considerados instantâneos e os efeitos térmicos da desvolatilização foram desprezados. Os resultados obtidos com esse modelo, que considera temperaturas iguais nas duas fases concordaram razoavelmente com dados experimentais.

Biba et alii (1978) formularam um modelo matemático para a gaseificação em leito fixo a altas pressões. O reator foi dividido em quatro zonas, oxidação, redução, degaseificação (ou desvolatilização) e secagem. Na zona de redução foram aplicadas expressões cinéticas simples para faixas de temperatura onde a reação química ou a difusão na partícula ou a difusão no filme de gás é a etapa controladora da velocidade de reação. Nas zonas de desvolatilização e secagem foram usados modelos simplificados para determinar o volume do reator necessário a cada uma destas etapas.

Yoon et alii (1979) estudaram as regiões de operação de um gaseificador de leito móvel em um diagrama triangular mostrando as vazões de alimentação de carbono, oxigênio e vapor. Pela análise efetuada, o desempenho do reator mostrou-se determinado unicamente por restrições estequiométricas e termodinâmicas. Estas restrições limitam as regiões de operação no diagrama triangular, sendo que os pontos de operação usuais para um gaseificador com cinzas secas não correspondem a pontos (ou linhas) de equilíbrio termodinâmico.

Denn et alii (1979) desenvolveram um modelo para gaseificadores de leito móvel sem levar em conta considerações a respeito da cinética do processo. Os modelos cinéticos pre-

dizem perfis de composição e temperatura ao longo do reator as sim como também as condições de saída. Entretanto, os únicos dados disponíveis em instalações industriais ou piloto para a validação do modelo são as composições de saída. Os autores afirmam que embora os perfis no reator sejam bastante influenciados pelos parâmetros do modelo, as condições de saída não o são.

A concentração e temperatura dos gases de saída podem ser estimadas sem considerações cinéticas detalhadas assu mundo-se que:

- a. a conversão do carbono é dada;
- b. todo oxigênio da alimentação é consumido;
- c. a reação "shift" está em equilíbrio. Este equilíbrio é atingido adiabaticamente tanto na zona de combustão como na zona de gaseificação.

Estas hipóteses são suficientes para determinar a composição e temperatura no fim da zona de gaseificação. As con dições de saída podem ser determinadas incluindo no modelo a des volatilização e a secagem conforme Yoon et alii (1978).

Os resultados obtidos por Denn et alii (1979) con cordaram com os resultados de modelos cinéticos quando a reação carvão-hidrogênio é desprezível.

Kosky e Floess (1980) também elaboraram um modelo global para a gaseificação de carvão em reator de leito móvel. Os processos químicos que ocorrem no reator são ignorados com exceção dos seguintes:

- a. os gases que emergem do topo do reator estão na composição de equilíbrio da reação "shift" e na temperatura de saída da zona de gaseificação;
- b. adicionados a estes gases estão os produtos da desvolati lização do carvão;

c. todo oxigênio da alimentação é consumido.

O modelo tem como dado a relação carvão/oxigênio na alimentação. A conversão do carvão é obtida através dos balanços de massa por componente e do balanço de energia. A comparação com dados experimentais confirmou a hipótese de equilíbrio da reação "shift". Esta hipótese parece ser plausível no caso do gaseificador de leito fixo, pois, a operação contracorrente aumenta o tempo de contato possibilitando a conversão até aproximadamente a de equilíbrio. A comparação é pobre nos casos em que a formação de metano é apreciável, pois, esta se deve principalmente à reação de hidrogaseificação que não é considerada no modelo.

Cho e Joseph (1981) estenderam o modelo desenvolvido por Yoon et alii (1978) de forma a considerar temperaturas diferentes no gás e no sólido. Foram efetuados balanços materiais na zona de desvolatilização de modo a se obter uma representação mais precisa do carvão. Os autores lembram que a reação "shift" é catalisada pela matéria mineral do carvão e, portanto, a cinética desta reação foi incorporada ao modelo. O sistema de equações diferenciais resultante da aplicação dos balanços de massa e energia mostrou-se do tipo "stiff". A hipótese de estado pseudo-estacionário foi adotada para se obter um tempo de resolução razoável. Os resultados se mostraram em acordo com dados experimentais.

No modelo heterogêneo apresentado por Arri e Amudson (1987b) o reator foi dividido em zonas de combustão e gaseificação. Isto resultou em um modelo de múltiplos pontos de condição de contorno ("multi-point boundary value problem") envolvendo o ponto no fim do reator e o ponto entre as duas zonas de reação. Não fazendo distinção entre as duas zonas, Cho e Joseph (1981) suprimiram o problema de determinação da interface. Os resultados obtidos com as duas análises são qualitativamente semelhantes.

Kim e Joseph (1983) desenvolveram um modelo matemático para prever o comportamento dinâmico de um gaseificador de carvão de leito móvel. O modelo se limita a gaseificadores com as cinzas secas e foi utilizado para estudar o regime transiente do gaseificador quando submetido a mudanças das variáveis de operação (vazão de alimentação do carvão, vazão de oxigênio e vazão de vapor). Foram examinados os efeitos da mudança em degrau dessas variáveis assim como o controle do reator quando submetido a distúrbios típicos.

Um modelo unidimensional para descrever os processos físico-químicos que ocorrem na chamada gaseificação "insitu" foi desenvolvido por Massaquoi e Riggs (1983). O modelo considera a vaporização da umidade do carvão e a existência de uma frente móvel de evaporação, as reações de pirólise e gaseificação na zona quente, a difusão molecular e escoamento de Darcy através do carvão seco poroso, o efeito de resfriamento por transpiração do vapor de água e dos gases da pirólise, a dependência com a temperatura da cinética da reação e da condutividade térmica do carvão e, finalmente, a porosidade variável da partícula em virtude da reação.

Purdy et alii (1981) apresentam um modelo para a gaseificação de carvão desvolatilizado em um reator de leito fluidizado. O modelo trata o gaseificador como dois estágios de mistura perfeita sendo o primeiro estágio de combustão e o segundo de gaseificação. Não são incluídos os efeitos da pirólise uma vez que o carvão tratado é devolatilizado.

Caram e Amudson (1978) efetuaram um estudo paramétrico da gaseificação de carvão em reator de leito fluidizado com a finalidade de identificar os parâmetros de projeto mais relevantes. O estudo foi efetuado através da aplicação das equações de conservação de massa e energia considerando-se os modelos de mistura perfeita, de Kunii e Levenspiel (1968) e o modelo de Davidson e Harrison (1963) com mistura perfeita na fase densa. São mostrados os efeitos da cinética química, a evolução

da reatividade e densidade do carvão, a distribuição do tempo de residência, o tamanho das bolhas e das nuvens e o tipo de escoamento da fase densa. Na faixa de temperatura considerada a conversão do carbono manteve-se afastada da conversão de equilíbrio e dependente da vazão de alimentação do oxigênio e das características das bolhas e das nuvens.

Um gaseificador de carvão com leito de arraste foi modelado por Govind e Shah (1984). O reator foi dividido em três seções: de pirólise e combustão dos voláteis, de combustão e gaseificação e de gaseificação. Em cada seção são considerados os balanços de massa, energia e quantidade de movimento e a cinética das reações correspondentes. A composição do gás de saída mostrou-se dependente, essencialmente, de três parâmetros: a vazão de combustível, a relação oxigênio - combustível e a relação vapor-combustível.

2.4 - O Processo Eletrotérmico de Gaseificação de Carvão

O reator eletrotérmico é um leito de partículas condutoras aquecido eletricamente por efeito Joule através da passagem de corrente elétrica entre eletrodos colocados no equipamento.

Johnson (1961) foi talvez o primeiro a descrever as características e as aplicações potenciais de um reator eletrotérmico. As principais aplicações estão relacionadas com processos que exijam substancial suprimento de energia (nível de temperatura aproximadamente 1300 K) por necessitarem altas temperaturas e rápido aquecimento e em processos em que haja necessidade de evitar a contaminação dos gases com produtos de combustão. Johnson (1961) lembra que muitos reatores com leito fluidizado são aquecidos por combustão freqüentemente realizada em uma câmara separada da zona de reação. A transferência de calor, nestes casos, tem duas características que a tornam pouco eficiente em elevadas temperaturas (a partir de 1300 K):

- a. a taxa de transferência de calor depende da diferença de temperatura entre o gás e o leito. A temperaturas próximas a 1500 K isto constitui uma séria limitação;
- b. quando se tem um nível de temperatura elevado, apenas uma fração relativamente pequena da entalpia do gás é transferida para o leito. Para uma eficiência razoável do combustível é necessário o uso posterior de um trocador de calor.

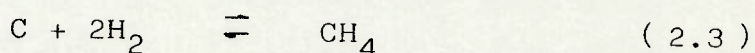
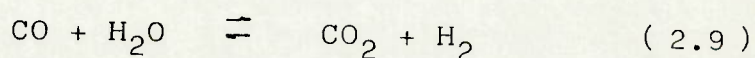
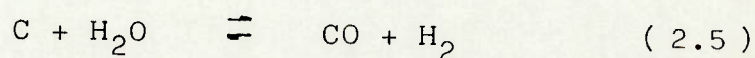
Estas limitações não se aplicam ao reator eletrotérmico, uma vez que a energia é fornecida diretamente ao sistema reagente e a eficiência do aquecimento elétrico não é limitada por altas temperaturas. As reações que podem ser realizadas nesse tipo de equipamento estão limitadas à natureza do leito enquanto condutor de eletricidade.

Goldberger et alii (1965), em trabalho desenvolvido em reator eletrotérmico de leito fluidizado, sugeriram que, seu maior uso é na indústria metalúrgica, na indústria química principalmente a de processos orgânicos e como aquecedor de gás para altas temperaturas. Os autores dizem ainda que as propriedades do leito governam as características de operação. A composição, resistividade específica, tamanho e forma das partículas são fatores significantes. A resistência total é a combinação da resistência elétrica entre os eletrodos e o leito e a resistência através do leito. A resistência controladora dependerá do contato entre os eletrodos e o leito e a resistência do próprio leito. A elevadas temperaturas a fase gasosa pode apresentar uma condutividade apreciável. Esta dependerá não só da temperatura, pressão e tipo do gás mas também da tensão imposta.

A possibilidade do uso de um reator eletrotérmico de leito fluidizado para produção de gás de síntese e hidrogênio a partir de carvão e vapor foi estudada por Pulsifer et alii (1969) em sistema descontínuo e por Beeson et alii (1970) e Beeson et alii (1974) em sistema contínuo. Nestes estudos preliminares a configuração do sistema era de um eletrodo central com a parede do reator servindo como o segundo eletrodo. Os resultados

mostraram que o processo eletrotérmico de gaseificação de carvão com vapor é tecnicamente possível. A operação contínua do reator mostrou-se viável com alguns ensaios com duração de 10 a 20 horas. Em geral, os ensaios não apresentam problemas de controle de temperatura e potência inserida. Entretanto, a vida útil dos eletrodos mostrou-se muito curta em virtude de problemas de superaquecimento. Beeson et alii (1974) notaram que grande parte da resistência inter-eletrodos é devida à resistência de contato entre o eletrodo e o leito.

Pulsifer e Wheelock (1972) apresentaram uma revisão das características e aplicações dos gaseificadores eletrotérmicos para produção de hidrogênio e gás de síntese e propuseram um modelo de reação para correlacionar os dados experimentais obtidos por Pulsifer et alii (1969) e Beeson et alii (1970). Segundo os autores as principais reações que ocorrem durante a gaseificação eletrotérmica de carvão com vapor são:



A reação (2.5) é altamente endotérmica e favorecida por altas temperaturas e baixas pressões. A reação (2.9) é moderadamente exotérmica e favorecida por baixas temperaturas, sendo pouco influenciada pela pressão. A reação (2.3) é altamente exotérmica e favorecida por baixas temperaturas e altas pressões. Resultados experimentais mostraram que as duas últimas reações se encontravam em equilíbrio sendo a reação (2.5) a etapa controladora de velocidade. À pressão atmosférica a reação (2.3) quase não ocorreu. A principal hipótese do modelo desenvolvido baseado nesse conjunto de reações é que as duas últimas estão em equilíbrio. Assim, para uma dada conversão de vapor pela primeira reação é possível resolver os balanços de massa e as expressões de equilíbrio para determinar a composição final

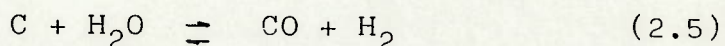
do gás. A conversão limite para o vapor é aquela que corresponde ao equilíbrio da reação (2.5). Duas hipóteses adicionais que facilitam sobremaneira a resolução das equações são: os gases têm um comportamento ideal, a atividade do carbono é um. Os valores da composição dos gases obtidos com o modelo foram comparados aos resultados experimentais. Em relação aos dados de Pulsifer et alii (1969) a correspondência foi boa a baixas velocidades de vapor (altas conversões) mas não a altas velocidades. A correspondência foi pobre para os dados obtidos por Beeson et alii (1970). O modelo foi também utilizado para prever a composição dos gases e a energia requerida por uma nova configuração do reator eletrotérmico.

Pulsifer e Wheelock (1972) destacam ainda que há uma série de aplicações industriais em potencial para a gaseificação de carvão em reator eletrotérmico uma vez que esse método é capaz de produzir uma grande variedade de misturas hidrogênio-monóxido de carbono e operar numa ampla faixa de temperatura e pressão. Combinando o método com um esquema apropriado de purificadores e conversores é possível produzir H_2 puro para produção de amônia e para uso em reações de hidrogenação ou produzir misturas H_2/CO para conversão em metanol, álcoois superiores e aldeídos. Alterando a pressão e temperatura pode-se ainda produzir metano. Uma das maiores restrições do processo está no uso de uma energia nobre como a energia elétrica.

Nos trabalhos citados anteriormente ocorreram dificuldades com o superaquecimento dos eletrodos. Uma vez que a configuração dos eletrodos é em parte responsável pelo problema de superaquecimento, foram feitas modificações no sistema a fim de diminuir este problema. A nova configuração [Pulsifer e Wheelock (1977)] consistiu de um eletrodo superior composto por 19 hastes de grafite e um leito de anéis de carbono funcionando como eletrodo inferior. Esta configuração produz um fluxo longitudinal de corrente enquanto a anterior (com eletrodo central) produz um fluxo radial. Com a nova configuração os eletrodos em uso não apresentaram problemas durante muitas horas tendo sido realizados vários ensaios bem sucedidos.

Pulsifer e Wheelock (1977) propuseram o acoplamento de um reator nuclear resfriado a gás, a altas temperaturas (HTGR) a um gaseificador eletrotérmico de leito fluidizado. O reator nuclear seria acoplado eletricamente ao sistema com a energia térmica produzida sendo usada para gerar a eletricidade e o vapor fornecidos ao gaseificador eletrotérmico.

O processo da gaseificação eletrotérmica de carvão tem sido estudado por um grupo de pesquisadores dos departamentos de Engenharia Química e de Eletricidade da Escola Politécnica da USP e do Instituto de Eletrotécnica da USP sob o patrocínio da CESP (Centrais Elétricas de São Paulo). O estudo está centrado na gaseificação eletrotérmica de carvão vegetal em reator de leito fixo sendo os gases provenientes da gaseificação utilizados na síntese de metanol. Utilizando este processo a CESP já possui unidades piloto em Corumbataí [de Paula (1982)]. A modelagem matemática tem sido realizada com a finalidade de identificar as variáveis e parâmetros influentes no processo. A obtenção dos modelos tem seguido uma linha evolutiva partindo de modelos que só consideram fenômenos térmicos e elétricos para diversas configurações de eletrodo; eletrodos centrais, eletrodos ocupando toda a tampa do reator [Gambirásio e Carvalho (1985)]. Modelos unidimensionais já foram elaborados considerando os fenômenos térmicos, elétricos e químicos. Chiappetta et alii (1985a) apresentam um modelo para o gaseificador eletrotérmico de leito fixo com fluxos cruzados, ou seja, com o campo elétrico perpendicular à direção de injeção do vapor. Um modelo considerando apenas a cinética da reação



foi desenvolvido por Chiappetta et alii (1985b) para um reator com fluxos paralelos. Giudici (1985) apresenta um modelo considerando várias reações químicas para um gaseificador eletrotérmico de leito fixo com fluxos paralelos. O modelo foi desenvolvido tendo como base a unidade piloto da CESP em Corumbataí. Uma comparação preliminar dos resultados da simulação do modelo com dados experimentais obtidos nesta unidade mostrou-se satisfatória.

2.5 - Características Elétricas de um Leito de Partículas de Carvão Conductoras de Eletricidade

As características elétricas de um gaseificador eletrotérmico determinam em grande parte as condições de operação do sistema e merecem uma atenção especial. Em geral essas características são aquelas de um resistor cuja resistência varia dependendo de vários parâmetros do sistema. A resistência total entre os eletrodos pode ser dividida na resistência de contato entre os eletrodos e o leito e a resistência do leito propriamente dito. Estas resistências dependem de maneira complexa da natureza do material condutor e de outros parâmetros do sistema.

Goldschmidt e Goff (1963) estudaram a condutividade elétrica de leitos fluidizados de carvão e de metais. Seus dados mostraram um aumento contínuo na resistência com a velocidade do gás a partir do leito fixo até o leito fluidizado sendo que o máximo aumento ocorre próximo à velocidade mínima de fluidização. Foram propostos três mecanismos de condutividade:

1. pela passagem de corrente através de cadeias contínuas de partículas conductoras;
2. pelo escoamento de corrente por difusão quando a carga é dividida entre partículas que colidem;
3. por arcos entre as partículas.

Os resultados experimentais indicaram que os mecanismos 2 e 3 são desprezíveis quando comparados a 1.

A resistência total de leito fluidizado de carvão e gra^{fite} entre a temperatura ambiente e 1473 K foi medida por Graham e Harvey (1965) cujas observações também mostraram que a corrente elétrica é carregada por cadeias contínuas de partículas conductoras. A resistência do leito aumentou a partir de um mínimo para o leito fixo atingindo um máximo na velocidade mínima

de fluidização seguido por um pequeno decréscimo e finalmente um comportamento assintótico para maiores velocidades do gás. Durante a fase de leito fixo a resistência aumenta com a velocidade em virtude da diminuição da área de contato entre as partículas. O leito fluidizado obtido durante as experiências consistia de uma mistura homogênea de agregados de sólidos dispersos e bolhas de gás. Se a fluidização fosse particulada a resistência tenderia a aumentar indefinidamente com a velocidade do gás uma vez que a área de contato entre as partículas estaria diminuindo. Este comportamento foi verificado nos ensaios experimentais na região de entrada de gás, onde as bolhas são pequenas. Ao se afastarem da entrada, as bolhas tendem a coalescer diminuindo em número e aumentando em tamanho e velocidade. Isto resulta em um decréscimo da resistividade elétrica, pois, há um aumento de densidade (e, portanto, de área de contato) nos agregados de sólidos.

Graham e Harvey (1965) supuseram que a resistência de contato era pequena e que a resistência total medida correspondia à resistência do leito fluidizado propriamente dito. Reed e Goldberger (1966) concluíram que a resistência de contato de um leito fluidizado eletrotérmico aumenta com o aumento da densidade de corrente e é sensível às condições de superfície do eletrodo. Goldberger et alii (1965) mostraram que a resistência de contato é influenciada pela área de contato entre o eletrodo e o leito fluidizado. Glidden e Pulsifer (1968) mediram a resistência de contato de um eletrodo central colocado em um leito fluidizado. A resistência de contato foi obtida colocando-se quatro pontos para medida de tensão a várias distâncias do eletrodo central. A diferença de tensão entre os pontos e o eletrodo foi medida e colocada em um gráfico em função da distância a partir do eletrodo. O gráfico foi extrapolado até a distância zero e a interseção foi considerada representativa da queda de tensão referente à resistência de contato. Aplicando-se a Lei de Ohm a esta queda de tensão a uma dada densidade de corrente, foi calculada uma resistividade de contato. Os valores dessa resistividade variaram de próximo a zero a aproximadamente $0,127 \Omega \text{m}$ com um valor médio de $0,0381 \Omega \text{m}$. Estes valores representaram de 1 a 2% da resistência total sendo desprezíveis quando comparados à resistência do leito fluidizado. Os autores afirmam que certamente

isto não será verdade para um material de menor resistividade ou para temperaturas e densidades de corrente mais elevadas.

Pulsifer e Wheelock (1977) citam que medidas experimentais mostraram que a resistência de contato em leitos fluidizados eletrotérmicos varia inversamente com a superfície do eletrodo e depende bastante do material do mesmo. Assim, a resistência de contato usando um eletrodo de carbeto de silício a temperatura ambiente mostrou-se muito grande, enquanto a resistência de contato nas mesmas condições usando um eletrodo de grafite mostrou-se desprezível. Onde a resistência de contato é significativa ela depende da velocidade do gás, da densidade de corrente e da natureza dos materiais do leito e do eletrodo. A resistência de contato geralmente aumenta com a velocidade do gás com a maior mudança ocorrendo na velocidade mínima de fluidização.

A resistividade do leito fluidizado propriamente dito é afetada pela velocidade do gás, temperatura, tamanho da partícula e condutividade das partículas individuais. Há evidências conflitantes quanto ao efeito da densidade de corrente. No caso de pequenas correntes em um leito de material carbonáceo em fluidização agregativa a resistividade parece ser independente da densidade de corrente [Reed e Goldberger (1970)]. Por outro lado, Lee et alii (1970) observaram que a resistividade do leito fluidizado de carvão com fluidização particulada a alta pressão decresce com o aumento da densidade de corrente.

Pulsifer e Wheelock (1974) apresenta resultados experimentais típicos mostrando que a resistividade do leito de carvão em estado de fluidização agregativa decresce bastante quando o material é aquecido da temperatura ambiente até 1088 K (1500°F). Se o material é resfriado a partir dessa temperatura, a resistividade aumenta mas o valor final é menor do que o do início do aquecimento. Quando a mesma batelada de carvão é submetida a tratamentos térmicos adicionais obtêm-se curvas semelhantes, porém, elas tendem a cair mais e mais a cada tratamento. Isto aparentemente significa que a resistividade do carvão muda com o tratamento recebido.

Com o aumento da temperatura a resistividade da maioria dos materiais diminui e a condutividade dos gases aumenta. No leito fluidizado estes fatores se combinam para aumentar a tendência à formação de arcos entre os eletrodos. Estes arcos

perturbam as condições normais de aquecimento do leito. Pulsifer e Wheelock (1974) estudaram a formação de arcos e faíscas em leito fluidizado eletrotérmico. Os dados experimentais mostraram que os arcos e faíscas se formam onde os gradientes de tensão são elevados. Entretanto, há um limite finito de gradientes de tensão próximo ao qual a formação de arcos e faíscas é desprezível.

Borodulya et alii (1973) estudaram a resistividade e as características elétricas de leitos fixo e fluidizado de grafite e misturas de grafite e alumina a temperaturas até 2800 K. Os resultados mostraram que a resistividade aumenta

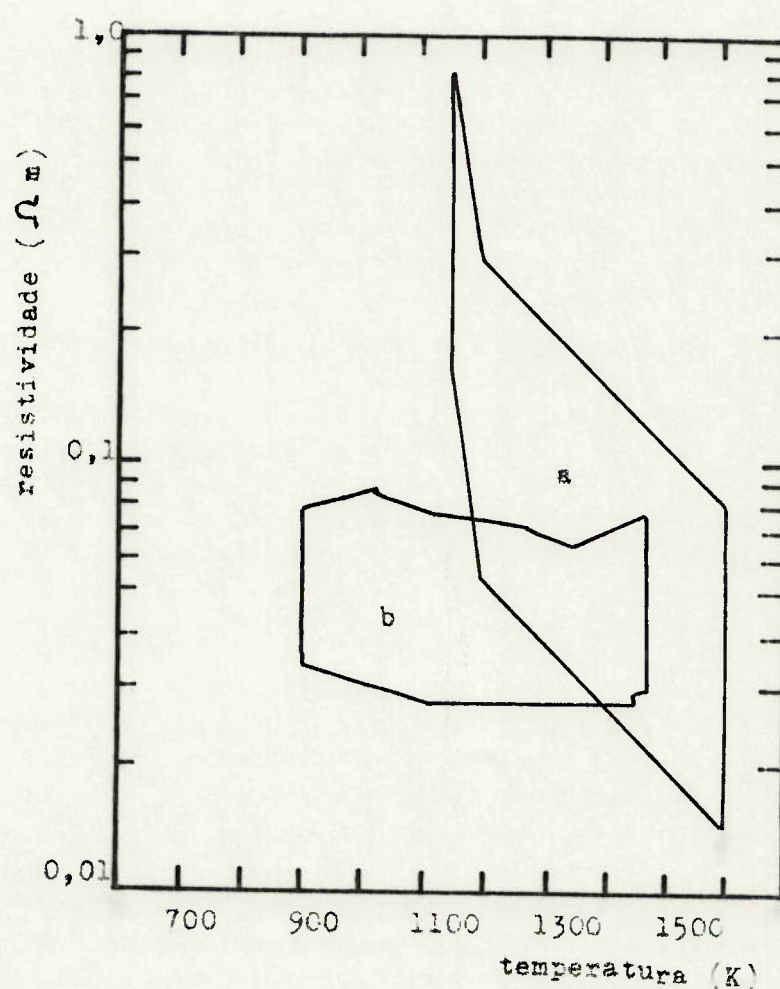


Fig. 2.4-Resultados obtidos por diferentes pesquisadores para a resistividade aparente de um leito fixo de carvão vegetal
 a) Silveira (1977)
 b) Francisco e Gambirasio (1982)

com a velocidade do gás (sem passar por um máximo no ponto de velocidade mínima de fluidização) e diminui com o aumento do tamanho das partículas tanto no período de leito fixo quanto no de leito fluidizado. Para ambos os leitos quando na temperatura ambiente, a resistividade diminui apreciavelmente e de modo não-linear com o aumento da densidade de corrente, sendo que o decréscimo percentual é maior para o leito fluidizado. A temperatura até 2300 K a densidade de corrente tem efeito muito pequeno na resistividade. Através de uma análise teórica os autores estimaram que os pontos de contato entre as partículas quando o leito está a temperatura ambiente podem atingir 2300 K ou mais, uma vez que o calor é dissipado em um volume muito pequeno. Essas temperaturas podem atingir um nível onde o carbono é vaporizado, quebrando o circuito elétrico e produzindo intensas faíscas que se transformam em arcos conforme a mistura de gás e vapor de carbono se ioniza. A fotoionização pode, também, representar papel importante com a energia luminosa sendo gerada por contatos incandescentes e faíscas. Estes mecanismos explicariam a diminuição da resistividade com o aumento da densidade de corrente.

Borodulya et alii (1973) estudaram ainda o efeito de diferentes gases na resistividade do leito fluidizado. Foram utilizados hélio e argônio com potenciais de ionização de 24,58 e 15,755V respectivamente para comparação a 2300 K. Os resultados mostraram que a resistividade é maior no caso do hélio que possui maior potencial e, portanto, apresenta maior dificuldade para se ionizar.

Francisco e Gambirásio (1982) mediram a resistividade intrínseca das partículas e a resistividade aparente de um leito fixo de carvão vegetal. Estudaram a influência da temperatura, natureza da corrente (contínua ou alternada), da pressão sobre o carvão e da injeção de gás inerte no leito. A faixa de temperatura estudada foi de 873 a 1473 K. Para a resistividade intrínseca das partículas obteve-se uma ordem de grandeza de $0.3 \Omega\text{cm}$ com uma tendência a diminuir com a temperatura

e a pressão. A natureza da corrente não influenciou este valor. A resistividade do leito obtida foi da ordem de $4 \Omega\text{cm}$ também apresentando tendência a diminuir com a temperatura e a pressão. Os valores obtidos em corrente alternada foram ligeiramente inferiores aos medidos com corrente contínua. Os dados experimentais apresentaram, de maneira geral, um grande espalhamento.

Em estudo de desenvolvimento de um modelo para um forno elétrico, Silveira (1977) mediu a resistividade elétrica de um leito fixo de carvão vegetal. A figura 2.4 mostra as regiões de pontos experimentais de Silveira (1977) e de Francisco e Gambirásio (1982).

A previsão das características elétricas de leitos de partículas condutoras pode ser feita a partir das equações básicas dos campos eletromagnéticos. Para isto deve-se conhecer condições de contorno convenientes. O resultado dessa análise é um diagrama para o leito contendo as linhas equipotenciais e de corrente que dividem o leito em incrementos de igual queda de tensão e igual corrente. Das informações do diagrama de campo e do conhecimento da resistividade do leito é possível prever a resistência total. Além disso, o espaçamento das linhas equipotenciais indica o gradiente de tensão. Altos gradientes de tensão conduzem ao aparecimento de arcos. Uma vez que a mesma quantidade de energia é dissipada em cada segmento do leito limitado pelas equipotenciais e iso-corrente é possível visualizar onde será gerada a maior parte de energia no sistema.

Knowlton et alii (1973) aplicaram a teoria dos campos eletromagnéticos a um leito fluidizado eletrotérmico de partículas de carvão. O estudo se limitou a condutores axialmente simétricos com resistividade constante e uniforme. O campo elétrico em um condutor sujeito a estas restrições é dado pela equação de Laplace.

$$\nabla^2 \phi = 0$$

Os perfis teóricos de tensão e corrente foram comparados aos perfis obtidos experimentalmente para várias configurações dos eletrodos mostrando que o modelo parece representar satisfatoriamente, dentro das condições estudadas, o sistema real. Os diagramas teóricos mostraram que a configuração com um eletrodo central e parede condutora apresenta uma região circunvizinha ao eletrodo central com pequeno espaçamento entre as linhas equipotenciais e isocorrente. Isto significa que este eletrodo pode sofrer problemas de superaquecimento com conseqüente diminuição de sua vida útil. Tais problemas, conforme citado anteriormente, foram verificados experimentalmente. Já os diagramas para a configuração com eletrodos inferior e superior não apresentam estas regiões de superaquecimento indicando que esta configuração ajuda a resolver o problema do desgaste dos eletrodos. Outra causa do superaquecimento dos eletrodos pode ser a resistência de contato entre estes últimos e o leite. A figura 2.5 apresenta alguns dos diagramas obtidos.

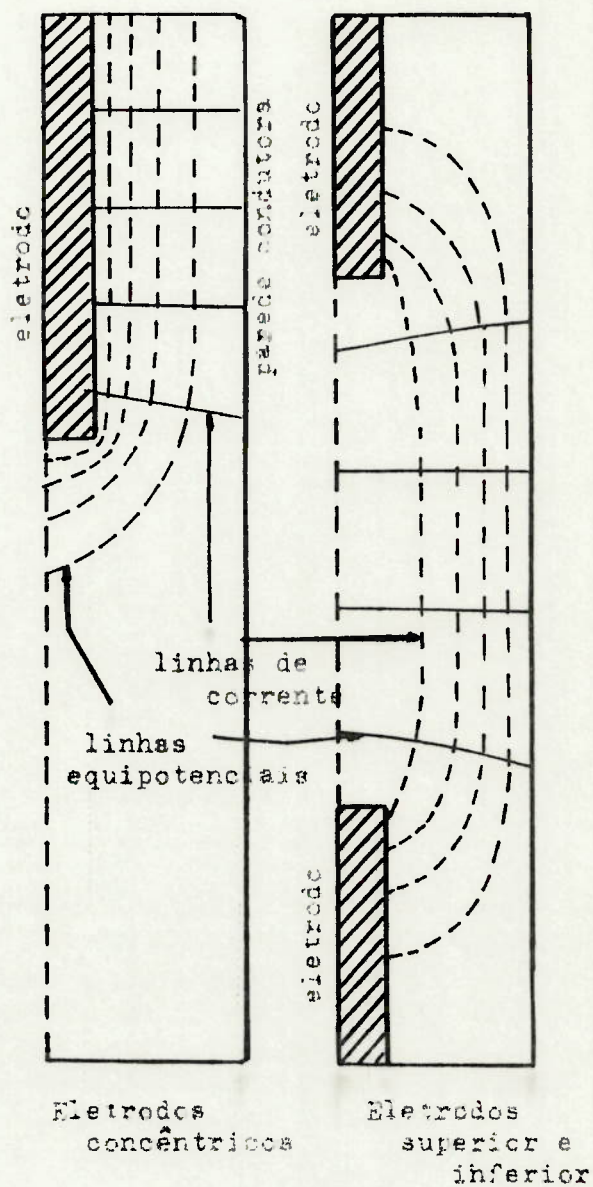


Fig. 2.5 - Comparação das configurações teóricas previstas por Knowlton et alii (1973) para dois sistemas com diferentes configurações dos eletrodos

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Introdução

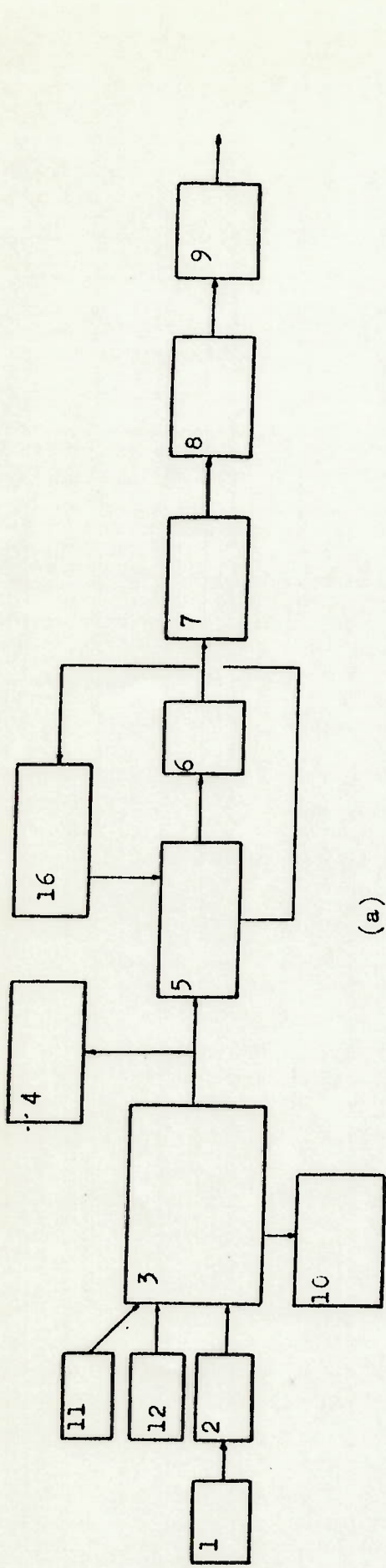
Os ensaios experimentais apresentados no presente trabalho foram realizados em um equipamento previamente montado no Instituto de Eletrotécnica da USP com o patrocínio da CESP.

Neste capítulo faz-se uma descrição deste equipamento que consiste principalmente em um reator eletrotérmico de leito fixo descontínuo no qual se efetuaram ensaios de gaseificação de carvão vegetal. O equipamento foi instrumentado para se obter os perfis de temperatura e potencial elétrico na câmara de reação, a vazão de vapor da alimentação, a vazão e composição dos gases produzidos, a corrente no leito e a tensão entre os eletrodos. Os dados obtidos no gaseificador foram gerenciados por um sistema de aquisição de dados controlado por um microcomputador.

Uma descrição dos principais itens do procedimento experimental utilizado nos ensaios é apresentada.

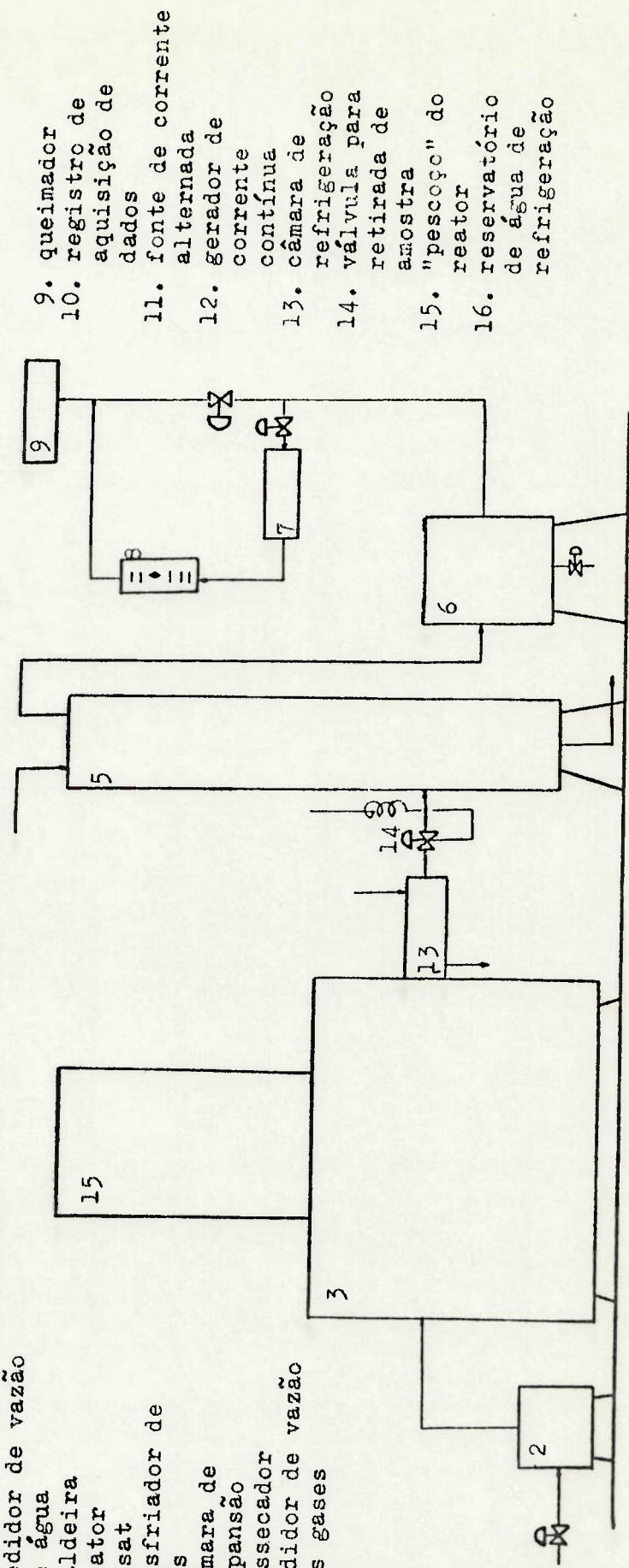
3.2 - Equipamento Experimental

A figura 3.1 mostra um esquema do equipamento experimental utilizado no presente trabalho. O vapor gerado na caldeira (2) entra no reator (3) que contém um leito fixo de partículas de carvão. A entrada se dá através de uma abertura no centro do eletrodo anterior ao leito. A passagem de corrente elétrica pelos eletrodos (tampas anterior e posterior do reator) aquece o leito por efeito Joule. O vapor reage com o carvão aquecido e os gases produzidos saem do reator sofrendo um resfriamento prévio ao passar por uma camisa de água (13). A seguir, os gases são resfriados até atingirem temperaturas próxi



1. medidor de vazão de água
2. caldeira
3. reator
4. orsat
5. resfriador de gás
6. câmara de expansão
7. dessecador
8. medidor de vazão dos gases

(a)



(b)

9. queimador
10. registro de aquisição de dados
11. fonte de corrente alternada
12. gerador de corrente contínua
13. câmara de refrigeração
14. válvula para retirada de amostra
15. "pescoço" do reator
16. reservatório de água de refrigeração

Fig. 3.1 - Equipamento experimental
 a) diagrama de blocos
 b) esquema das instalações

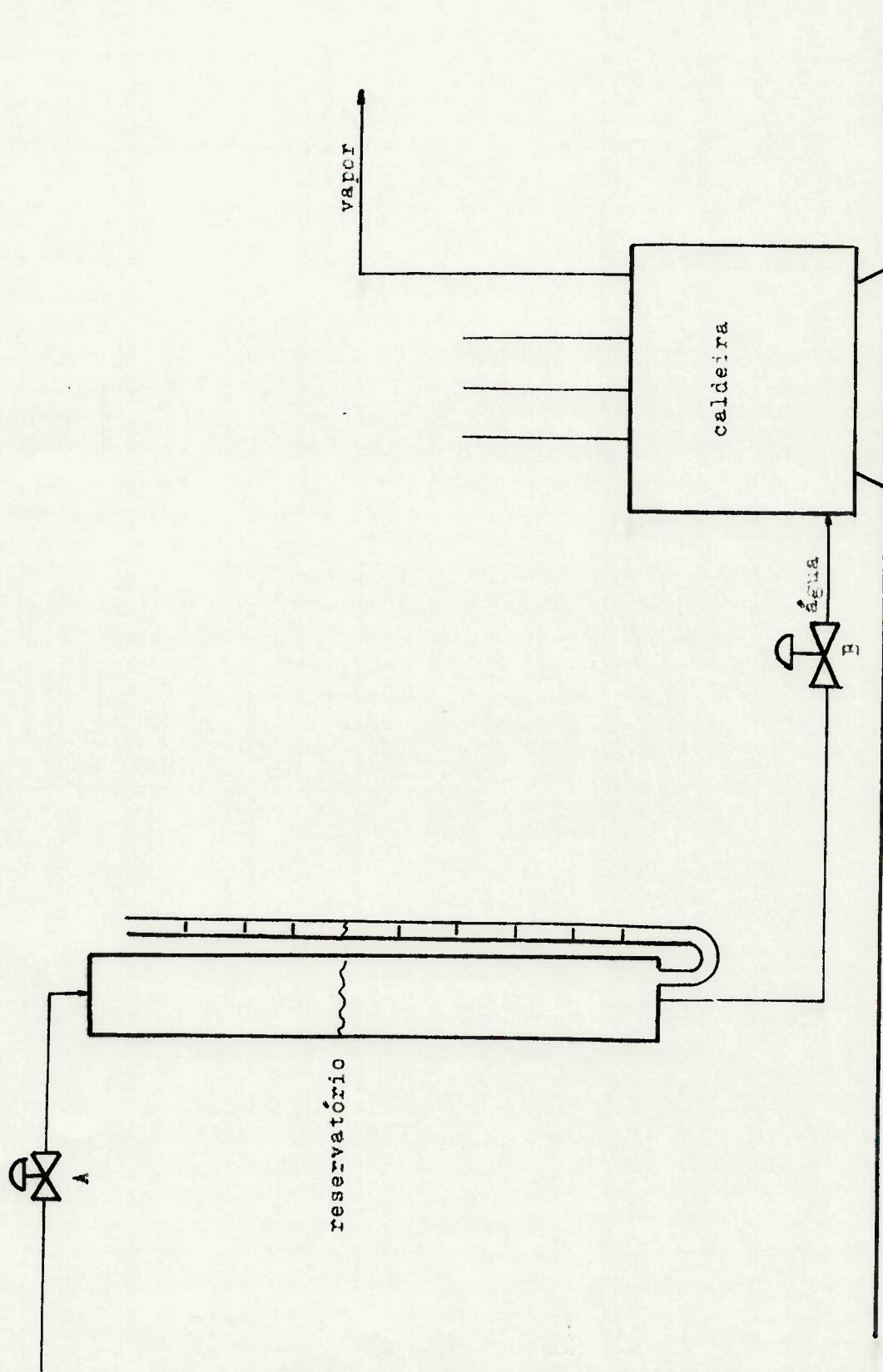


Fig. 3.2 - Esquema do sistema de alimentação e de medida de vazão na caldeira

mas à ambiente em uma coluna preenchida com enchimento composto de cacos de tijolos refratários. Nesta coluna, os gases escoam em sentido contrário à água de refrigeração que é alimentada na parte superior do equipamento através de um chuveiro. Os gases já resfriados entram em uma câmara de expansão (6) onde ficam retidas as gotas de água arrastadas na passagem pela coluna de refrigeração. No dessecador (7) são absorvidas as pequenas gotas de água não retidas na câmara de expansão. Após passar por um rotâmetro (8) para medida de vazão, os gases combustíveis produzidos no gaseificador são queimados com o ar atmosférico.

3.2.1 - Medida de Vazão de Alimentação de Água na Caldeira

A caldeira é alimentada por uma caixa d'água. A água que sai da caixa vai para o reservatório cilíndrico mostrado na figura 3.2. Na parte externa deste reservatório existe um tubo de plástico transparente com uma escala graduada. O tubo está conectado ao reservatório de modo que o nível de água é o mesmo nos dois compartimentos. A escala está graduada de forma tal que a distância entre dois traços consecutivos no tubo de plástico representem um volume de 50 cm^3 de líquido no reservatório.

Para se obter a vazão de água que alimenta a caldeira, fecha-se a válvula A mostrada na figura 3.2 e cronometra-se o tempo necessário para que o volume de líquido no reservatório diminua de um valor pré-estabelecido. O controle do volume é feito através da escala graduada no tubo de plástico.

3.2.2 - Caldeira Elétrica

A caldeira elétrica utilizada nos ensaios foi fabricada no Instituto de Eletrotécnica da USP. Consiste em uma caixa de aço inoxidável com duas resistências de placas internas alimentadas por uma corrente alternada trifásica. Ao atra

vessar as placas, a corrente elétrica aquece e faz evaporar a água por efeito Joule. O nível de água na caldeira é mantido constante de forma que toda a água que entra é evaporada. Assim, a medida da vazão de alimentação de água corresponde à medida de vapor produzido. Uma mudança na vazão de alimentação provoca uma alteração na corrente elétrica e, portanto, na potência elétrica dissipada. Para maiores vazões de água têm-se maiores valores de corrente elétrica. A vazão de água de alimentação é controlada por uma válvula agulha de 1/4 de polegada (válvula B da figura 3.2).

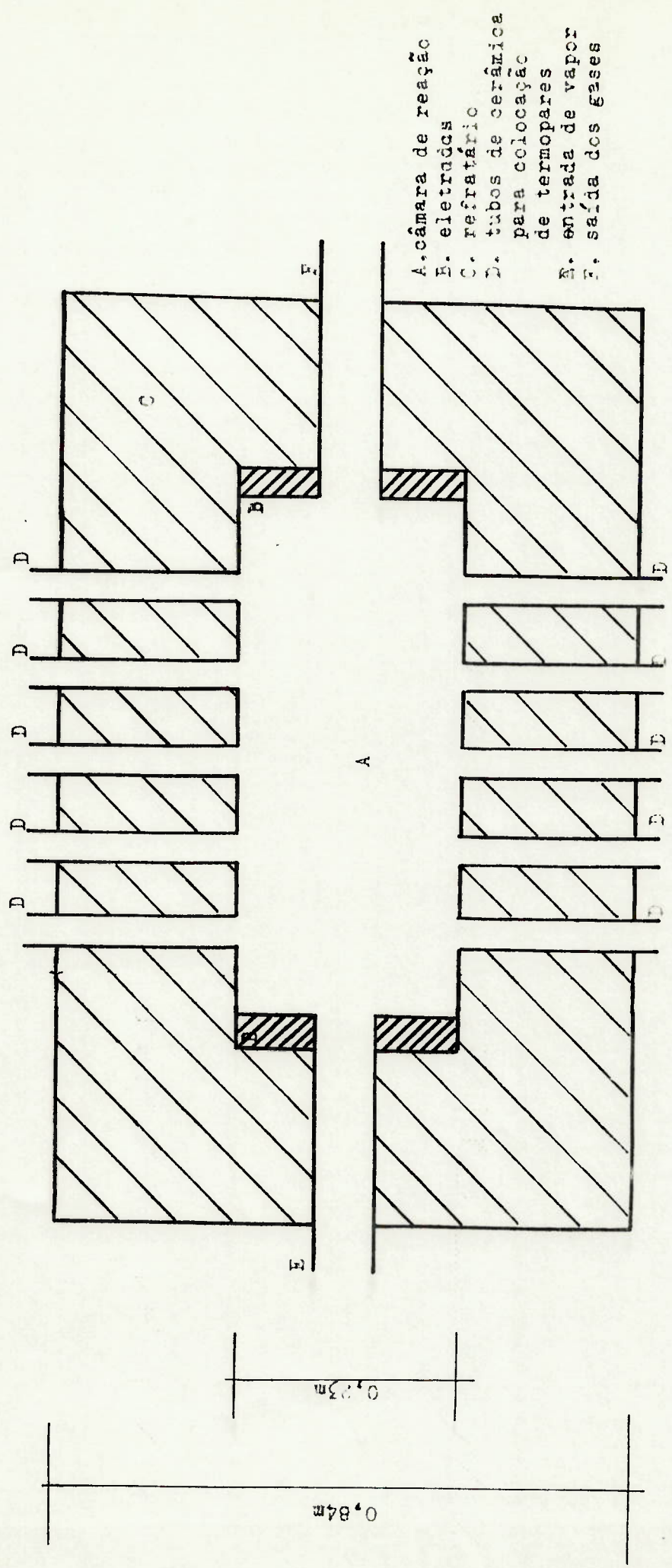
Conforme dito anteriormente a variável que se pode manipular diretamente durante a operação é a vazão de água e não a corrente elétrica. Este último valor pode ser obtido através de leituras em um amperímetro ligado às resistências.

O equipamento utilizado pode produzir uma vazão de vapor de até 10 Kg/h.

3.2.3 - Gaseificador Eletrotérmico

A figura 3.3 apresenta as dimensões do reator de gaseificação e alguns de seus constituintes. A câmara de reação propriamente dita é um paralelepípedo de dimensões variáveis recoberto por uma parede de tijolos refratários. Suas tampas, ou seja, os eletrodos têm dimensões de 0,23 x 0,27 m sendo que a distância entre elas pode variar de 0,60 a 0,73 m.

Na parede refratária estão intercalados 10 tubos de cerâmica (5 de cada lado do reator) pelos quais passarão os pares termoelétricos. Na tampa superior da câmara de reação existem mais quatro aberturas para colocação de termopares. No local desta tampa pode também ser conectado um "pescoço" [15 na figura 3.1(b)] que permite o aumento da carga inicial de carvão. A câmara de reação possui capacidade para 40 Kg de carvão sem o pescoço e 85 Kg com o pescoço.



- A. câmara de reação
- B. eletrodos
- C. refratário
- D. tubos de cerâmica para colocação de termopares
- E. entrada de vapor
- F. saída dos gases

0,84m

0,23m

0,73m

1,37m

Fig. 3.3 - Dimensões do reator eletrotérmico

Nos tijolos refratários das paredes laterais existem aberturas onde foram colocadas resistências de níquel-cromo de 3 mm de diâmetro. Estas resistências, que passarão a ser referidas como resistências externas, são alimentadas por corrente alternada e foram utilizadas antes dos ensaios para pré-aquecer o reator até uma temperatura na qual a condutividade elétrica do meio fosse suficiente para permitir a passagem de uma corrente contínua apreciável através do leito. A temperatura a ser atingida com este pré-aquecimento, medida na parede do reator, pode ser controlada através de um termostato que liga e desliga a alimentação de corrente alternada para as resistências externas.

Eletrodos

Durante os ensaios foram utilizados eletrodos de grafite colocados no reator conforme mostrado na figura 3.3. Cada um dos eletrodos é um paralelepípedo de dimensões 0,23 x 0,27 x 0,065 m. Em um dos eletrodos foi feita uma abertura central circular de 0,0635 m de diâmetro para entrada do vapor. A saída dos gases se dá através de uma fenda acima do eletrodo oposto à entrada de vapor.

Termopares

Os termopares foram utilizados como sensores de temperatura e como sensores de potencial. Desta forma, obteve-se um perfil de temperaturas e um perfil de queda de tensão ao longo do reator.

Usaram-se pares termoelétricos de cromel-alumel, tipo K do fabricante ECIL S.A. Estes termopares, que são sensíveis a temperaturas na faixa de 53K a 1653K foram encapadas com aço inoxidável 310 resultando em uma haste de 0,60m de comprimento e 0,003 m de diâmetro. A figura 3.4 mostra a disposição e a nomenclatura utilizada para os termopares.

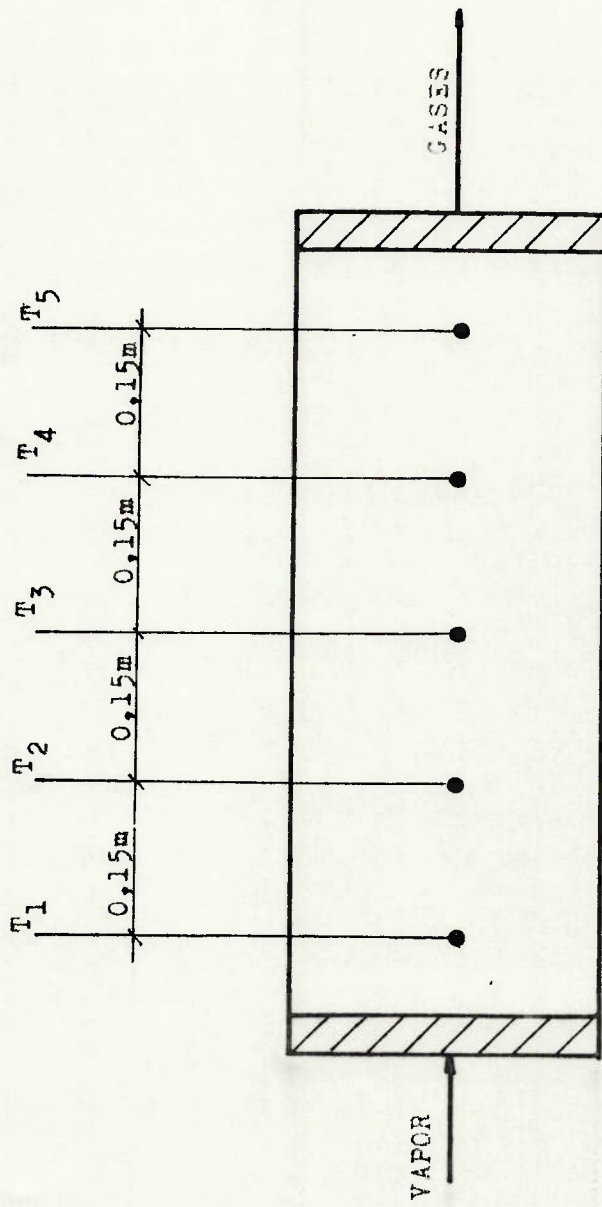


Fig. 3.4 - Esquema de colocação e nomenclatura para os termopares

Pressão no Reator

O reator deve operar levemente pressurizado para impedir a entrada de oxigênio no equipamento. Para se obter uma medida da pressão na câmara de reação foi acoplado a um dos tubos de cerâmica (para colocação de termopares) um manômetro de tubo em U aberto à atmosfera e preenchido com água.

3.2.4 - Resfriador dos Gases

Este equipamento consta de uma coluna com enchimento composto de cacos de tijolo refratário (cubos de aproximadamente 0,06 m de lado) que ocupam 1,5 m da altura da coluna. A figura 3.5 apresenta um esquema do equipamento e da circulação das correntes gasosa e líquida. A água é alimentada na parte superior da coluna através de um chuveiro e, portanto, tem um escoamento descendente. Os gases, em escoamento ascendente, resfriam ao entrar em contato com a água sendo a área de contato aumentada em virtude do enchimento.

Para se obter a pressão dentro do equipamento foi colocado externamente a este um medidor de tubo em U no qual se pode ler a diferença entre a pressão no equipamento e a atmosférica usando água como fluido manométrico.

3.2.5 - Caixa de Expansão e Dessecador

Alguns dos ensaios preliminares que serviram como primeiro contato com o equipamento mostraram que a caixa de expansão não era suficiente para reter todas as partículas de líquido arrastadas pelo gás na passagem pelo resfriador. Isto implicava no acúmulo de água no medidor de vazão. Foi necessário, então, acoplar, antes do medidor, um dessecador composto de um tubo de vidro preenchido com sílica-gel.

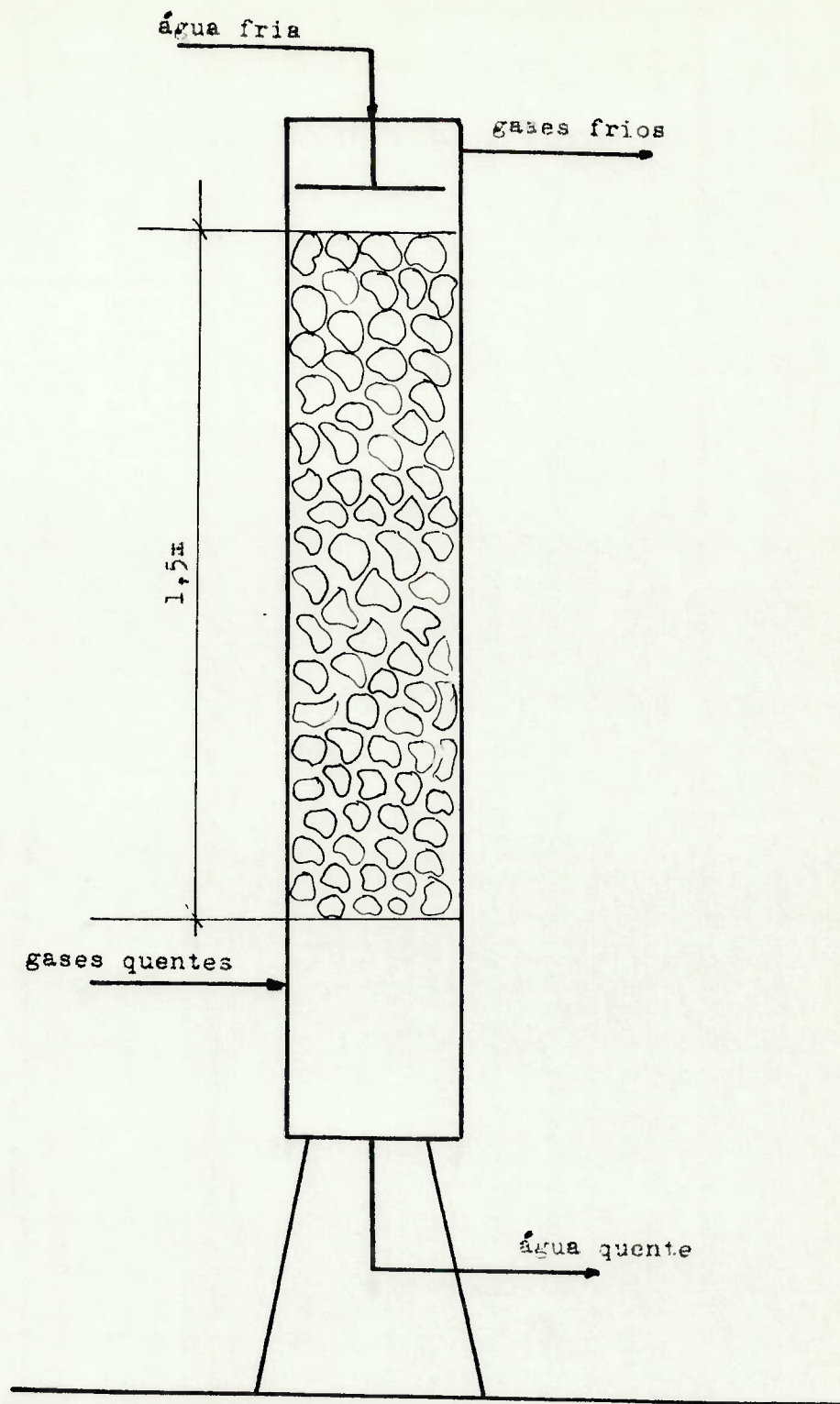


Fig. 3.5 - Esquema da coluna para resfriamento dos gases

3.2.6 - Medidor de Vazão

A vazão dos gases produzidos no reator é obtida através de um rotâmetro de acrílico do fabricante ALINOX modelo CF-50375L. A faixa de medida de vazão é de 20 a 200 Nl/min de gás com composição média de 50% de H_2 , 25% de CO e 25% de CO_2 .

3.2.7 - Alimentação de Corrente Contínua

A corrente elétrica que passa pelo leito de carvão dissipando a energia necessária à gaseificação é alimentada por um gerador de corrente contínua com capacidade para até 300A e 280 V.

A variável de operação sobre a qual se tem controle direto é a tensão total entre os eletrodos. Esta é controlada através de um elemento resistor cuja resistência se pode variar.

A corrente que atravessa o leito é medida em um amperímetro para corrente contínua da WESTON ELECTRICAL INSTRUMENT CORP. com escala de 0 a 300 A. A medida de tensão total entre os eletrodos é efetuada por um voltímetro WESTON com escala de 0 a 300 V.

3.2.8 - Amostragem e Análise dos Gases

Para retirada de amostra dos gases produzidos no reator é necessário abrir a válvula 14 indicada na figura 3.1(b). A amostra resfriada pelo ar atmosférico ao percorrer uma serpentina de cobre, passa, a seguir, por um compartimento contendo MnO_2 para retenção dos gases sulforosos que porventura forem produzidos durante a gaseificação. O volume da amostra deve ser de 100 ml sendo que os primeiros 200 ml retirados são desprezados. A amostra é então analisada em um aparelho para determinação da composição de gases segundo ORSAT. O aparelho utilizado foi fabricado por Francisco Gonzalez Garcia & Cia. Ltda., modelo FGG série G-1000.4. O aparelho mede a com-

posição dos gases em base seca através das diferenças de volume observadas na amostra antes e após a passagem da mesma por pipetas contendo determinadas soluções que absorvem determinadas substâncias. Assim, a concentração de CO_2 foi determinada por absorção em uma solução aquosa de hidróxido de potássio, a concentração de O_2 (nula em quase todas as amostras) foi determinada por absorção em uma solução de pirogalato de potássio; a concentração de CO , por absorção em uma solução de cloreto cuproso amoniacal. Após a passagem da amostra, na ordem acima, pelas três soluções, foi anotado o volume do restante dos gases que é composto em sua maior parte por hidrogênio, podendo haver ainda alguns traços, principalmente de metano.

3.2.9 - Sistema de Aquisição de Dados

Para gerenciar as leituras efetuadas no reator (perfil de temperatura, perfil de potencial, corrente elétrica, tensão entre os eletrodos) foi utilizado um sistema de aquisição de dados desenvolvido no Instituto de Eletrotécnica da USP controlado por um microcomputador (ITAUTEC 7000). O microcomputador, através de um programa em FORTRAN, controla quais canais de leituras de dados devem ser ativados, controla a "tradução" do sinal analógico obtido com os medidores para um sinal digital, trata os dados assim obtidos e, por fim, controla a impressão dos resultados.

São dados de entrada deste programa as medidas a serem efetuadas e o tempo entre as tomadas de valores. Com o programa, pode-se, ainda, escolher entre uma leitura instantânea ao fim de cada intervalo pré-determinado ou um valor médio obtido através de várias medidas realizadas durante cada intervalo. Neste último caso, o programa informa quantas medidas foram realizadas para obtenção da média impressa.

3.3 - Procedimento Experimental

Foram realizados dois grupos distintos de ensaios: ensaios para verificação do comportamento elétrico do reator e ensaios com injeção de vapor. Nos dois grupos, o leito de carvão era pré-aquecido utilizando o conjunto de resistências externas até que a temperatura no leito atingisse um nível no qual a sua resistividade elétrica permitisse a passagem de uma corrente contínua apreciável (673 a 723K). Uma vez atingida esta temperatura, as resistências externas eram desligadas e fazia-se passar a corrente contínua através dos eletrodos.

3.3.1 - Ensaio sem injeção de vapor

Dois tipos diferentes de ensaios foram realizados:

- a. ensaios em que a tensão entre os eletrodos era mantida constante. Estes ensaios tinham como objetivo verificar o comportamento elétrico do reator e a possibilidade de operação do mesmo em regime estacionário quando não há injeção de vapor. Dados obtidos: perfis de temperatura e potencial na câmara de reação, corrente elétrica, tensão entre os eletrodos, potência elétrica dissipada no leito;
- b. ensaios com tensão variável. Obtinham-se os mesmos dados do item anterior. Estes ensaios tinham como objetivo estudar a variação da resistividade elétrica do leito em função da temperatura e da densidade de corrente.

3.3.2 - Ensaio com injeção de vapor

Uma vez acionada a passagem de corrente contínua através do leito, ligava-se a caldeira que após um período de estabilização inicial alimentava o reator com uma vazão constante

de vapor. Esta vazão podia ser medida conforme procedimento descrito anteriormente (item 3.2.1).

Os ensaios realizados foram:

- a. com a vazão de vapor constante foram tomadas várias amostras dos gases produzidos em diversos níveis de temperatura do reator. Estes níveis de temperaturas eram controlados através da potência elétrica inserida.
- b. com a vazão de vapor constante, variou-se a potência elétrica inserida de forma a permitir que o sistema permanesse em um nível de temperatura constante durante aproximadamente 1 hora. Para um mesmo nível de temperatura eram retiradas várias amostras dos gases.

Tanto nos ensaios do item a como do b, além dos dados de composição eram anotadas a vazão de vapor, a vazão de gases, os perfis de temperatura e potencial no reator, a corrente elétrica e a tensão total entre os eletrodos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 - Introdução

Com o objetivo de estudar algumas características do processo de gaseificação de carvão em reator eletrotérmico foram realizados estudos experimentais no equipamento descrito no capítulo 3.

Os resultados experimentais apresentados no presente capítulo estão divididos em três grupos.

Primeiramente aparecem os ensaios experimentais sem injeção de vapor de água realizados com o objetivo de estudar a fase de aquecimento e o comportamento elétrico do reator. Os resultados experimentais mostraram que o sistema não atinge um estado estacionário se se mantém constante a tensão entre os eletrodos.

A seguir são apresentados resultados relativos à condutividade elétrica. Este parâmetro exerce grande influência no comportamento elétrico do sistema. Os resultados mostraram a influência da temperatura e da densidade de corrente na condutividade elétrica. Com os dados experimentais obteve-se uma expressão que correlaciona a condutividade aparente do leito com a temperatura.

Finalmente, mostram-se os ensaios com injeção de vapor que tiveram como objetivo estudar a influência da temperatura e da vazão de vapor na composição dos gases produzidos. Verificou-se, ainda, a possibilidade de operar o reator de modo a se obter um produto gasoso com composição constante.

4.2 - Ensaaios Experimentais sem Injeção de Vapor

Para estudar a fase de aquecimento e o comportamento elétrico do reator, foram realizados alguns ensaios sem injeção de vapor de água. Este estudo teve-se principalmente à influência da tensão entre os eletrodos (variável sobre a qual se tem ação direta) no comportamento elétrico e estabilidade do reator.

A configuração utilizada durante estes ensaios está mostrada na figura 4.1. Através do sistema de aquisição de dados mostrado no item 3.2, obtiveram-se os perfis de temperatura e de diferença de potencial no reator, a potência dissipada, a corrente elétrica e a tensão entre os eletrodos a cada dez minutos de operação.

A tabela 4.1 apresenta as condições dos quatro ensaios realizados.

4.2.1 - Ensaaios Preliminares de Curta Duração

As figuras 4.2 a 4.8 mostram os resultados obtidos nos ensaios A1 e A2 que tiveram caráter exploratório. Nos dois casos o reator foi pré-aquecido com o sistema de resistências externas descritas no item 3.2. Manteve-se a tensão entre os eletrodos constante em 60V e 70V respectivamente nos ensaios A1 e A2. Verificou-se que enquanto a tensão se manteve constante (figuras 4.3a e 4.6) a corrente elétrica apresentou-se variável (figuras 4.3b e 4.7). Em consequência, a potência fornecida também foi variável (figuras 4.4 e 4.8). As curvas de temperatura em vários pontos do reator (figuras 4.2 e 4.5) mostram um período de aquecimento inicial. No ensaio A2, no qual a tensão era maior, as máximas temperaturas atingidas foram mais elevadas. No entanto, em nenhum dos casos a duração do ensaio foi suficiente para se atingir uma operação onde as variações da temperatura com o tempo fossem pequenas. A observação da figura 4.2 sugeriu, ainda, a possibilidade de o sistema apresentar um

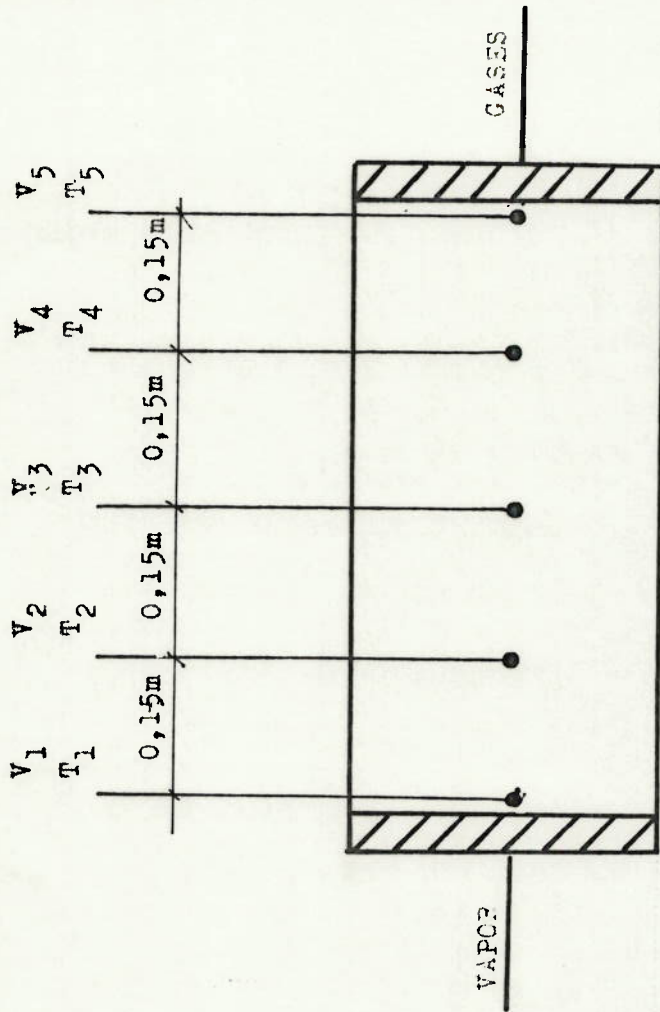


Fig. 4.1 - Configuração do reator durante os ensaios sem injeção de vapor (A1 e A4)

ENSAIO	DURAÇÃO (h)	TENSÃO ENTRE OS ELETRODOS (V)
A1	8,5	60
A2	8,4	70
A3	33,0	80
A4	51,8	60

Tabela 4.1: Ensaaios sem Injeção de Vapor

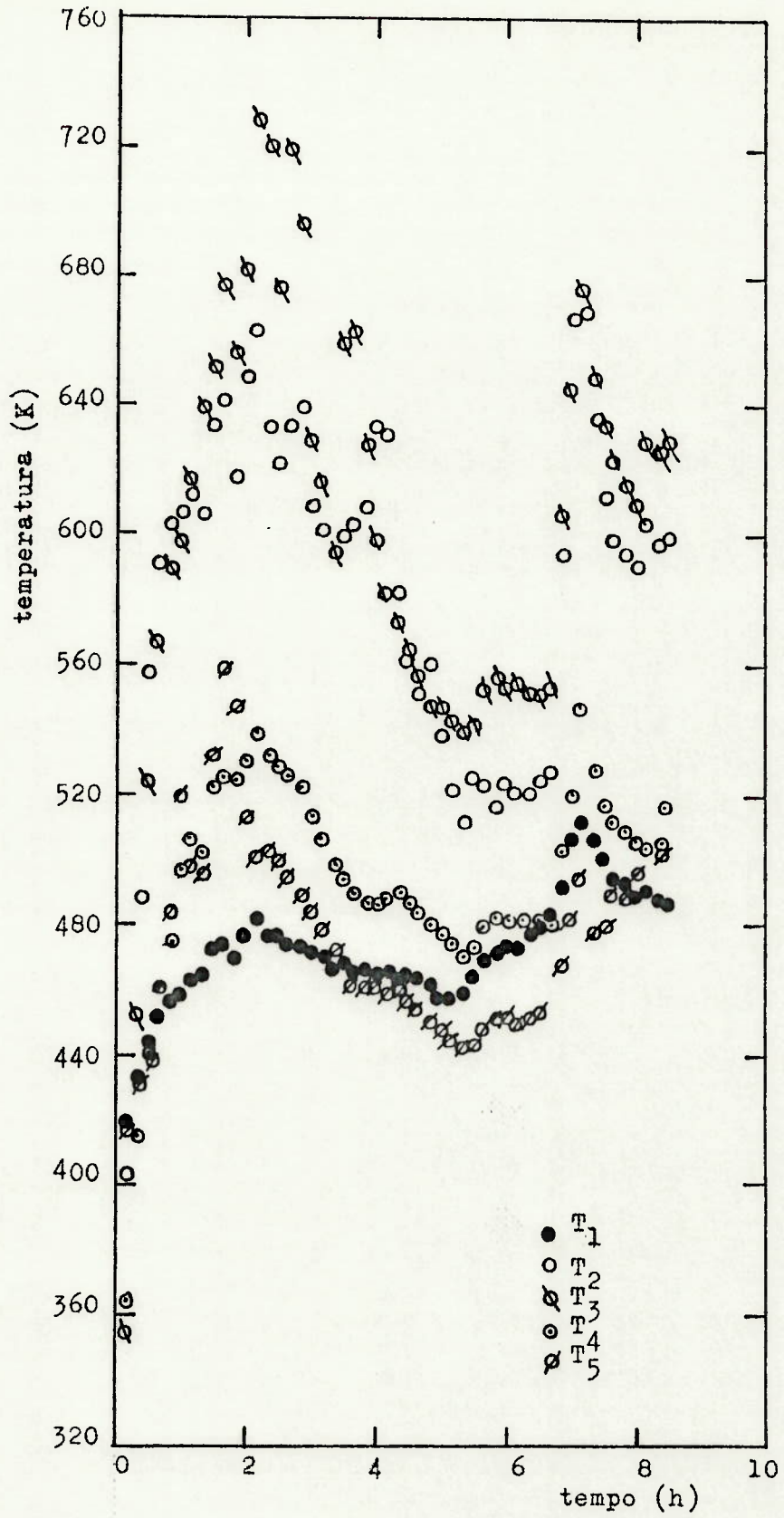


Fig. 4.2 - Temperatura nos pontos de medição em função do tempo para o ensaio A1

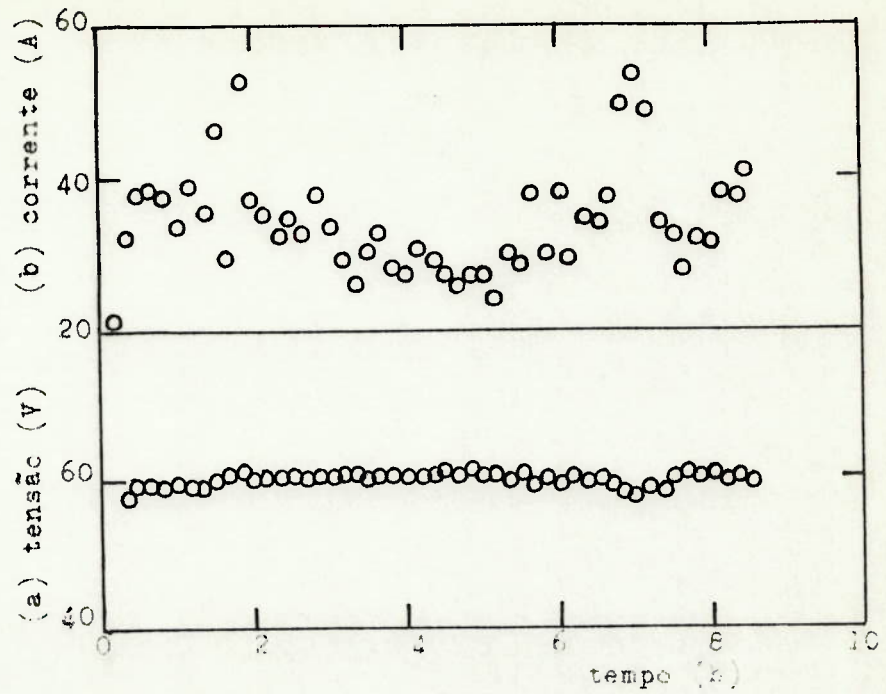


Fig. 4.3 - Resultados experimentais para o ensaio A1
 a) tensão entre os eletrodos em função do tempo
 b) corrente elétrica em função do tempo

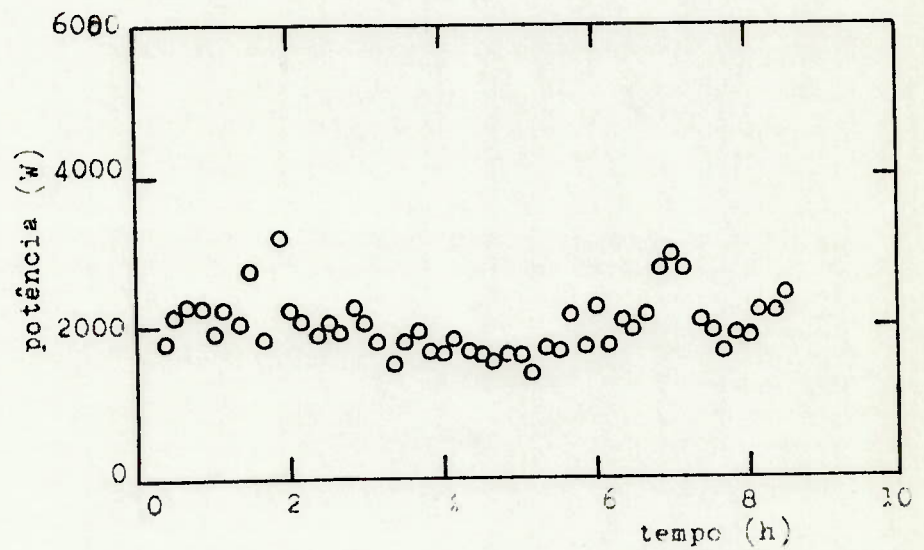


Fig. 4.4 - Potência elétrica inserida em função do tempo para o ensaio A1

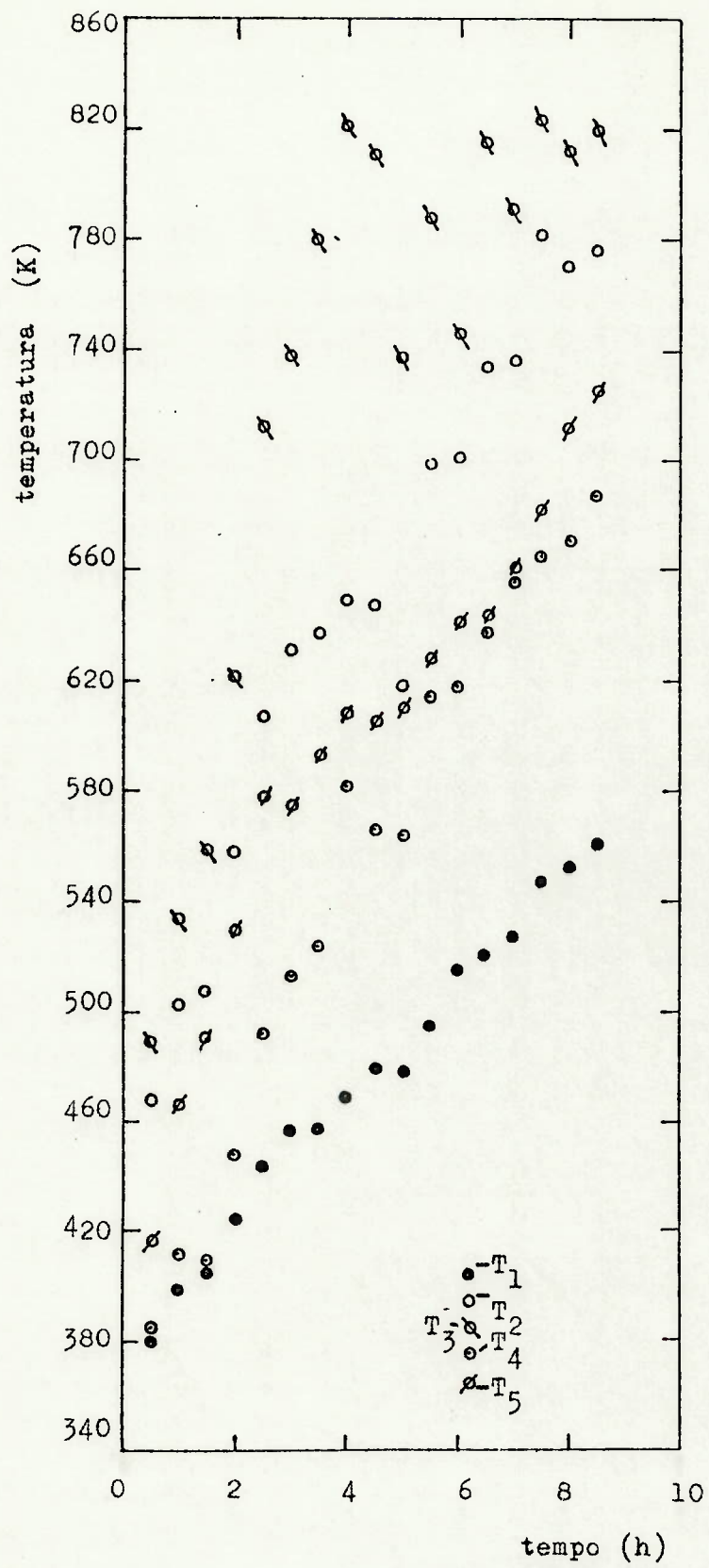


Fig. 4.5 - Temperatura nos pontos de medição em função do tempo para o ensaio A2

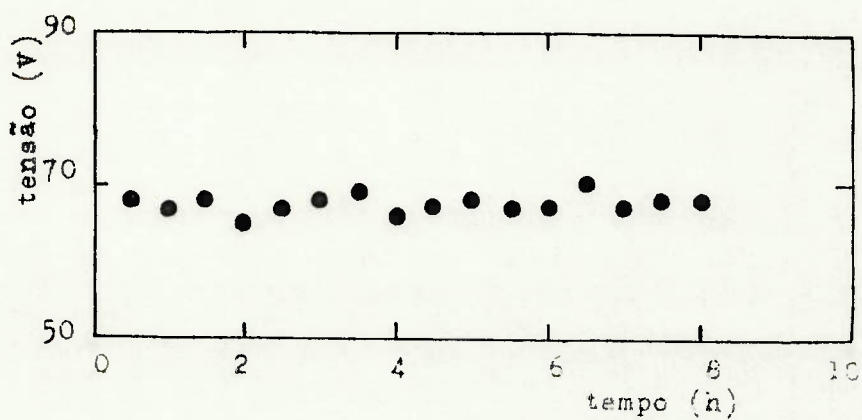


Fig. 4.6-Tensão entre os eletrodos em função do tempo para o ensaio A2

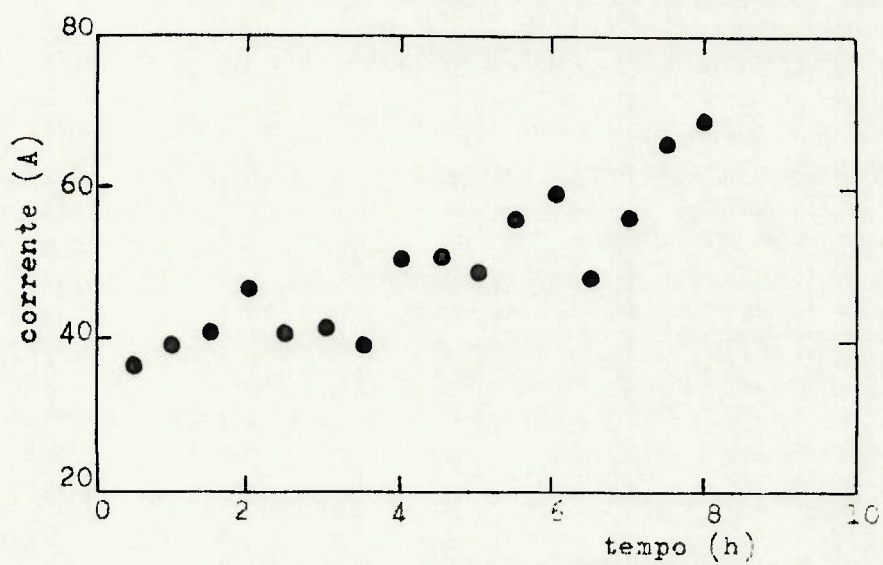


Fig. 4.7 - Corrente elétrica em função do tempo para o ensaio A2

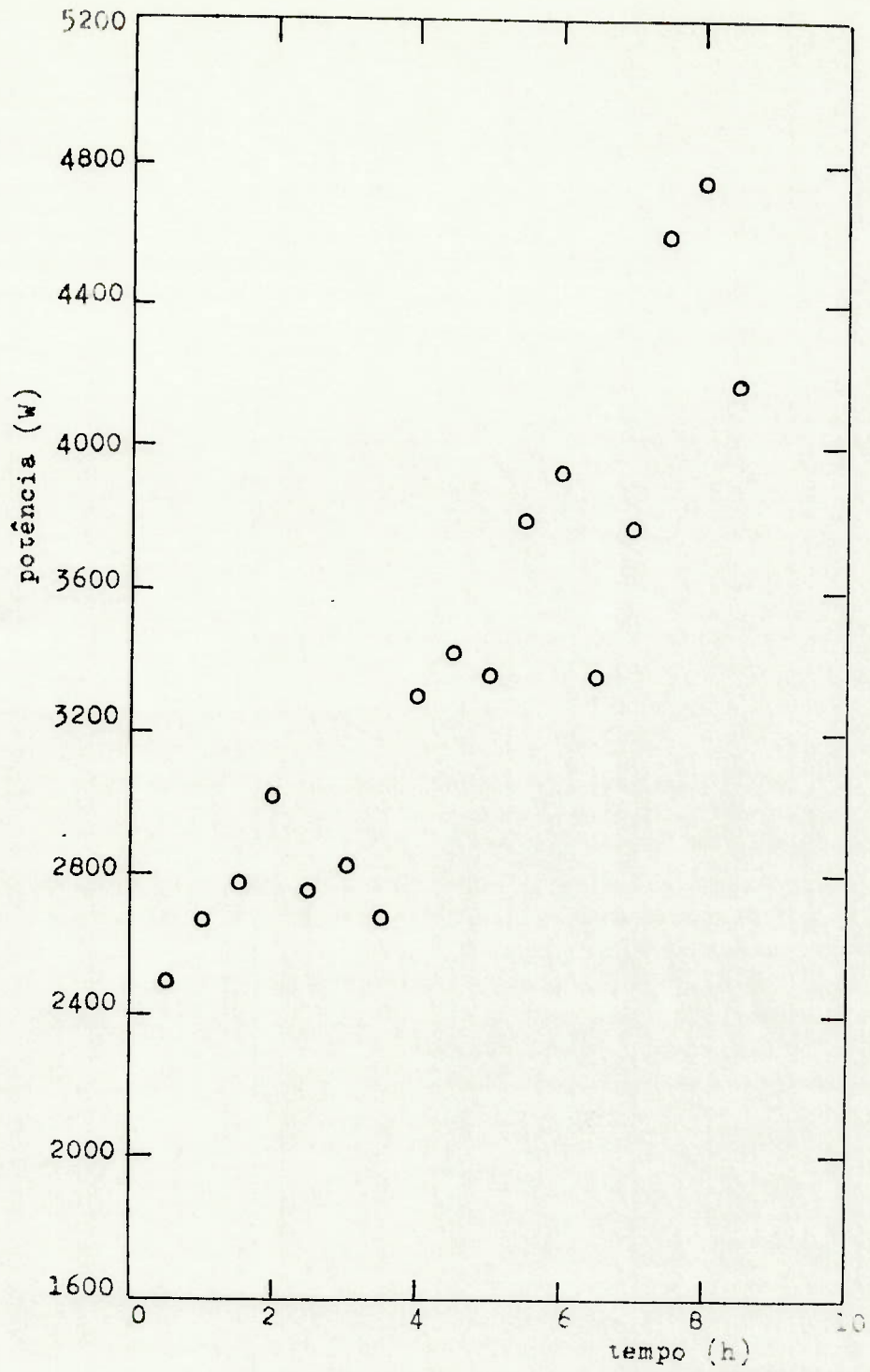


Fig. 4.8 - Potência elétrica inserida em função do tempo para o ensaio A2

caráter oscilatório. Para verificar este caráter, bem como para tentar atingir um regime de operação estacionário, foram efetuados ensaios de maior duração.

4.2.2 - Ensaio de Longa Duração

Foram realizados dois ensaios de longa duração, A.3 e A.4, cujas condições estão descritas na tabela 4.1. As figuras 4.9 a 4.16 apresentam os resultados obtidos. A tensão foi mantida a 80V e 60V nos ensaios A3 e A4 respectivamente. Nas figuras 4.10 e 4.14 vê-se que esses valores permaneceram constantes e, assim como nos ensaios preliminares, a corrente elétrica variou bastante no decorrer das medidas [figuras 4.11 e 4.15]. Estas alterações de corrente refletem-se na potência fornecida ao sistema [figuras 4.12 e 4.16]. Refletem-se, ainda, nas temperaturas ao longo do reator [figuras 4.9 e 4.13] onde se vê que os picos de temperatura correspondem aos picos de corrente em cada ensaio. Estas figuras mostram também a fase de aquecimento do reator. No ensaio A3, com 80V, o sistema partiu da temperatura ambiente e em duas horas e meia a temperatura máxima, próximo ao centro do reator, era aproximadamente 680 K. No ensaio A4, com 60V, o reator foi pré-aquecido com o sistema de resistências externas até uma temperatura máxima no reator de 570K. Duas horas e meia após o início da passagem de corrente contínua o centro do reator estava a 720K. Em seguida a essa fase de aquecimento, nos dois ensaios, as temperaturas oscilaram sem que o sistema atingisse um estado estacionário, embora no ensaio A4, em alguns períodos de operação, pode-se considerar que as variações foram pequenas com o tempo (de 12 a 21 horas, de 27 a 31 horas e de 38 a 41 horas). Os ensaios A3 e A4 voltaram a apresentar o caráter oscilatório já verificado no ensaio preliminar A1. No entanto, a análise visual das figuras 4.9 e 4.13 mostra que as possíveis oscilações do sistema não são sistemáticas mas sim, provavelmente, consequência de variações aleatórias nas propriedades do meio.

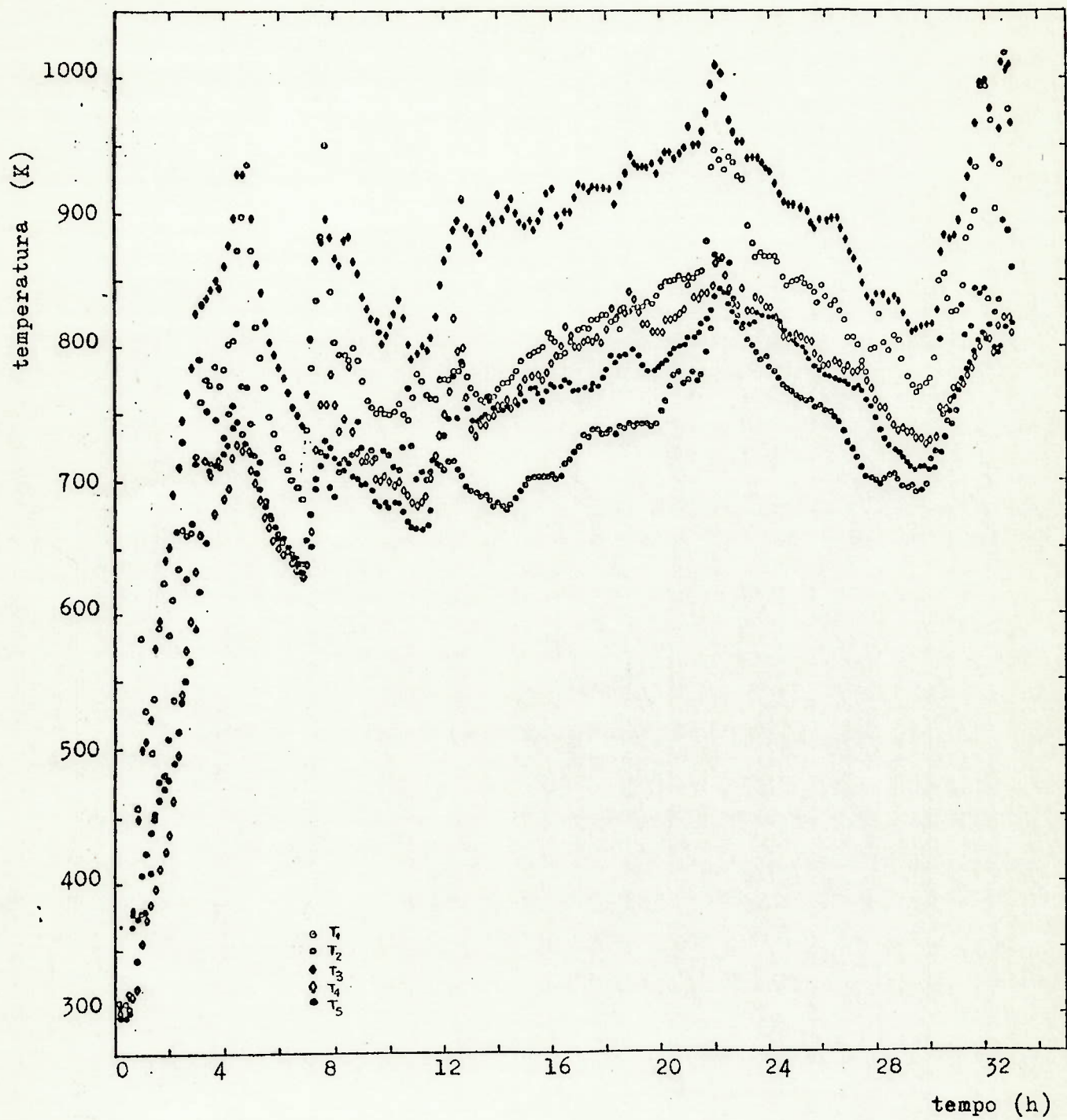


Fig. 4.9 - Temperatura nos pontos de medição em função do tempo para o ensaio A3

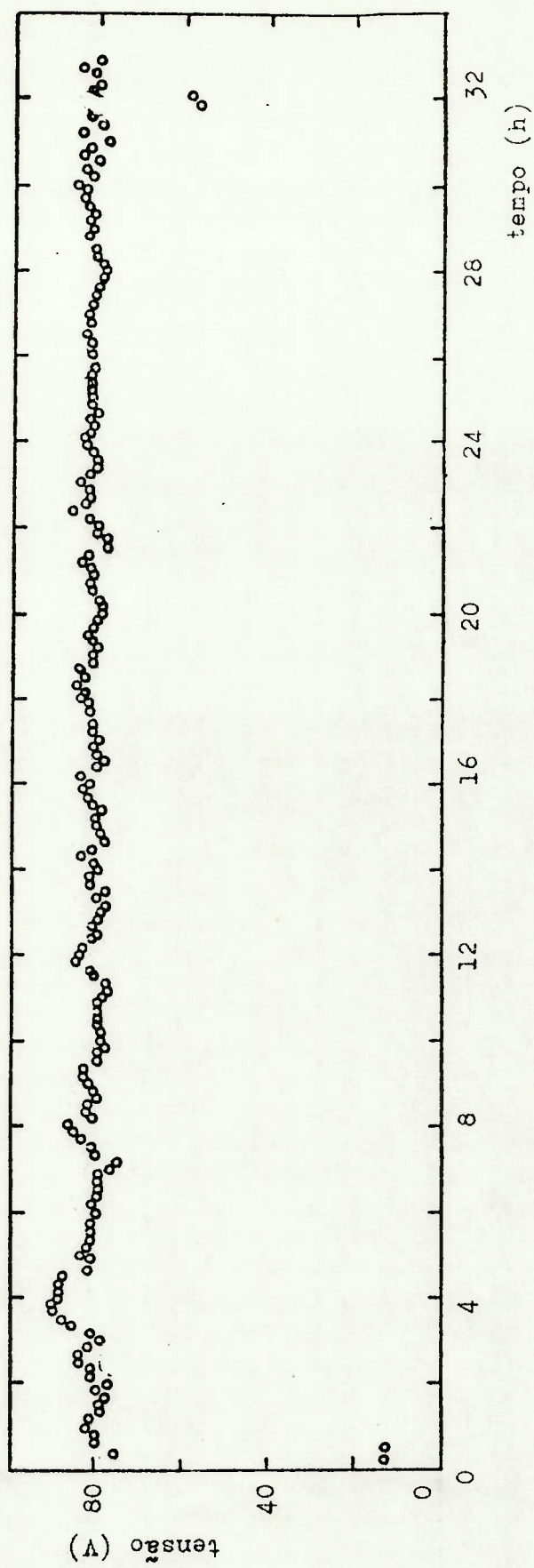


Fig. 4.10 - Tensão entre os eletrodos em função do tempo para o ensaio A3

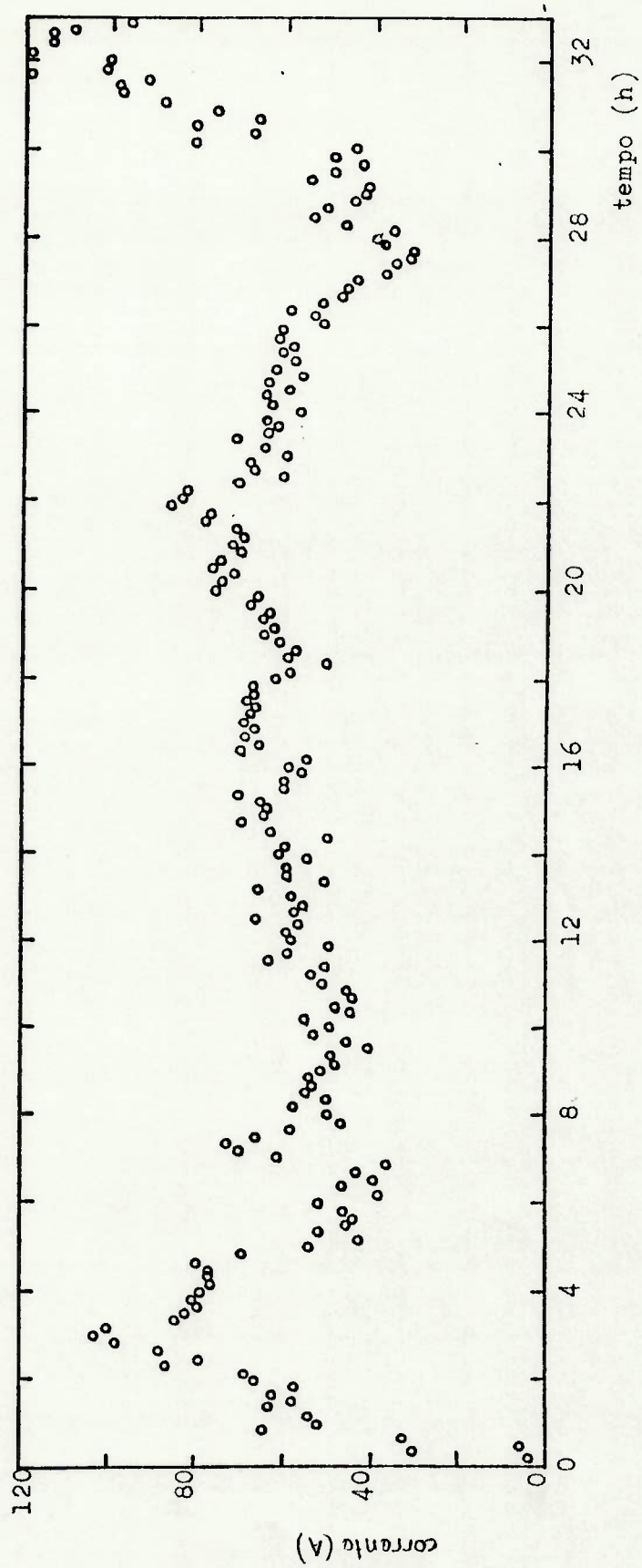


Fig. 4.11 - Corrente elétrica em função do tempo para o ensaio A3

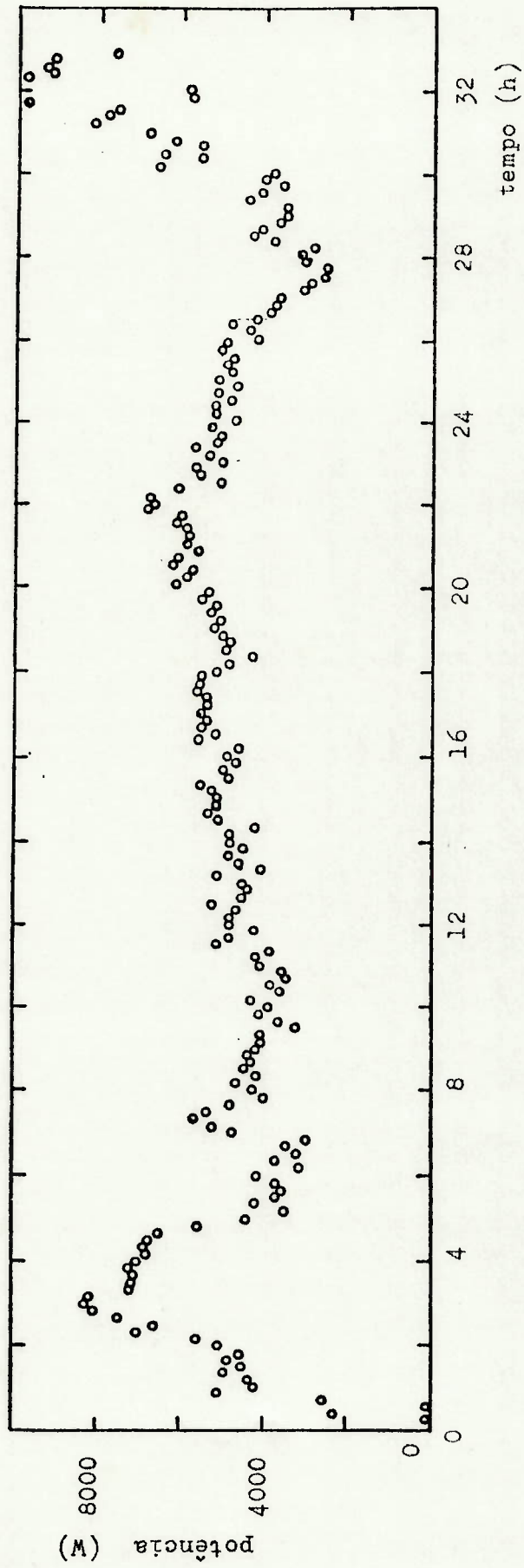


Fig. 4.12 - Potência elétrica inserida em função do tempo para o ensaio A3

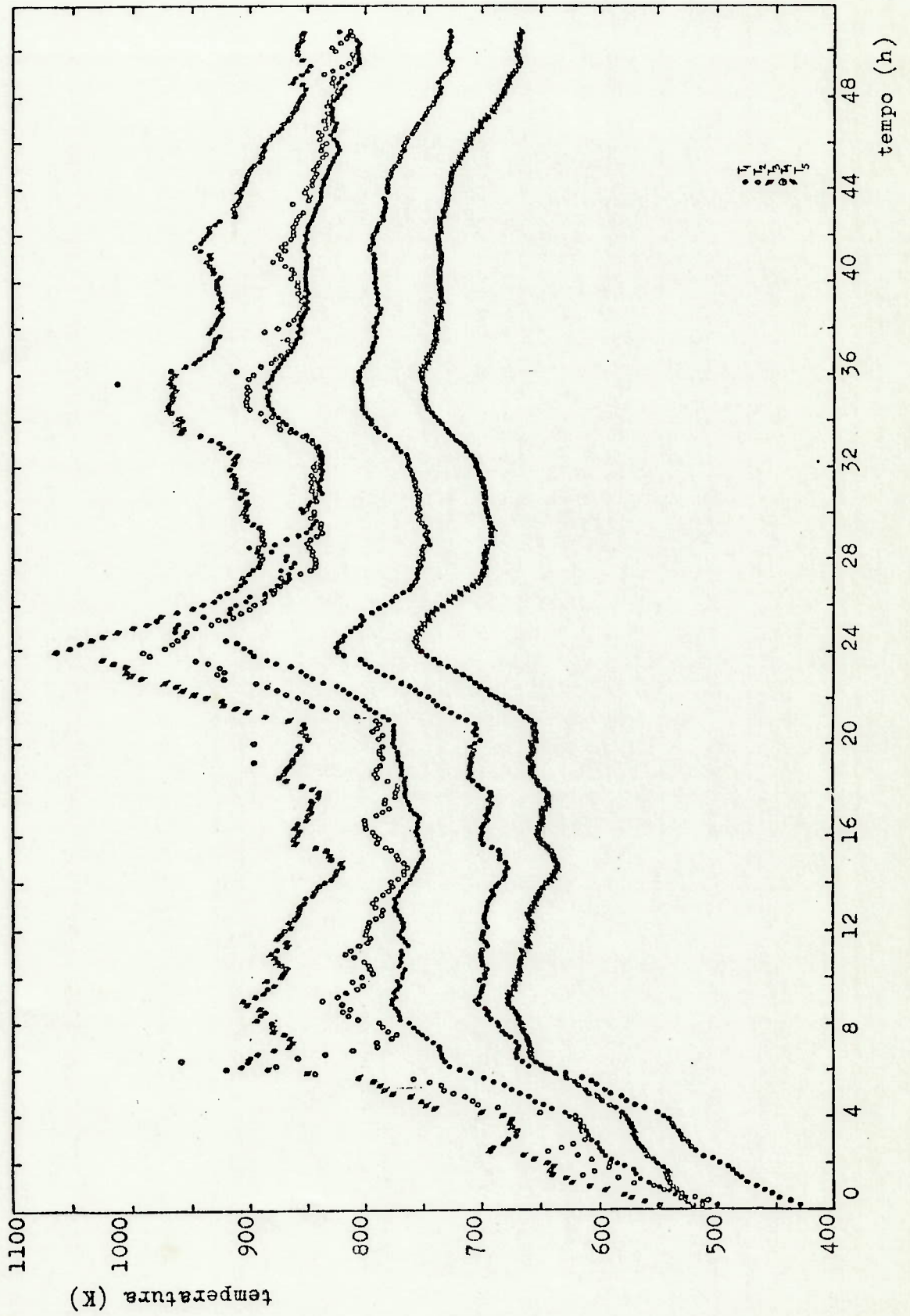


Fig. 4.13 - Temperatura nos pontos de medição em função do tempo para o ensaio A4

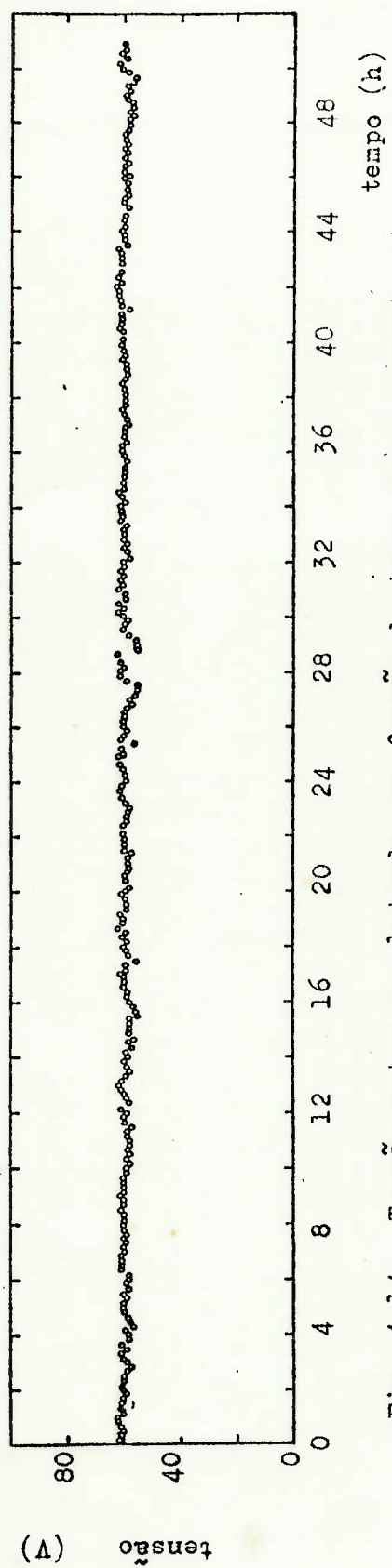


Fig. 4.14 - Tensão entre os eletrodos em função do tempo para o ensaio A4

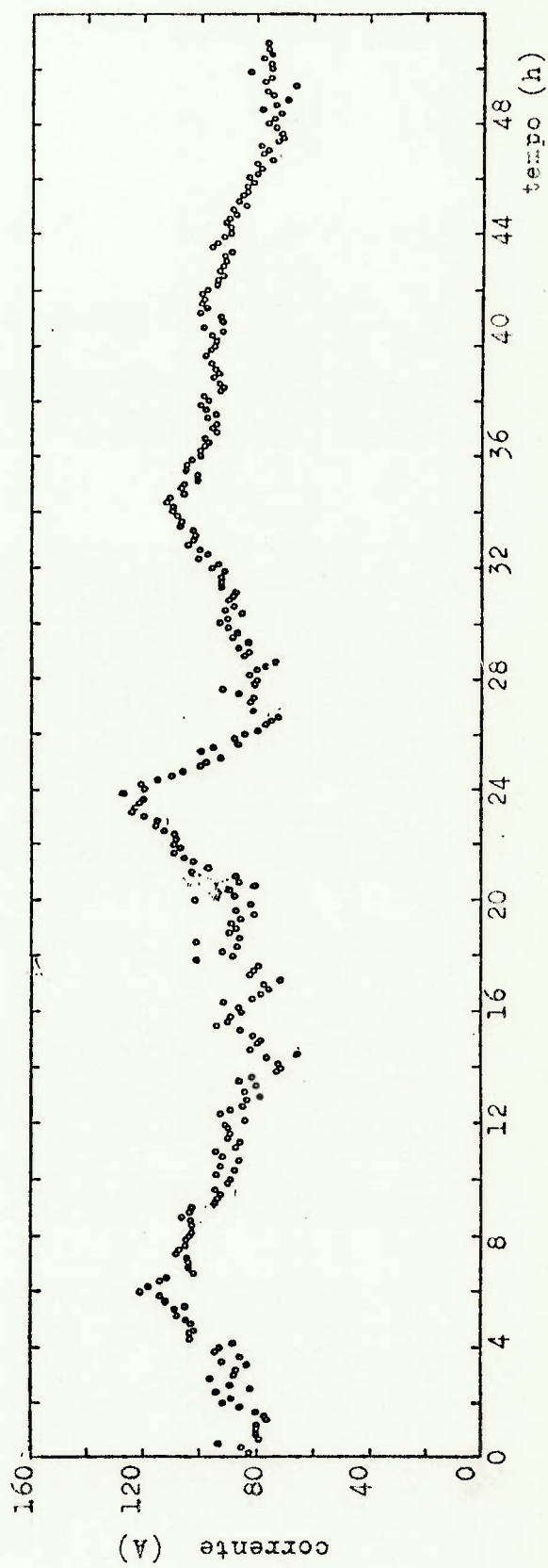


Fig. 4.15 - Corrente elétrica em função do tempo para o ensaio A4

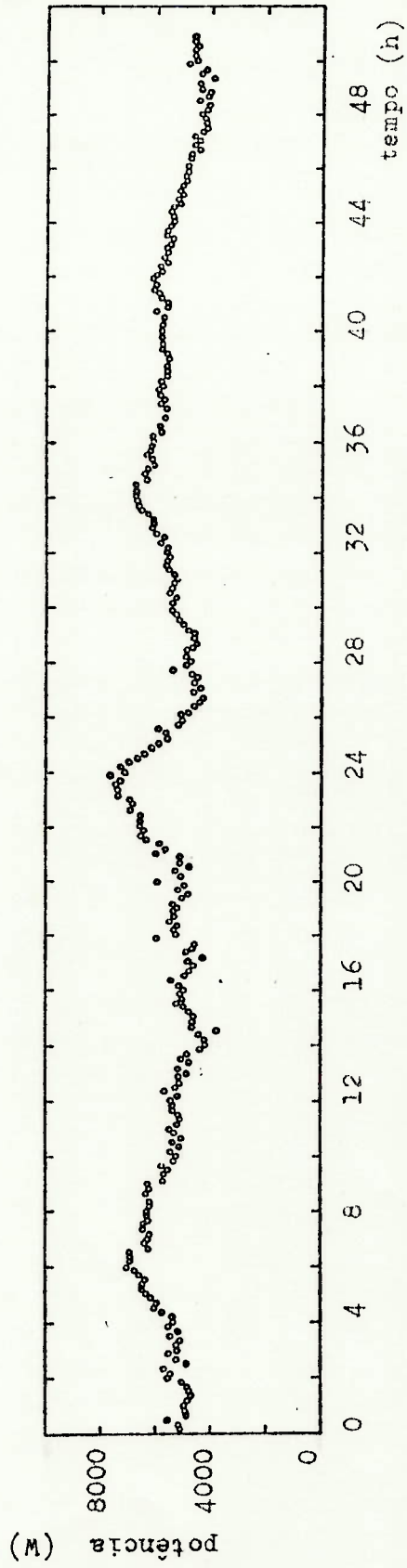


Fig. 4.16 - Potência elétrica inserida em função do tempo para o ensaio A4

Da observação das figuras 4.9 a 4.16 conclui-se que o sistema não atinge um estado estacionário se for mantida constante a tensão entre os eletrodos. A tensão é uma variável facilmente controlável, como mostrado nas figuras 4.10 e 4.14, pois, é aquela sobre a qual se tem ação direta. Para se manter a corrente elétrica (e potência elétrica) constante seria necessário modificar o valor da tensão de acordo com as variações da resistividade elétrica do meio. As figuras 4.11 e 4.15 mostram que a corrente varia de modo acentuado e essas variações são responsáveis pelas variações de temperatura. Como visto no capítulo 2, o principal mecanismo de passagem de corrente é a condução de elétrons por contato partícula-partícula. Assim, a corrente que atravessa o meio depende da área de contato. Johnson (1961) estudando um reator eletrotérmico de leito fluidizado verificou que a corrente elétrica do sistema variava com o tempo e atribuiu esta variação à mudança da área de contato entre as partículas em contínuo movimento. No presente caso, em que se tem um leito fixo, a mudança da área de contato pode estar relacionada com a mudança de empacotamento do leito. A ocorrência de pirólise, mesmo em pequena escala, poderia contribuir de alguma forma para a mudança de conformação das partículas no leito. Outro fator importante a se considerar seria o superaquecimento de alguns pontos de contato entre as partículas em virtude de altas densidades de corrente em alguns pontos. Com o superaquecimento e até possível fusão destes pontos a conformação local do leito seria alterada. Deve-se considerar também que conforme Goldberger et alii (1965) e Borodulya et alii (1973), a elevadas temperaturas a fase gasosa pode ionizar-se e, portanto, apresentar uma condutividade elétrica apreciável.

Estas alterações no mecanismo de passagem de corrente elétrica acarretam variações na potência dissipada e, portanto, nas temperaturas do reator. Como mostrado no capítulo 2, a resistividade do carvão e do leito como um todo é decrescente com a temperatura e esta dependência apresenta uma histerese em relação ao aquecimento e resfriamento [Pulsifer e Wheelock (1974)].

Esta contínua mudança na resistividade elétrica do leito descrita nos parágrafos anteriores pode explicar o fato de não se atingir um regime de operação permanente sem injeção de vapor no reator quando é mantida constante a tensão entre os eletrodos.

4.3 - Ensaio Experimentais para Obtenção de Dados de Condutividade Elétrica

No capítulo 2 foi dito que a condutividade (inverso da resistividade) elétrica do meio é um parâmetro bastante importante no comportamento de um reator eletrotérmico [Goldberger et alii (1965), Pulsifer et alii (1969), Beeson et alii (1974)]. Este fato foi verificado também na sensibilidade paramétrica do modelo matemático apresentado no capítulo 5. Em virtude desta importância, foi realizado um ensaio experimental para estudar a dependência da condutividade elétrica do meio com a temperatura, com a densidade de corrente e com a injeção de vapor.

Conforme discutido no item 4.2 a condutividade elétrica está sujeita a alterações em virtude de mudanças da conformação do leito. Como se pretendia estudar a variação da condutividade com a temperatura e densidade de corrente, foi necessário minimizar estes efeitos de variação do leito. Para tanto, o ensaio foi realizado em tempo relativamente curto. A configuração do reator durante este ensaio está mostrada na figura 4.17. As medidas efetuadas foram os perfis de temperatura e potencial, tensão entre os eletrodos e corrente elétrica. Estas medidas foram obtidas da seguinte maneira:

- o reator foi pré-aquecido com as resistências externas até aproximadamente 673K;
- após atingir esta temperatura desligaram-se as resistências externas e iniciou-se a passagem de corrente contínua no leito;

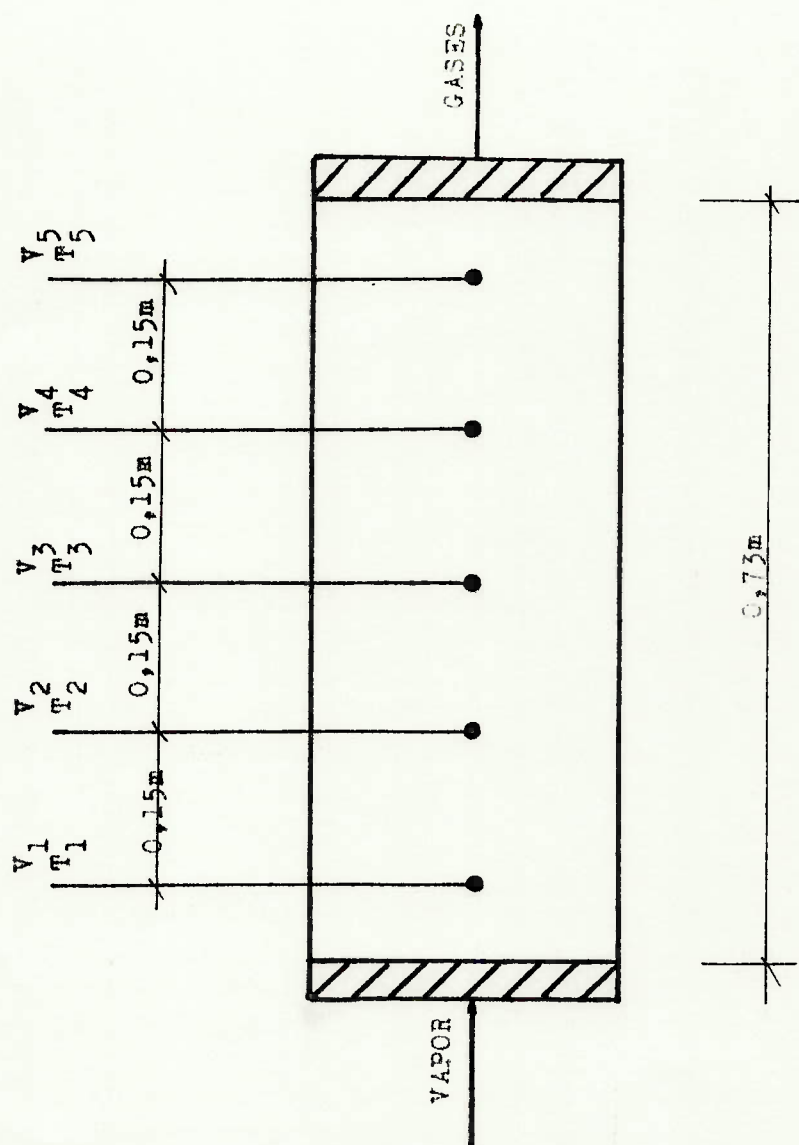


FIG. 4.17 - Configuração do reator durante os ensaios para obtenção de dados de condutividade elétrica e samarinação de vapor

- fixada uma tensão coletavam-se os dados de temperatura, diferenças de potencial e corrente. A variação de tensão foi feita de maneira aleatória com valores entre 30V e 130V. A temperatura permaneceu na faixa de 873K a 1233K. Os dados foram obtidos em regime transitório.

As figuras 4.18 a 4.22 mostram curvas típicas de potencial e temperatura ao longo do reator. Como se observa através das figuras 4.18 a 4.20, ocorrem duas regiões distintas na curva de potencial elétrico. Uma com variação linear de potencial com o comprimento e que é denominada região de resistência intrínseca do leito e a segunda, próxima aos eletrodos, que é denominada região de resistência de contato eletrodo-leito.

O cálculo da condutividade foi efetuado utilizando a queda de tensão na região linear dos perfis de potencial (entre os pontos 2 e 4 apresentados na figura 4.17). Esta condutividade, que está associada à temperatura média aritmética nesta mesma região, foi calculada através da seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{(\Delta L)}{A} \frac{I}{(V_4 - V_2)} \quad (4.1)$$

Colocando os valores:

$$\sigma = \frac{0,3}{(0,23 \times 0,27)} \frac{I}{(V_4 - V_2)} = 4,8 \frac{I}{(V_4 - V_2)} \quad (4.2)$$

Cabe aqui ressaltar que o valor assim obtido representa a condutividade aparente do leito e não a condutividade do carvão propriamente dito.

Os dados experimentais e as condutividades calculadas estão apresentadas no apêndice A.1.

A figura 4.23 mostra a variação da condutividade elétrica com a densidade de corrente no leito. Vê-se que no presente caso o último fator não afetou o primeiro. Esta inde

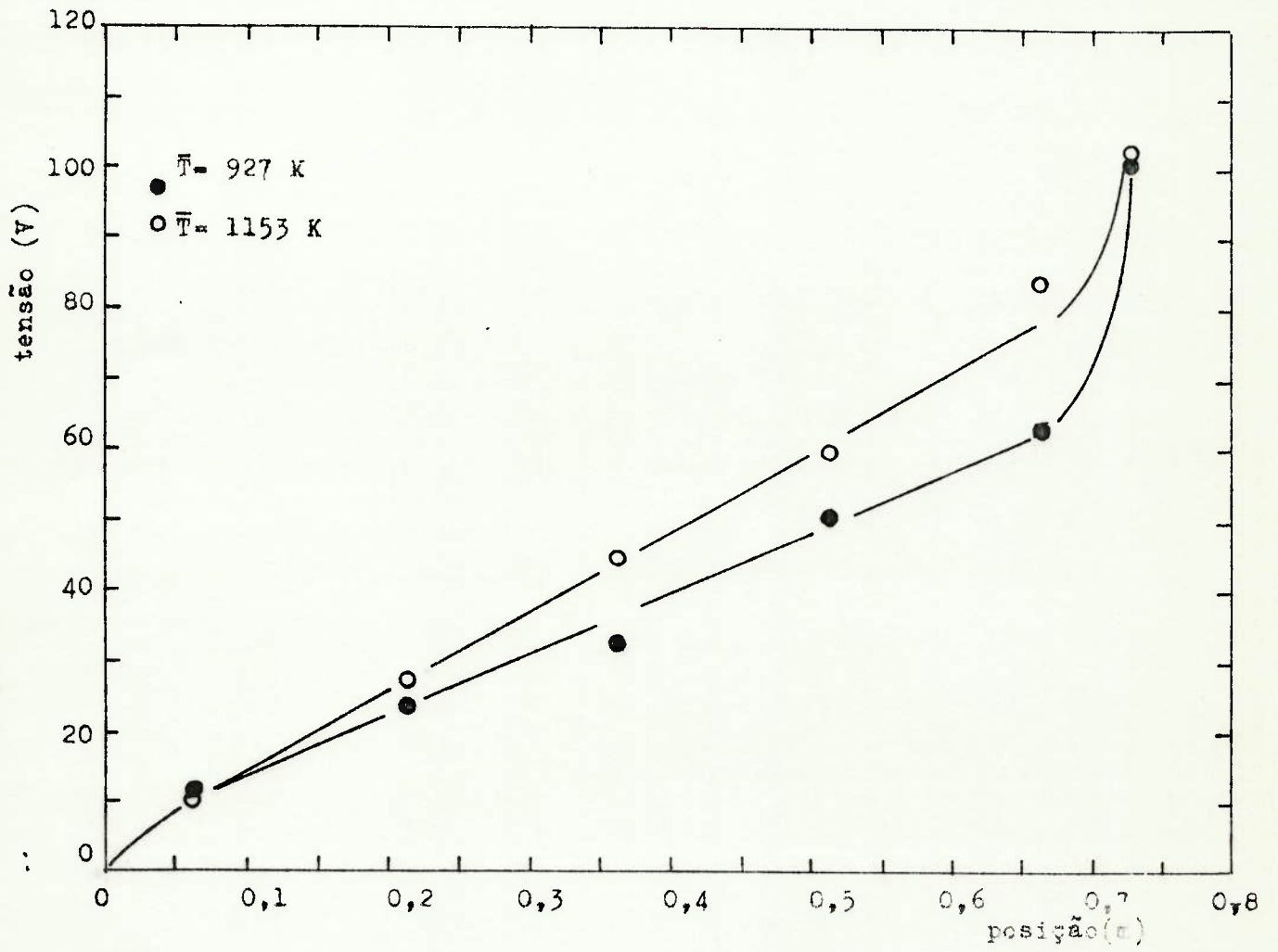


Fig. 4.18 - Perfil de diferença de potencial elétrico no reator com a tensão entre os eletrodos igual a 100V

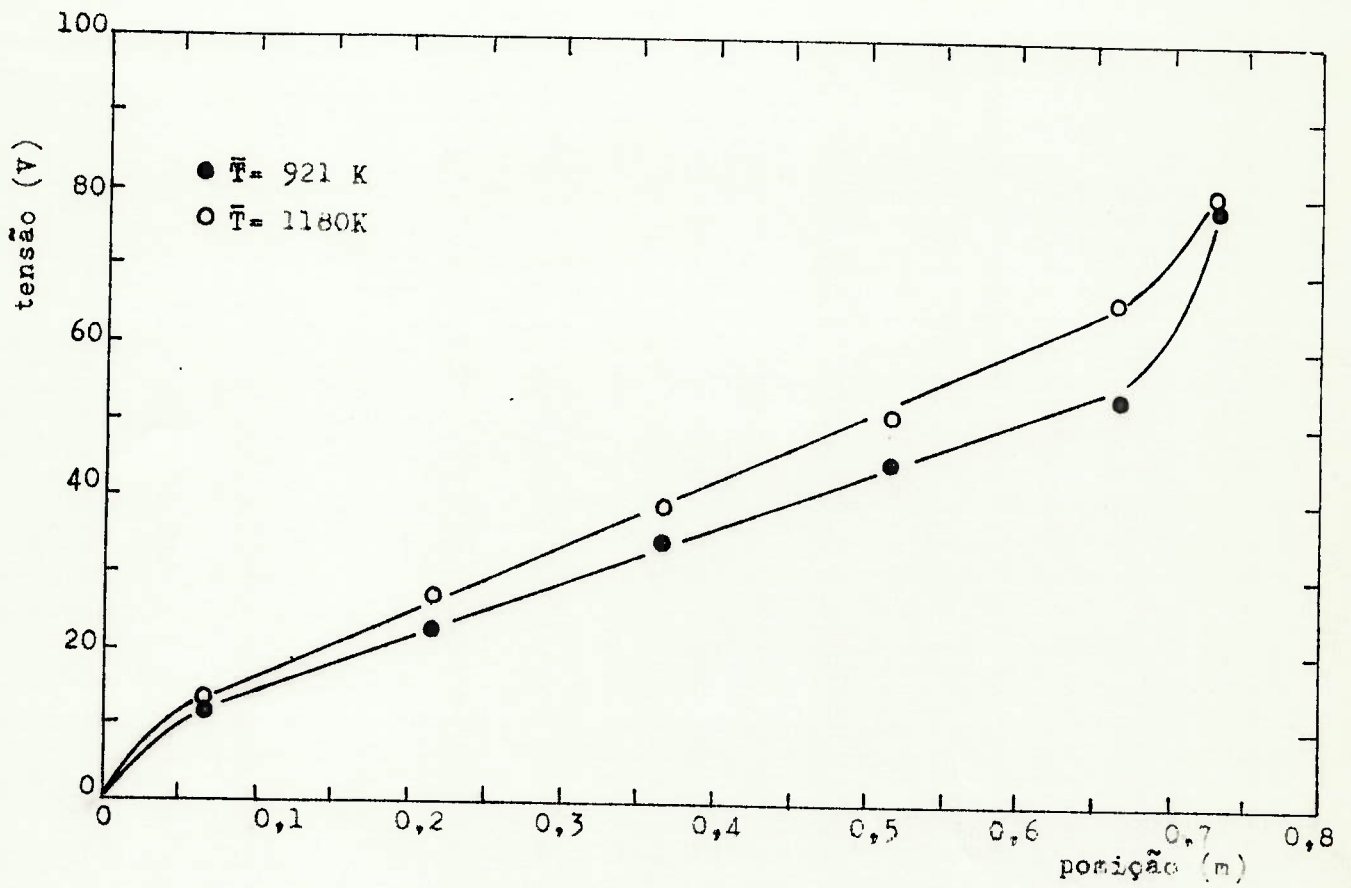


Fig. 4.19 - Perfil de diferença de potencial elétrico no reator com a tensão entre os eletrodos igual a 80V

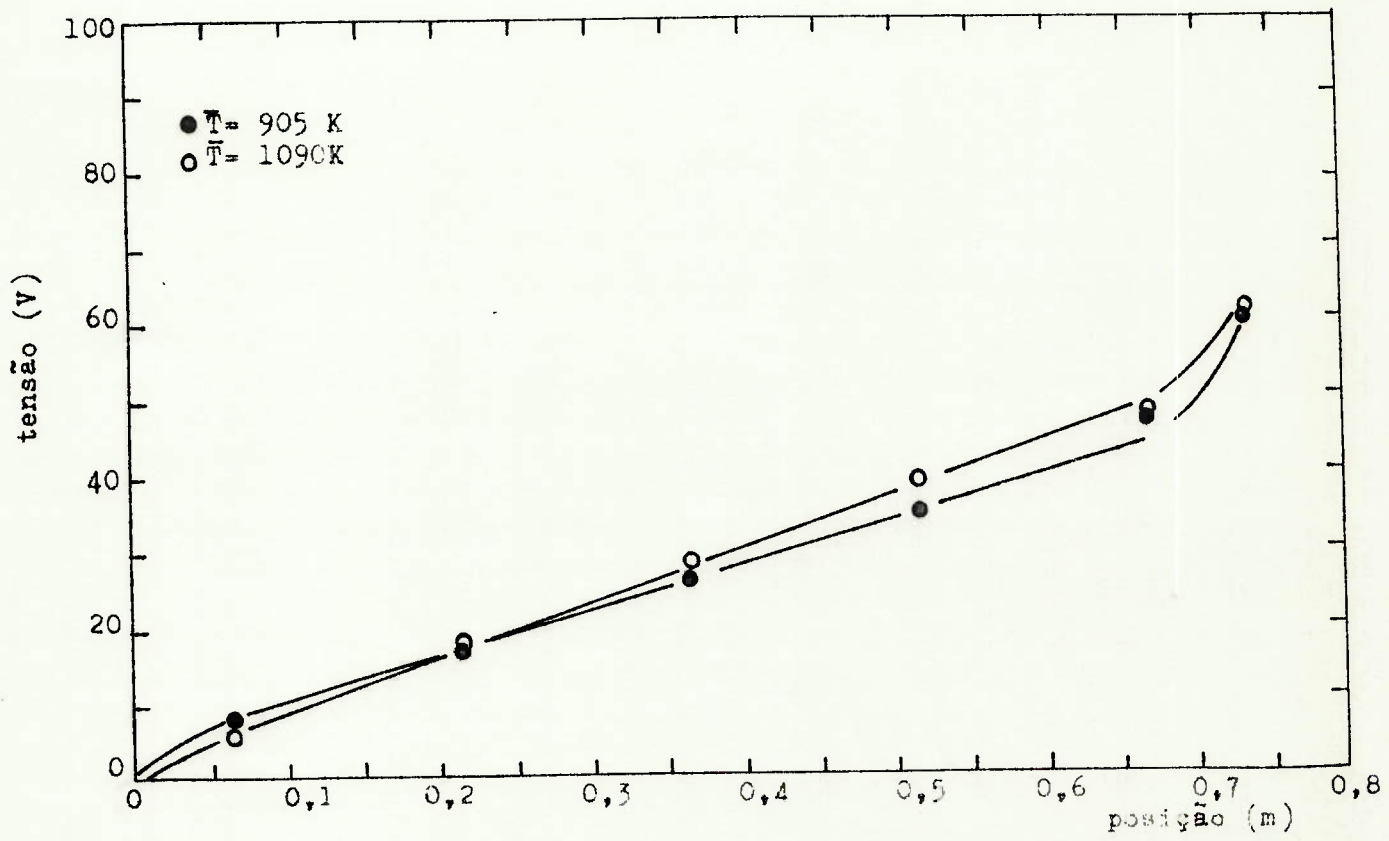


Fig. 4.20 - Perfil de diferença de potencial elétrico no reator com a tensão entre os eletrodos igual a 60 V

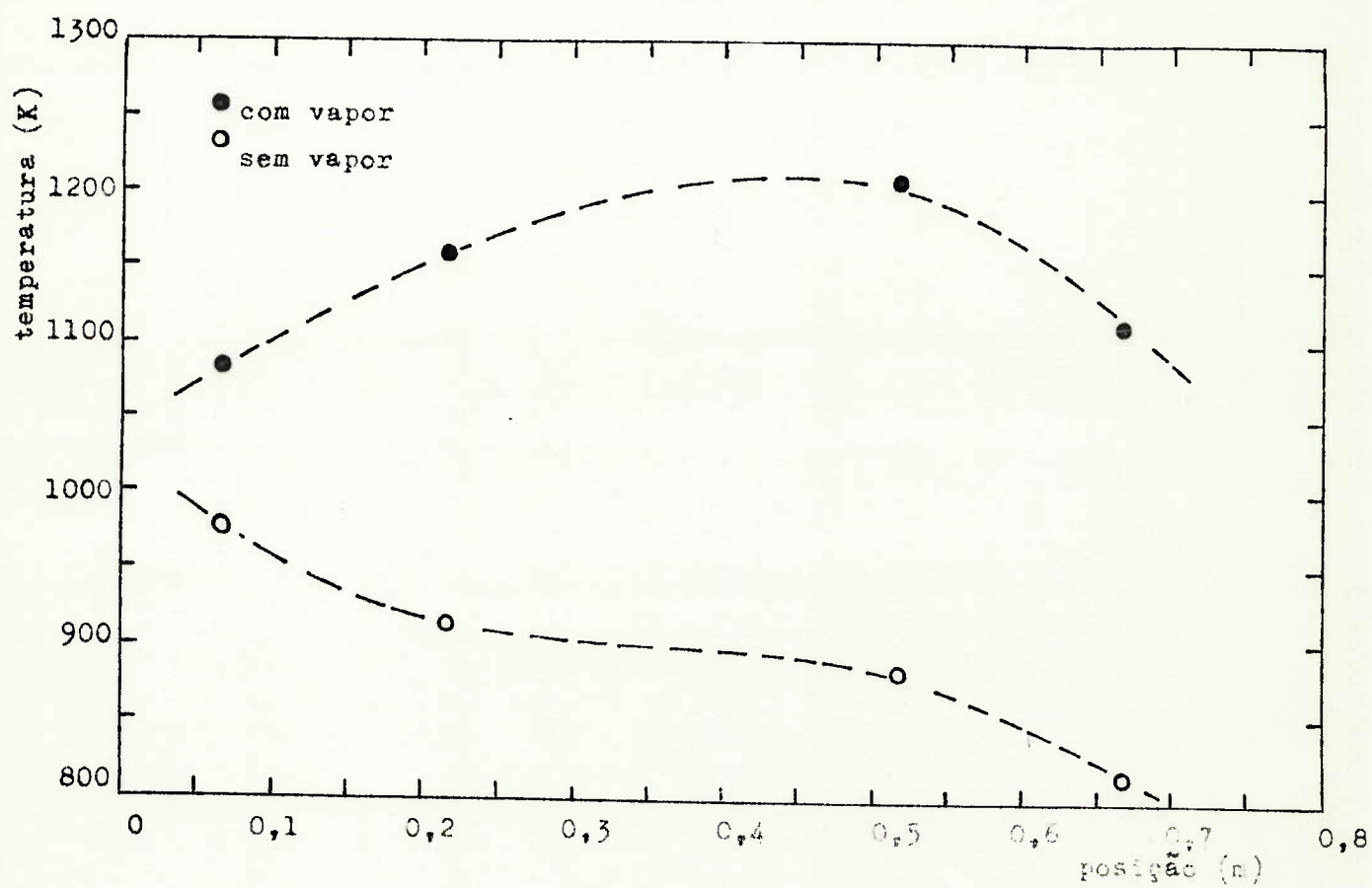


Fig. 4.21 - Perfil de temperatura no reator com e sem injeção de vapor e com a tensão entre os eletrodos igual a 100 V

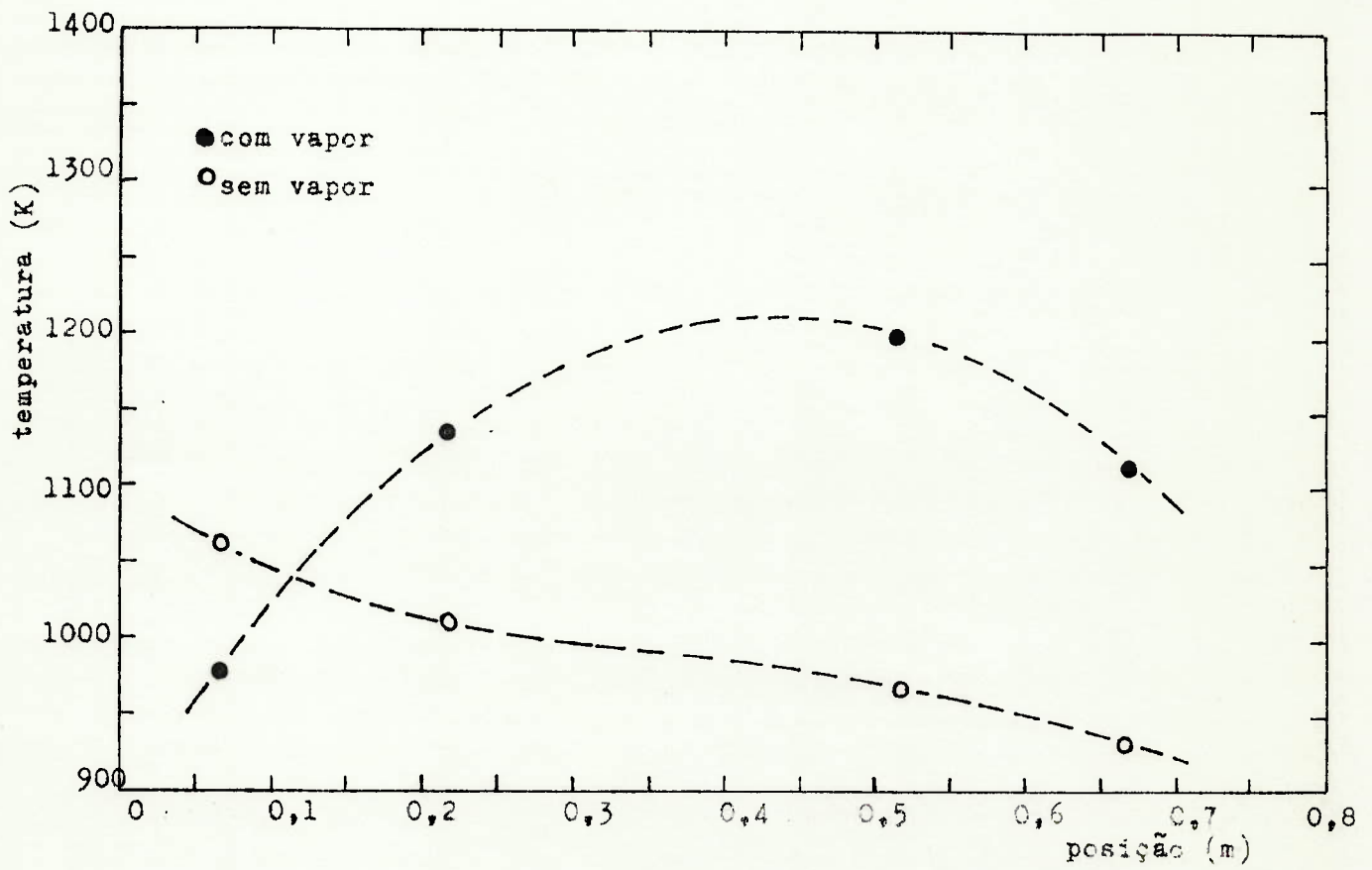


Fig. 4.22 - Perfil de temperatura no reator com e sem injeção de vapor e com a tensão entre os eletrodos igual a 110 V

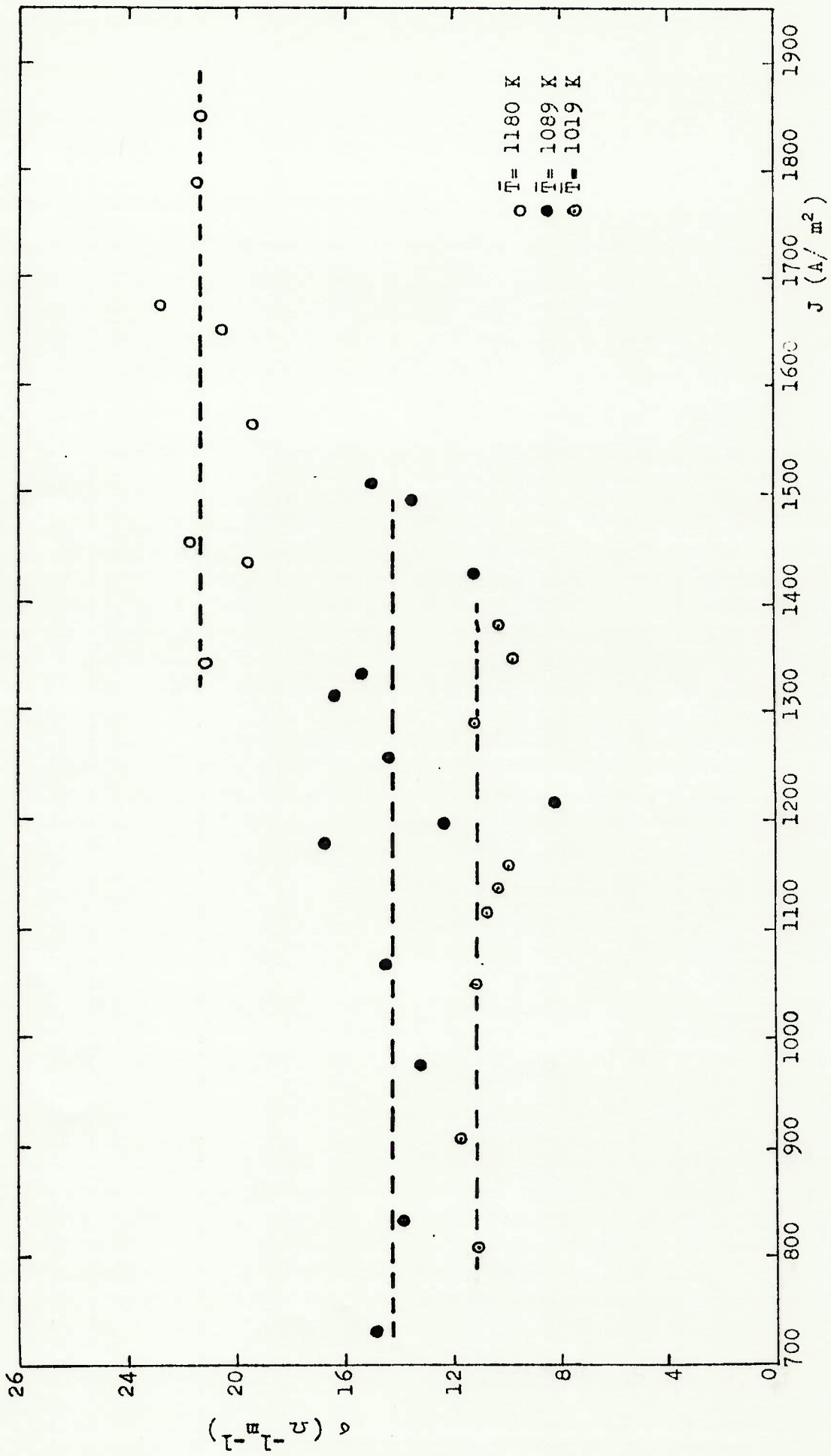


Fig. 4.23 - Variação da condutividade elétrica aparente do leito com a densidade de corrente

pendência entre os dois fatores foi também observada por Borodulya et alii (1973) para leitos fixo e fluidizado com temperaturas até 2300 K. Reed e Goldberger (1970) também observaram que no caso de pequenas correntes em um leito de material carbonado em fluidização agregativa a condutividade parece ser independente da densidade de corrente.

A variação da condutividade com a temperatura está mostrada na figura 4.24 em uma faixa de temperatura de 873 K a 1213 K. Vê-se que a condutividade aumenta com a temperatura. Verifica-se também que os dados experimentais obtidos com passagem de vapor apresentam maior condutividade. Esta diferença pode estar relacionada com a mudança na área de contato entre as partículas em virtude da reação. Durante os ensaios sem introdução de vapor a atmosfera do reator deveria conter CO, CO₂, H₂ e CH₄ em virtude da possível ocorrência de pirólise do carvão em pequena escala. Durante a gaseificação além destes gases, que estão presentes em maior quantidade, tem-se o vapor de água. Isto implica em diferenças no potencial de ionização dos gases. Como a fase gasosa pode conduzir uma certa parcela da corrente elétrica este fato acarretaria uma alteração da condutividade do leito quando há reação.

Correlacionando os valores de condutividade da figura 4.24 através do método dos mínimos quadrados obteve-se a expressão

$$\sigma = 1,82 \exp \{ 0,0026 (T-273) \} \quad (4.3)$$

considerando somente os dados obtidos sem a passagem de vapor.

A equação

$$\sigma = 1,1 \exp \{ 0,0033 (T-273) \} \quad (4.4)$$

representa a correlação de todos os pontos experimentais obtidos.

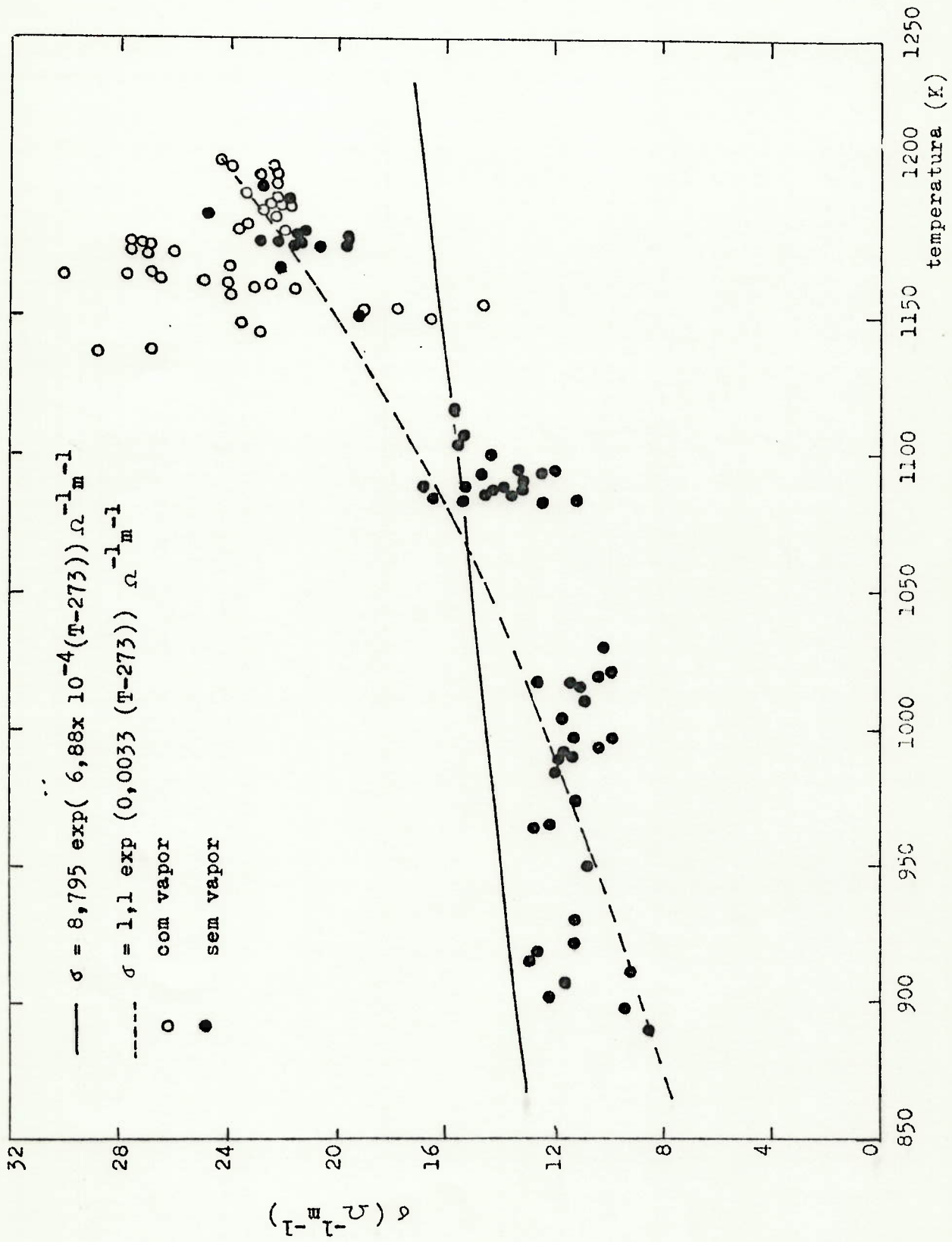


Fig. 4.24 - Variação da condutividade elétrica aparente do leite com a temperatura

Na figura 4.25 mostra-se a comparação das expressões (4.3) e (4.4) com dados obtidos por outros pesquisadores e que foram apresentados no capítulo 2. Pode-se observar nesta figura uma faixa bastante ampla de valores de condutividade elétrica de leitos contendo carvão vegetal.

Os perfis de potencial obtidos no ensaio (por exemplo, figura 4.18) evidenciaram a presença de uma resistência de contato entre o leito e os eletrodos. Entretanto, a quantificação desta resistência em termos de propriedades do leito mostrou ser muito difícil. Os resultados relativos à queda de tensão nos eletrodos decorrentes desta resistência de contato são mostrados no apêndice A2.

As figuras 4.26 e 4.27 apresentam respectivamente a queda de tensão porcentual nos eletrodos em função da tensão total e em função da corrente elétrica que atravessa o leito. A resistência de contato em função da corrente elétrica é mostrada na figura 4.28. A relação entre a queda de tensão nos eletrodos e a temperatura aparece nas figuras 4.29 e 4.30. Em todas estas figuras vê-se que os pontos experimentais apresentam uma dispersão que impede uma observação conclusiva mesmo de caráter qualitativo. Apenas se pode dizer que durante o ensaio a queda de tensão nos eletrodos representou de 10% a 40% da diferença de tensão total.

4.4 - Ensaio Experimentais com Injeção de Vapor

Os ensaios com injeção de vapor foram realizados com objetivo de estudar a variação na composição dos gases em função da temperatura e da vazão de vapor injetada. Além disso, verificou-se a possibilidade de manter o reator operando em condições tais que a composição dos gases permanecesse constante.

Conforme descrito no capítulo 3 a composição do produto gasoso foi obtida através de análise por absorção em um aparelho de Orsat. Esta análise nos dá a composição de CO e

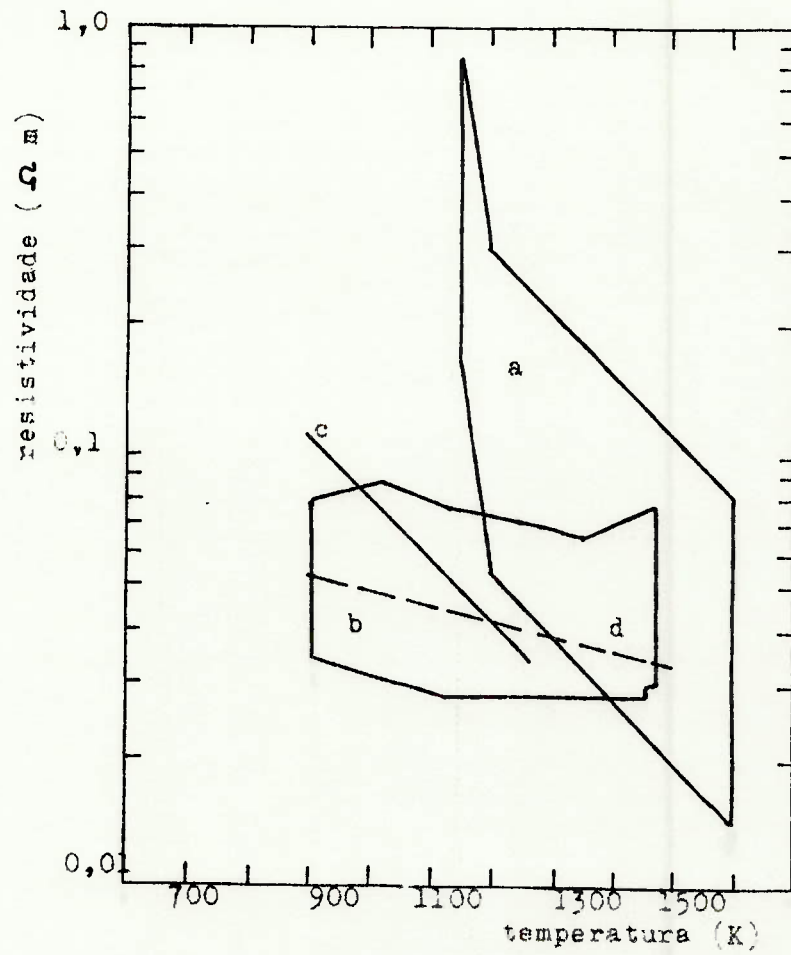


Fig. 4.25 - Comparação entre valores de resistividade elétrica de carvão vegetal obtidos por diferentes pesquisadores

a) Silveira (1977)

b) Francisco e Gambirásio (1982)

c) $\sigma = 1,1 \exp[0,0033(T-273)] \Omega^{-1}m^{-1}$

d) $\sigma = 8,795 \exp[6,89 \times 10^{-4}(T-273)] \Omega^{-1}m^{-1}$

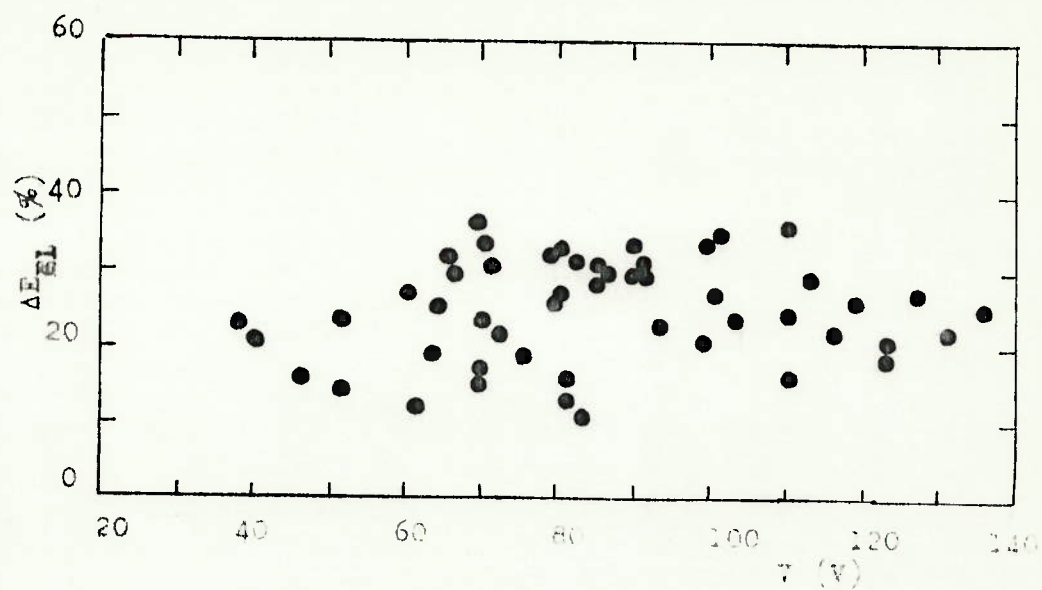


Fig. 4.26 - Queda de tensão percentual (ΔE_{EL} %) em função da tensão total (V)

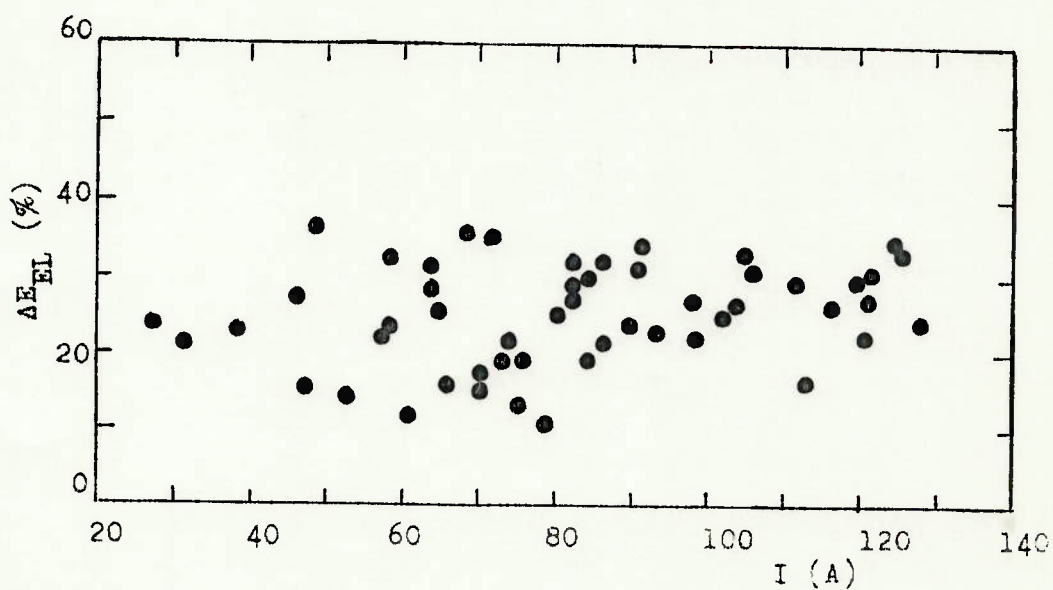


Fig. 4.27 - Queda de tensão percentual nos eletrodos (ΔE_{EL} %) em função da corrente elétrica (I)

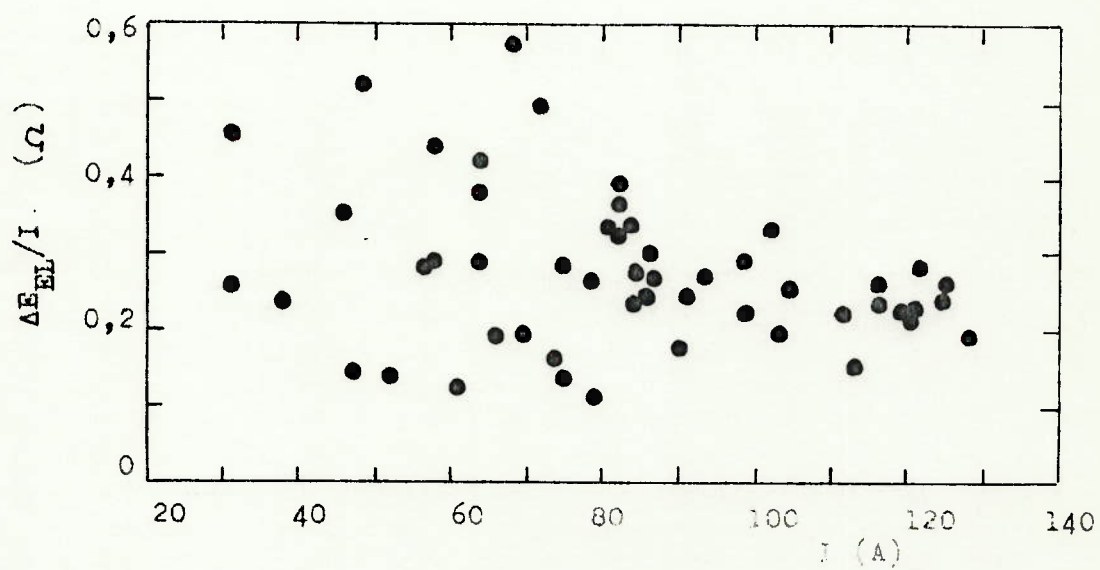


Fig. 4.28 - Resistência de contato entre os eletrodos e o leito ($\Delta E_{EL}/I$) em função da corrente elétrica (I)^{EL}

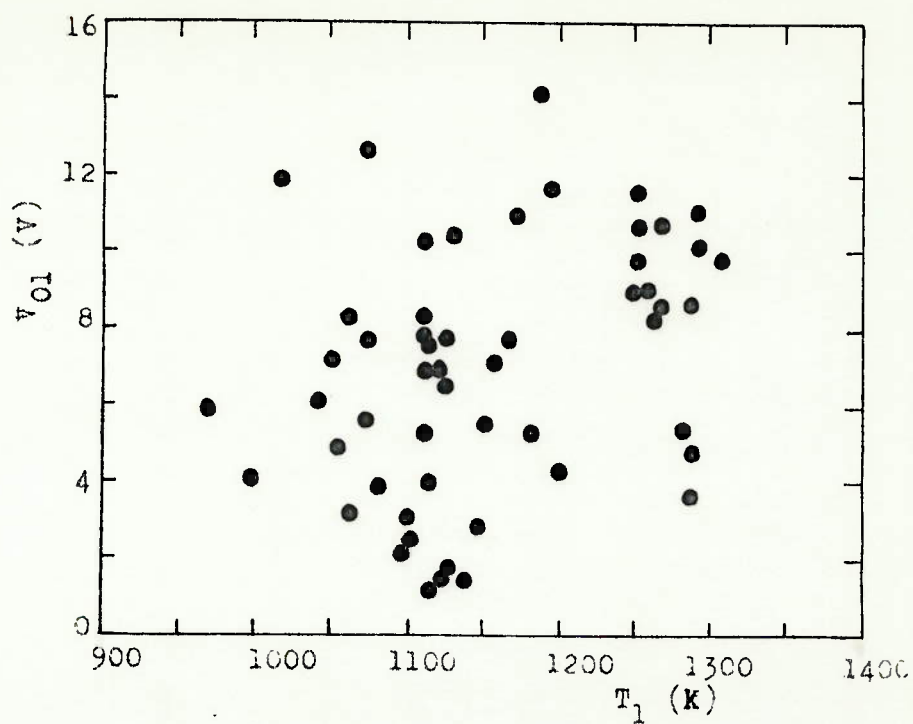


Fig. 4.29 - Queda de tensão no eletrodo anterior (V_{O1}) em função da temperatura (T_1)

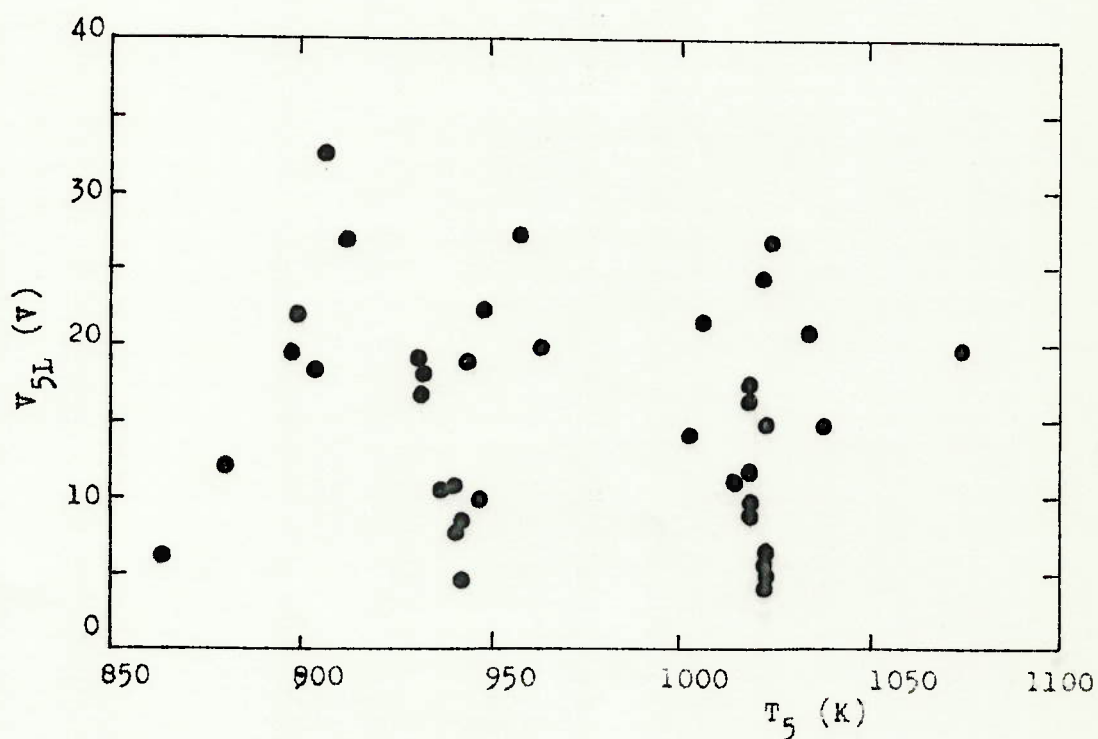


Fig. 4.30 - Queda de tensão no eletrodo posterior (V_{5L}) em função da temperatura (T_5)

CO₂ e por diferença, a composição do gás restante que foi considerado composto somente por hidrogênio.

A disposição do sistema foi a mesma utilizada no ensaio para obtenção da condutividade e que está mostrada na figura 4.17. Os dados obtidos foram os perfis de temperatura e diferença de potencial, a tensão total, a corrente elétrica, a composição dos gases, a vazão de vapor e a vazão dos gases produzidos. Esta última medida apresenta uma incerteza grande em relação às demais em virtude da baixa precisão do rotâmetro utilizado. Além disso, com vazões de vapor mais elevadas (por volta de 4 Kg/h) a velocidade dos gases na saída era alta implicando no maior arraste de água na coluna de resfriamento. Apesar da caixa de expansão e do dessecador esta água tendia a se acumular no rotâmetro influenciando na leitura de vazão.

Os dados foram obtidos em regime transitório.

Foram realizados quatro ensaios com injeção de vapor sendo que em cada um deles a vazão de vapor foi mantida aproximadamente constante. As condições destes ensaios estão apresentadas na tabela 4.2 e os resultados nas tabelas de 4.3 a 4.6.

O procedimento experimental foi o seguinte:

- pré-aquecimento com as resistências externas até aproximadamente 673K;
- passagem de corrente contínua;
- injeção de vapor e estabilização da vazão;
- tomada de dados.

Nos ensaios EV1, EV2 e EV4 variou-se a potência inserida de modo a variar o nível de temperatura. Após a retirada da amostra gasosa o nível de temperatura era alterado. O ensaio EV3 foi realizado mantendo a temperatura média no reator

ENSAIO	VAZÃO MÉDIA DE VA POR DE ÁGUA (kg/h)	PROCEDIMENTO
EV1	3,0	medir composição dos gases para dife rentes níveis de temperatura no rea tor
EV2	4,2	medir composição dos gases para dife rentes níveis de temperatura no rea tor
EV3	2,9	variar a potência elétrica inserida de modo a manter o nível de tempera tura no reator aproximadamente cons tente
EV4	3,7	medir composição dos gases para dife rentes níveis de temperatura no rea tor

Tabela 4.2: Ensaios com Injeção de Vapor

N	\dot{m}_{VAP} (kg/h)	V (V)	I (A)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	T ₃ (K)	T ₄ (K)	T ₅ (K)	T _M (K)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)
1	3,19	113	115,3	1054	999	1101	1181	1215	1110	10	37,6	52,4
2	3	93	183,4	863	1076	1195	1385	1477	1199	6	41,2	52,8
3	2,9	99	183,4	766	1015	1173	1336	1404	1139	6.4	41,8	51,8
4	2,72	92	166,8	702	883	1088	1175	1319	1033	6	42	52

Tabela 4.3: Ensaio EV1

N	\dot{m}_{VAP} (K _g /h)	V (V)	I (A)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	T ₃ (K)	T ₄ (K)	T ₅ (K)	T _M (K)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)
1	4.0	132	152.9	951	919	1087	1118	1221	1059	9	40	51
2	3.56	114	63.7	885	871	1033	1050	1077	983	12	34	54
3	4.05	-	-	865	784	947	1007	1022	925	24	17	59

Tabela 4.4: Ensaio EV2

N	TEMPO (min)	\dot{m}_{VAP} (K _g /h)	V (V)	I (A)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	T ₃ (K)	T ₄ (K)	T ₅ (K)	T _M (K)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)
1	0	2,96	125	101,2	898	1029	1035	1131	1197	1058	7,0	42,0	51,0
2	21	2,84	131	116,4	849	999	1027	1103	1180	1032	6,0	42,0	52,0
3	38	2,79	114	133,8	815	968	1004	1077	1203	1013			
4	41		113	121,9	811	967	998	1066	1185	1005	6,0	41,6	52,4
5	58	2,79	107	107,8	799	981	1005	1065	1201	1010			
6	59		121	128,3	806	978	1005	1060	1189	1008	5,6	41,4	53,0
7	78	2,74	74	91,2	788	963	993	1040	1168	990			
8	86		84	53,1	771	933	969	1001	1106	956	9,6	35,4	55,0
9	105	2,89	98	79,0	763	929	951	1022	1110	955	10,0	34,0	56,0
10	126	2,72	73	37,3	787	921	937	1008	1112	953	9,0	36,0	55,0
11	140	3,10	75	37,1	750	864	900	941	1034	898	18,0	21,0	61,0
12	152	2,85											
13	161		155	69,1	700	793	861	921	1020	859	22,0	12,4	65,6
14	166	3,04	96	32,1	728	792	862	940	1038	872			
15	181		155	57,5	710	774	844	909	1023	852	22,0	13,0	65,0

Tabela 4.5: Ensaio EV3

N	\dot{m}_{VAP} (Kg/h)	V (V)	I (A)	T ₁ (K)	T ₂ (K)	T ₃ (K)	T ₄ (K)	T ₅ (K)	T _M (K)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)
1	4.01	154	63.8	695	781	838	945	1032	858	21.2	16	62.8
2	3.73	123	36.7	676	785	842	906	1109	864	19.6	19	61.4
3	3.73	74	64.8	698	838	886	968	1186	915	8	35	57
4										8.6	34.4	57

Tabela 4.6: Ensaio EV4

aproximadamente constante durante 1 h. O controle da temperatura foi efetuado manualmente através da mudança de potência elétrica inserida.

As figuras 4.31 a 4.34 apresentam a variação da composição dos gases em função da temperatura no reator para os ensaios EV1 a EV4. A temperatura utilizada para correlacionar os dados foi a média aritmética das cinco medidas efetuadas ao longo do reator. Vê-se que a composição dos gases é sensivelmente influenciada pela temperatura. As composições do H_2 e CO_2 diminuem com a temperatura enquanto a de CO aumenta. O mesmo tipo de comportamento foi verificado por Pulsifer e Wheelock (1972) no estudo da gaseificação de carvão em reator eletrotérmico de leito fluidizado.

A figura 4.35 mostra os resultados do ensaio EV3. Vê-se a variação da composição, temperatura e vazões de vapor e gás com o tempo. Com base nestes resultados pode-se afirmar que mantida a temperatura média no reator aproximadamente constante, a composição do gás também permanecerá constante.

Finalmente, a figura 4.36 apresenta a variação da composição dos gases com a temperatura média para os quatro ensaios realizados. Estes pontos representam ensaios com diferentes vazões de vapor e como se observa, este último fator não se mostrou influente na composição dos gases.

Os resultados descritos nos parágrafos anteriores mostram uma das grandes vantagens do reator eletrotérmico: a sua versatilidade. O controle do nível de temperatura pode ser efetuado razoavelmente bem através da variação da potência elétrica inserida no reator. Em consequência é possível obter diferentes composições do produto gasoso.

Esta possibilidade de controle do nível de temperatura está relacionada com a configuração do equipamento onde temos o fluxo de corrente e o fluxo de vapor paralelos atravessando um leito fixo de carvão. Os equipamentos com possibilida

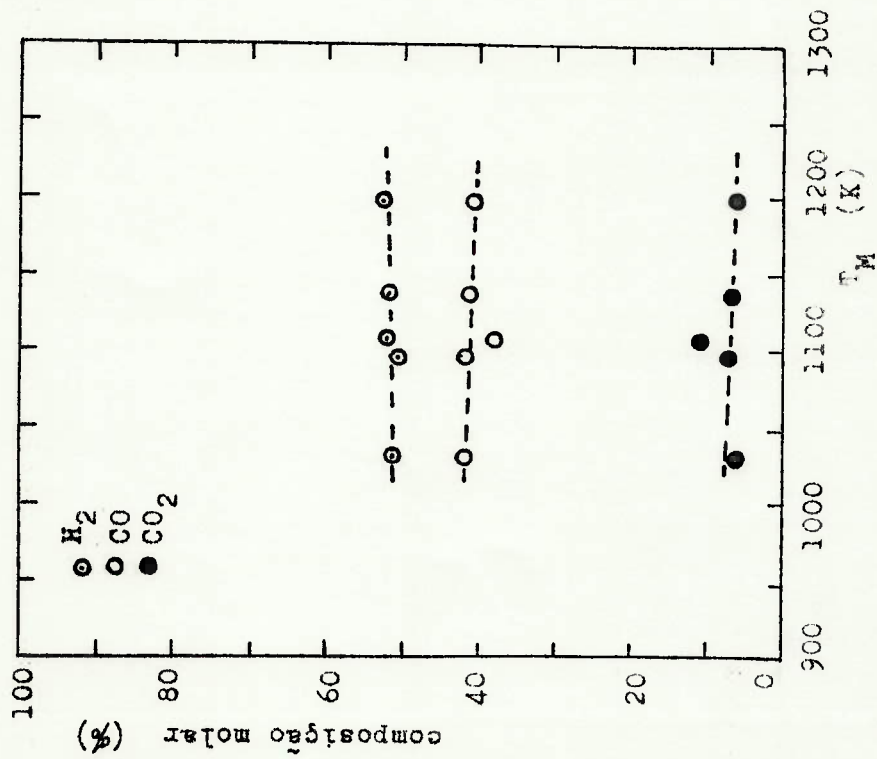


Fig. 4.31 - Variação da composição dos gases em base seca com a temperatura média do reator (T_M) para o ensaio EV1

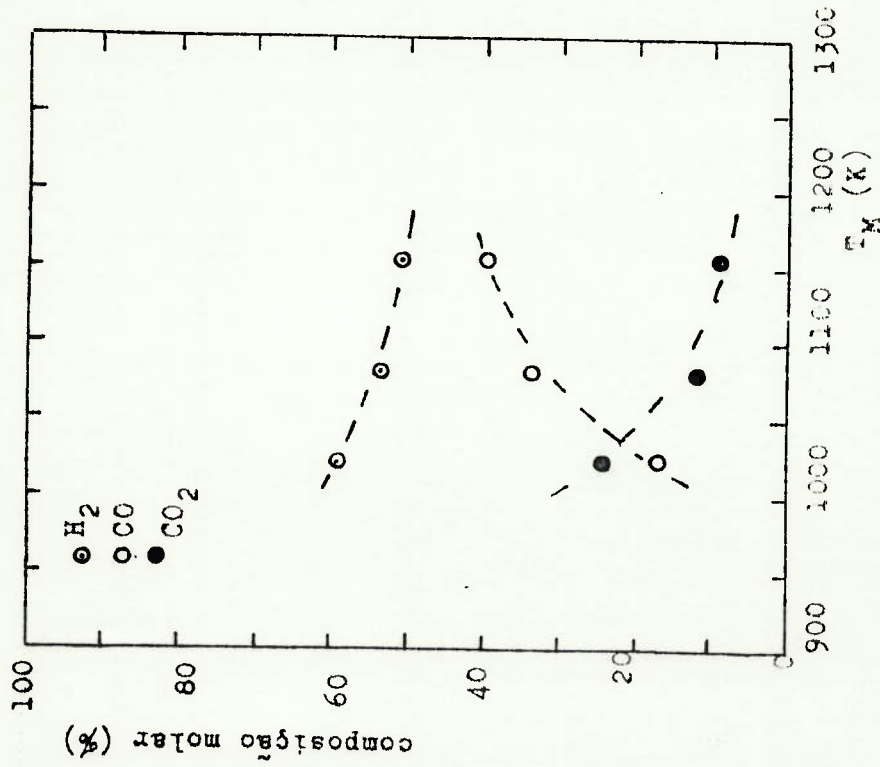


Fig. 4.32 - Variação da composição dos gases em base seca com a temperatura média do reator (T_M) para o ensaio EV2

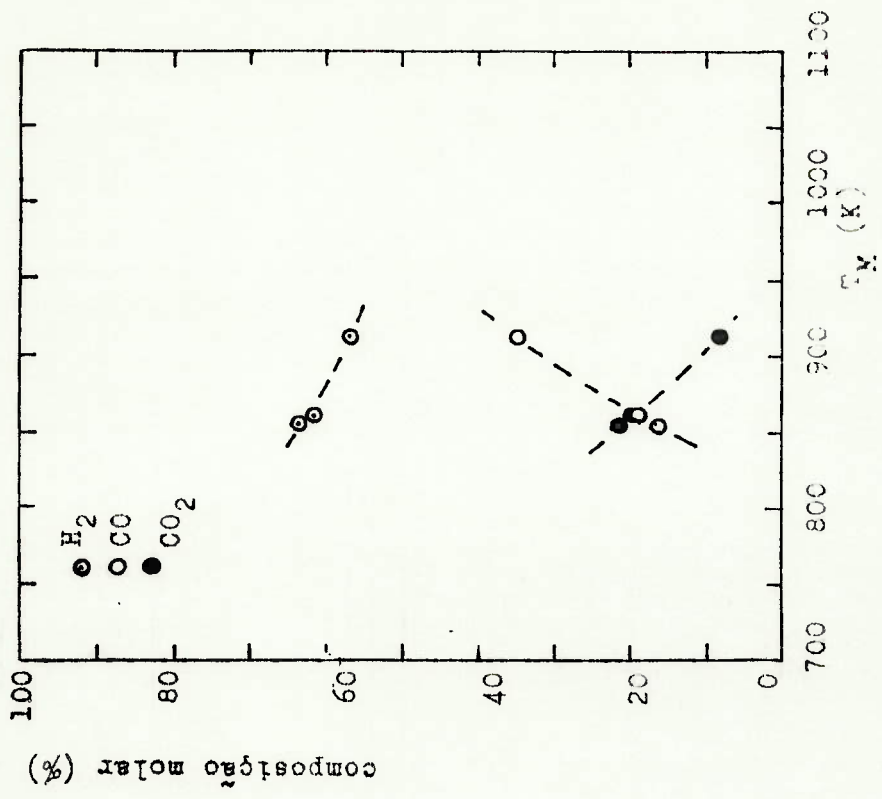


Fig. 4.34 - Variação da composição dos gases em base seca com a temperatura média no reator (T_M) para o ensaio EV4

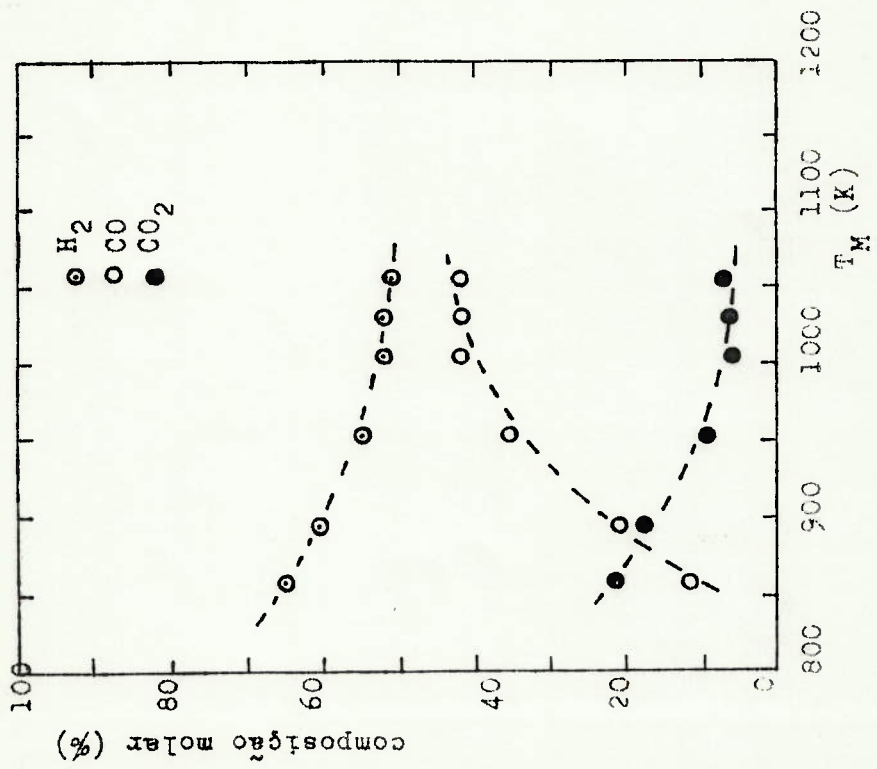


Fig. 4.33 - Variação composição dos gases em base seca com a temperatura média no reator (T_M) para o ensaio EV3

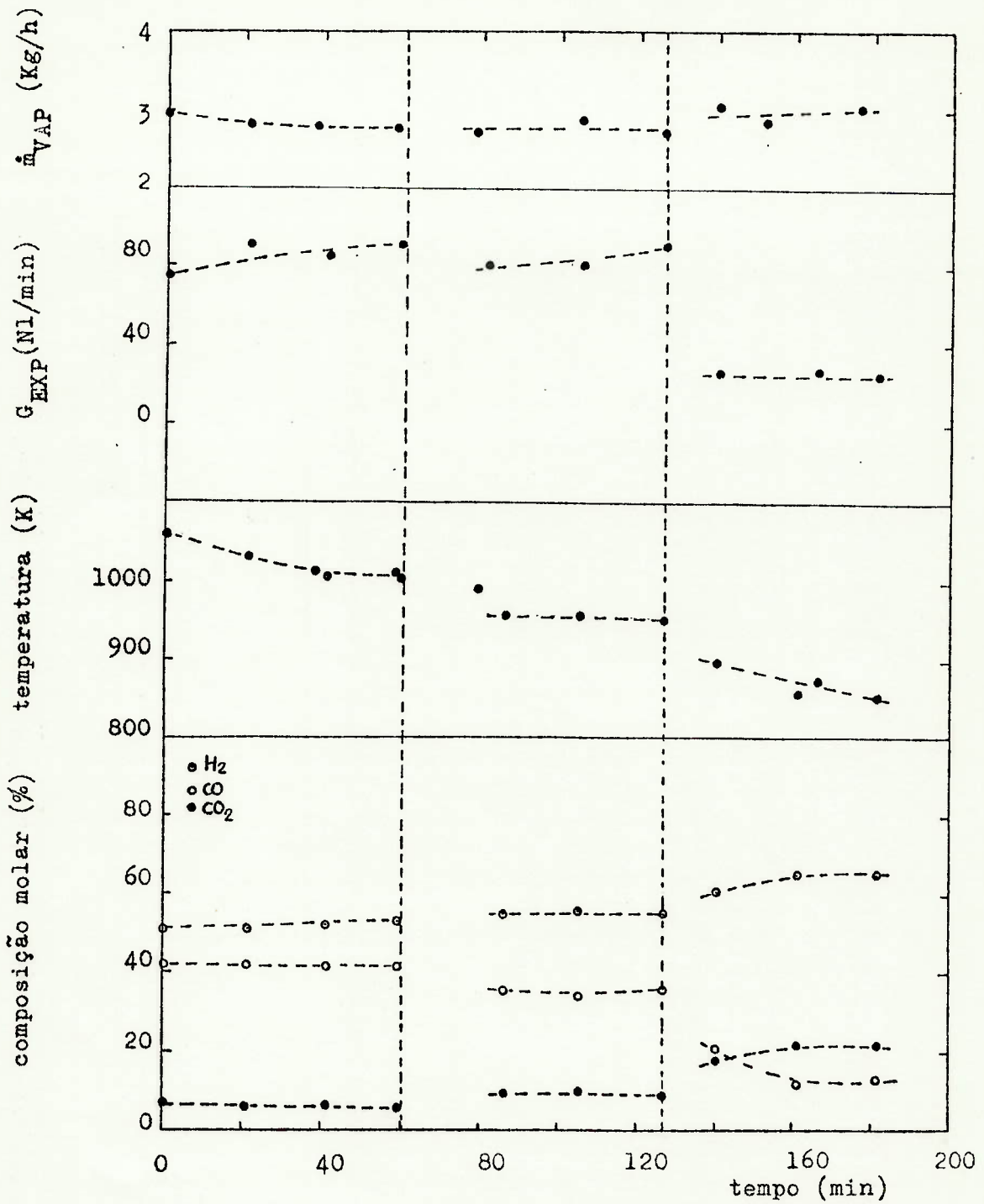


Fig. 4.35 - Variação das condições de operação e da composição dos gases com o tempo para o ensaio EV3

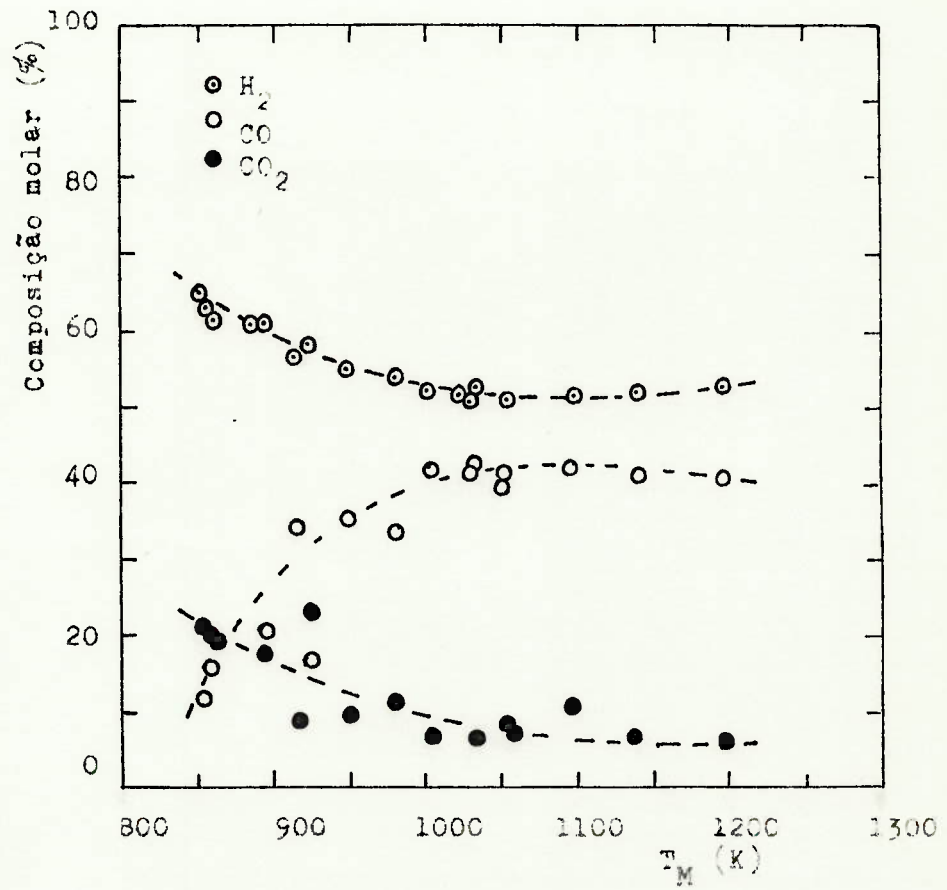


Fig. 4.36 - Correlação de todos os pontos experimentais obtidos com injeção de vapor

des de uso industrial são os de leito móvel. Nestes podemos identificar principalmente três tipos de configuração [figura 4.37]. O esquema (a) representa um gaseificador onde o fluxo de corrente é cruzado em relação ao do vapor e ao do material sólido. No esquema (b) os três são paralelos. No esquema (c) o leito está em escoamento perpendicular aos fluxos de vapor e corrente que estão paralelos. Sendo a velocidade do leito muito pequena, observa-se que o esquema (c) está bem próximo daquele utilizado no presente trabalho. Neste esquema a zona de gaseificação está restrita a uma pequena porção do equipamento onde estão colocados os eletrodos e onde é injetado o vapor. Conforme os resultados aqui apresentados, nestas regiões o controle do nível de temperatura pode ser realizado satisfatoriamente através da variação da potência elétrica inserida.

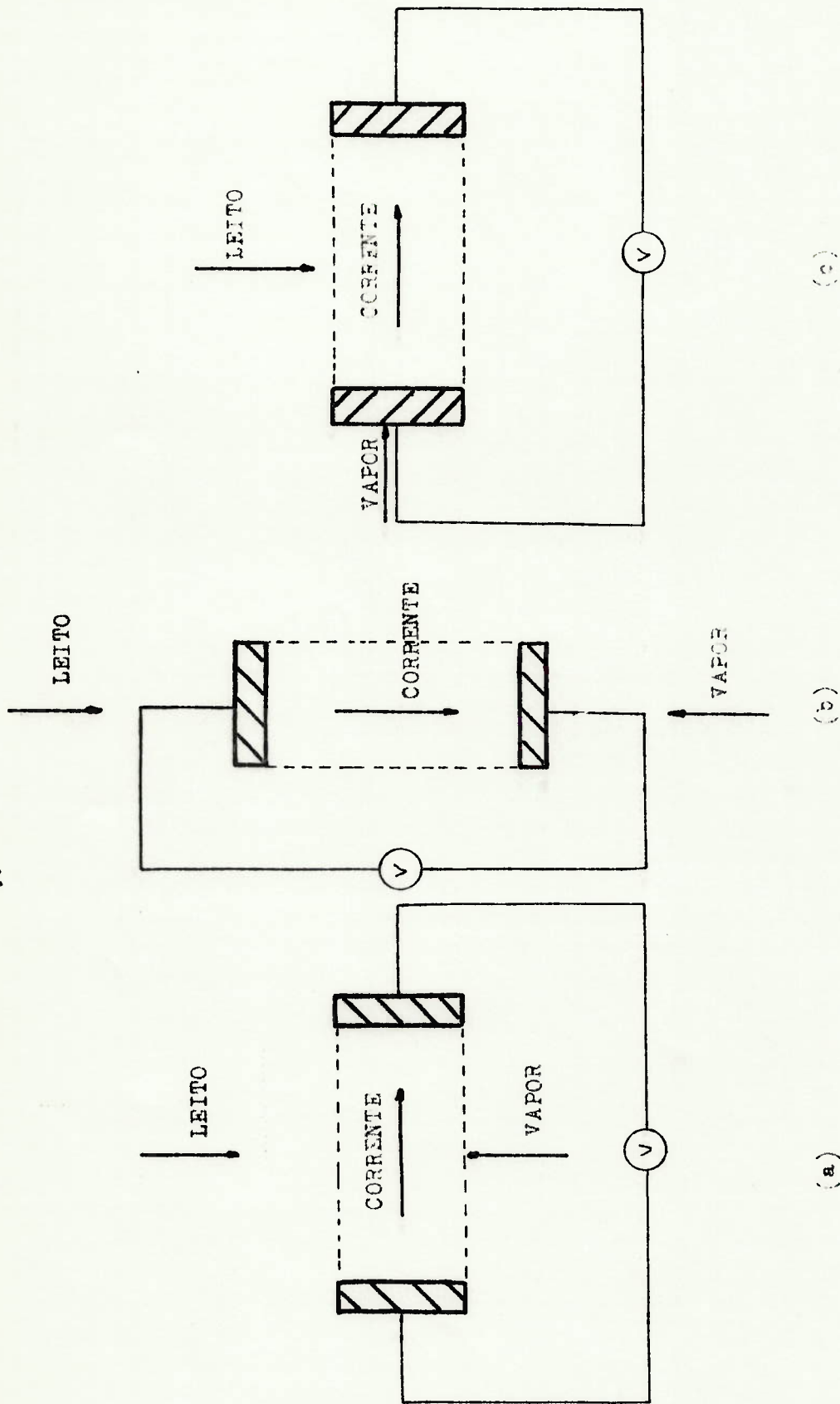


Fig. 4.37 - Esquemas de escoamento para gaseificadores eletrotérmicos de leito móvel

- a) gaseificador de fluxos paralelos
- b) gaseificador de fluxos paralelos
- c) gaseificador de fluxos mistos

CAPÍTULO 5

MODELAGEM MATEMÁTICA DE UM GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO DE LEITO
FIXO: AQUECIMENTO E COMPORTAMENTO ELÉTRICO DO REATOR5.1 - Introdução

Neste capítulo mostra-se a obtenção de um modelo matemático unidimensional e estático para um gaseificador eletrotérmico de carvão vegetal com leito fixo. Consideram-se apenas os aspectos térmicos e elétricos. O modelo, que é baseado na equação do campo elétrico e no balanço de energia para o sistema, é representado por uma equação diferencial de segunda ordem, não linear, com condições de contorno nas duas extremidades do reator. Estas equações foram integradas numericamente usando o método de colocação ortogonal que as transformou em um sistema de equações algébricas não lineares. O sistema de equações resultantes foi resolvido pelo método de Newton-Raphson.

A partir do modelo obtém-se o perfil de temperatura e a curva de tensão entre os eletrodos em função da corrente elétrica que atravessa o leito.

5.2 - Descrição da Configuração Modelada

A figura 5.1 apresenta um esquema da configuração modelada. O gaseificador foi considerado um paralelepípedo de lados D_1 e D_2 e comprimento L com os eletrodos correspondendo às suas faces anterior e posterior. A parede lateral é permeável ao calor mas não à corrente elétrica. O vapor de água entra próximo a um dos eletrodos e escoia paralelamente ao eixo z marcado na figura 5.1. O campo elétrico possui esta mesma direção e, portanto, esta configuração é dita de fluxos paralelos.

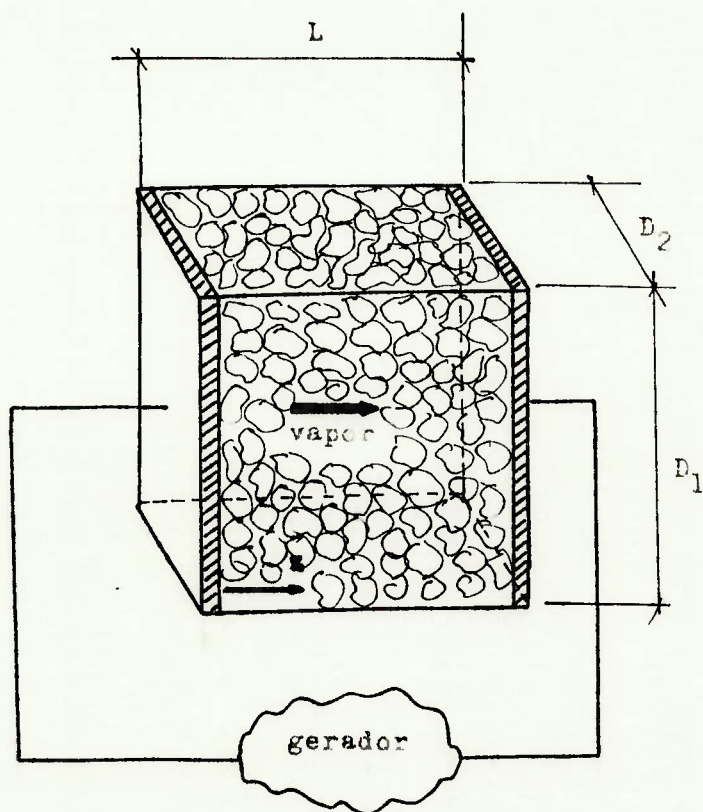


Fig. 5.1 - Esquema da configuração modelada

O gerador fornece uma diferença de potencial V entre os eletrodos. A corrente que atravessa o leito é contínua.

5.3 - Equacionamento Geral

O modelo matemático desenvolvido foi baseado na equação do campo elétrico e no balanço de energia para o sistema.

Balanço de Energia

A equação geral do balanço de energia dada por Bird e outros (1960) pode ser escrita como

$$\hat{C}_p \frac{DT}{Dt} = -(\mathbf{v} \cdot \mathbf{q}) - \underbrace{(\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v})}_{\text{dissipação viscosa}} + \underbrace{\left(\sum_{i=1}^n (\mathbf{j}_i \cdot \mathbf{g}_i) \right)}_{\text{ação de forças externas}} + \left(\frac{\partial \ln \hat{V}}{\partial \ln T} \right)_{P, Y_i} \frac{Dp}{Dt} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \bar{H}_i [\mathbf{v} \cdot \mathbf{J}_i - R_i]}_{\text{contribuição da reação e da difusão dos gases}} + \quad (5.1)$$

+ outras formas de energia

No presente caso são nulos os termos referentes à reação, difusão dos gases, ação de forças externas, dissipação viscosa e a pressão é constante. A equação (5.1) fica então.

$$\hat{C}_p \frac{DT}{Dt} = -(\mathbf{v} \cdot \mathbf{q}) + Q_{\text{gerado por efeito Joule}} \quad (5.2)$$

O termo da derivada substancial pode ser expandido em

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\sigma} T) \quad (5.3)$$

onde $\mathbf{v}=0$, pois, não há escoamento.

O fluxo de calor por condução é dado por

$$\mathbf{q} = -K \nabla T \quad (5.4)$$

onde a condutividade térmica K é função da temperatura.

A energia gerada por efeito Joule é dada por

$$Q_J = \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \quad (5.5)$$

$$Q_J = \sigma \mathbf{E} \cdot \mathbf{E} = \sigma (-\nabla \phi) \cdot (-\nabla \phi) \quad (5.6)$$

$$Q_J = \sigma |\nabla \phi|^2 \quad (5.7)$$

Substituindo as expressões (5.3), (5.4) e (5.7) em (5.2) tem-se

$$\rho \hat{C}_p \frac{\partial T}{\partial t} = -(\nabla \cdot K \nabla T) + \sigma |\nabla \phi|^2 \quad (5.8)$$

que é a expressão geral do balanço de energia para o caso.

Com K variando com a temperatura tem-se

$$\nabla K = \frac{\partial K}{\partial T} \nabla T \quad (5.9)$$

$$\rho \hat{C}_p \frac{\partial T}{\partial t} = K \nabla^2 T + \nabla K \cdot \nabla T + \sigma |\nabla \phi|^2 \quad (5.10)$$

ou

$$\rho \hat{C}_p \frac{\partial T}{\partial t} = K \nabla^2 T + \frac{\partial K}{\partial T} |\nabla T|^2 + \sigma |\nabla \phi|^2 \quad (5.11)$$

A mesma equação escrita em coordenadas retangulares fica

$$\rho \hat{C}_p \frac{\partial T}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{\partial K}{\partial T} \left\{ \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right\} + \quad (5.12)$$

$$: + \sigma \left\{ \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 \right\}$$

Em virtude do acoplamento entre o balanço de energia e a descrição dos fenômenos elétricos, para integrar a equação (5.12) é necessário resolver simultaneamente a equação do campo elétrico obtendo o perfil de queda de tensão e com ele a energia dissipada por efeito Joule.

Equação do Campo Elétrico

Numa região onde se estabelece, na ausência de fontes, um campo de densidade de corrente \vec{J} , vale a Lei de Gauss [Purcell (1970)]

$$\text{div } \vec{J} = \vec{0} \quad \text{ou} \quad \nabla \cdot (\nabla \cdot \vec{J}) = 0 \quad (5.13)$$

que diz que é nulo o fluxo de corrente que atravessa uma superfície fechada da referida região.

O campo elétrico nesta região é dado pela lei de Ohm

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (5.14)$$

onde σ é a condutividade elétrica do meio.

Para um campo estacionário a cada ponto da região está associada uma grandeza escalar ϕ (função potencial elétrico) que se relaciona com \vec{E} a partir da expressão

$$\vec{E} = - \text{grad } \phi \quad \text{ou} \quad \vec{E} = -\nabla\phi \quad (5.15)$$

Substituindo as expressões (5.14) e (5.15) em (5.13) obtém-se

$$\text{div } (\sigma \text{grad } \phi) = \vec{0} \quad (5.16)$$

ou

$$\nabla \cdot (\sigma \cdot \nabla\phi) = \vec{0} \quad (5.17)$$

que é a expressão geral do campo elétrico para uma distribuição independente do tempo.

Como σ varia com a temperatura tem-se

$$\nabla\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial T} \nabla T \quad (5.18)$$

$$\sigma(\nabla \cdot \nabla\phi) + \nabla\phi \cdot \nabla\sigma = 0 \quad (5.19)$$

$$\sigma(\nabla \cdot \nabla\phi) + \frac{\partial\sigma}{\partial T}(\nabla\phi \cdot \nabla T) = 0 \quad (5.20)$$

Considerando coordenadas retangulares tem-se

$$\sigma \left\{ \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} \right\} + \frac{\partial\sigma}{\partial T} \left\{ \frac{\partial\phi}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial\phi}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{\partial\phi}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial z} \right\} = 0 \quad (5.21)$$

5.4 - Hipóteses Adotadas e Equacionamento Simplificado

Na formulação do modelo matemático assumiram - se as seguintes hipóteses:

- a. a operação se dá em regime permanente (não há variações com o tempo);
- b. o modelo é unidimensional. As variações ocorrem apenas na direção z , excetuando-se as perdas de energia para o exterior pelas paredes laterais;
- c. estas perdas de energia são proporcionais à diferença de temperatura entre o leito e o ambiente externo e à área de troca térmica.

A adoção de um modelo unidimensional simplifica a resolução numérica e dele se podem obter informações qualitativas bastante relevantes em relação ao comportamento elétrico do sistema e à influência dos parâmetros de modelo (condutividades e condições de troca térmica). Além disso, a geometria do sistema físico descrito no capítulo 3, no qual os eletrodos ocupam inteiramente a face do reator, tende realmente a um comportamento bastante próximo ao unidimensional.

Uma vez que as variações só ocorrem na direção z , para um dado z o perfil de temperatura é chato, o que significa que a condutividade elétrica (função apenas da temperatura) é constante neste z e, portanto, as linhas equipotenciais são chatas. Assim, conforme esquematizado na figura 5.2 a densidade de corrente é constante ao longo do reator.

Com a densidade de corrente \vec{J} constante, pode-se escrever o termo relativo ao efeito Joule da seguinte forma

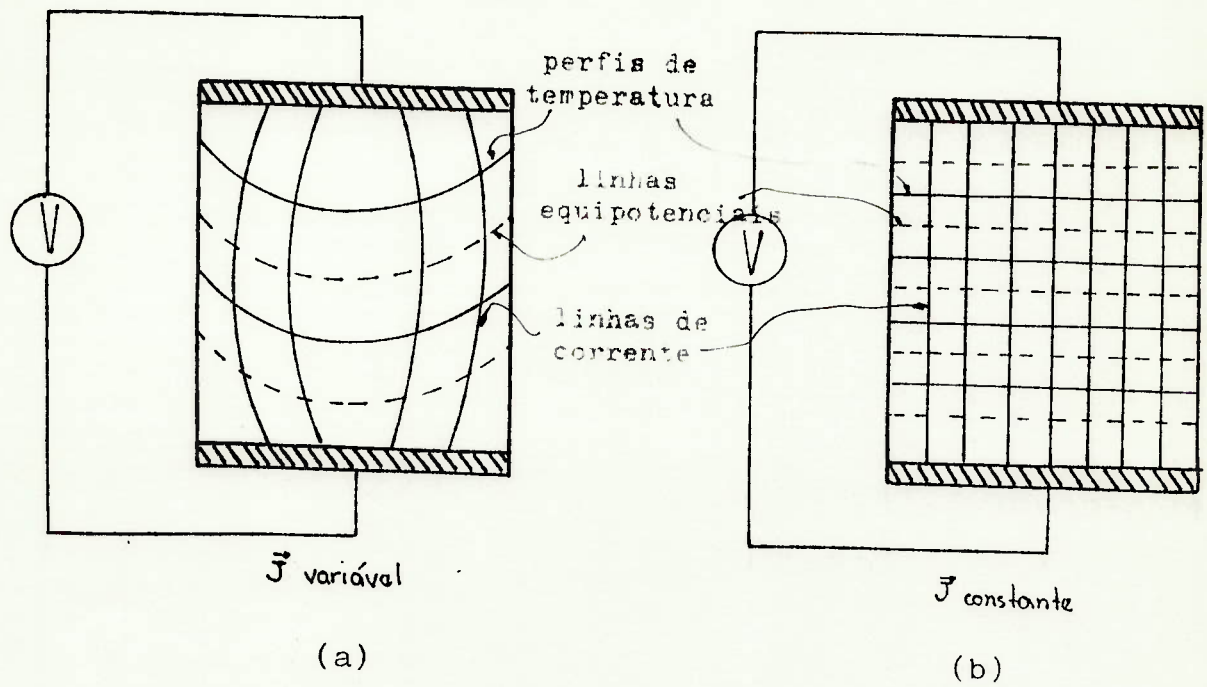


Fig. 5.2 - Esquema dos perfis de temperatura, linhas equipotenciais e linhas de corrente para (a) Modelo bidimensional (b) Modelo unidimensional

$$Q_J = \sigma |\nabla\phi|^2 \quad (5.7)$$

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} = \sigma \cdot (-\nabla\phi) \quad (5.14)$$

$$-\nabla\phi = \frac{\vec{J}}{\sigma} \quad (5.22)$$

$$|\nabla\phi|^2 = \frac{|\vec{J}|^2}{\sigma} \quad (5.23)$$

$$Q_J = \frac{|\vec{J}|^2}{\sigma} \quad (5.24)$$

Sendo assim, o balanço de energia fica

$$0 = K \frac{d^2 T}{dz^2} + \frac{dK}{dT} \left(\frac{dT}{dz} \right)^2 + \frac{|\vec{J}|^2}{\sigma} - Q_{\text{perdas}} \quad (5.25)$$

O termo de perdas de energia pelas paredes laterais, conforme as hipóteses b e c pode ser escrito como

$$Q_{\text{perdas}} = \frac{h_3 A_{\text{LATERAL}}}{\text{VOLUME}} (T - T_{\text{AMBIENTE}}) \quad (5.26)$$

onde h_3 - coeficiente de troca térmica

e

$$A_{\text{LATERAL}} = 2 (D_1 + D_2) \times L \quad (5.27)$$

$$\text{VOLUME} = D_1 \times D_2 \times L \quad (5.28)$$

$$Q_p = \frac{h_3 2(D_1 + D_2)}{D_1 \times D_2} (T - T_{\text{AMBIENTE}}) \quad (5.29)$$

A equação (5.25) fica, então

$$0 = K \frac{d^2 T}{dz^2} + \frac{dK}{dT} \left(\frac{dT}{dz} \right)^2 + \frac{|\vec{J}|^2}{\sigma} - 2 h_3 \frac{(D_1 + D_2)}{D_1 D_2} (T - T_{\text{AMBIENTE}}) \quad (5.30)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$\text{para } z = 0 \quad +K \frac{dT}{dz} \Big|_{z=0} = h_1 A (T|_{z=0} - T_{\text{AMBIENTE}}) \quad (5.31)$$

$$= h_1 (D_1 \times D_2) (T|_{z=0} - T_{\text{AMBIENTE}}) \quad (5.32)$$

$$\text{para } z = L \quad -K \frac{dT}{dz} \Big|_{z=L} = h_2 A (T|_{z=L} - T_{\text{AMBIENTE}}) \quad (5.33)$$

$$= h_2 (D_1 \times D_2) (T|_{z=L} - T_{\text{AMBIENTE}}) \quad (5.34)$$

A equação do campo elétrico fica

$$\frac{d\phi}{dz} = \frac{|\vec{J}|}{\sigma} \quad (5.35)$$

com condição de contorno $\phi = 0$ para $z = 0$

$$\text{ou} \quad V_{\text{TOTAL}} = \int_0^V d\phi = \int_0^L \frac{|\vec{J}|}{\sigma} dz \quad (5.36)$$

5.5 - Resolução Numérica

O modelo matemático desenvolvido nos itens anteriores resultou nas equações (5.30) a (5.36) que representam o balanço de energia e a equação do campo elétrico. Estas equações diferenciais ordinárias não lineares de 2ª ordem foram integradas numericamente através do método de colocação ortogonal que transforma equações diferenciais em um sistema de equações algébricas. O sistema algébrico foi resolvido pelo método de Newton-Raphson. Estes métodos estão apresentados no apêndice B.

Adimensionalizando a variável independente z introduzindo a variável $z^* = z/L$ a equação (5.30) fica

$$0 = \frac{K(T)}{L^2} \frac{d^2 T}{dz^{*2}} + \frac{\alpha K(T)}{L^2} \left(\frac{dT}{dz^*} \right)^2 + \frac{|\vec{J}|^2}{\sigma} - 2h_3 \frac{(D_1 + D_2)}{D_1 \times D_2} (T - T_{\text{AMBIENTE}}) \quad (5.37)$$

com as condições de contorno provenientes das equações (5.32) e (5.34)

$$\frac{K(T)}{L} \frac{dT}{dz^*} \Big|_{z^*=0} = h_1 (D_1 \times D_2) (T|_{z^*=0} - T_{\text{AMBIENTE}}) \quad (5.38)$$

e

$$\frac{-K(T)}{L} \frac{dT}{dz^*} \Big|_{z^*=1} = h_2 (D_1 \times D_2) (T|_{z^*=1} - T_{\text{AMBIENTE}}) \quad (5.39)$$

A equação do campo elétrico fica

$$V_{\text{TOTAL}} = \int_0^1 \frac{|\vec{J}| L}{\sigma(T)} dz^* \quad (5.40)$$

Aplicando o método de colocação ortogonal a estas equações tem-se

$$0 = \frac{K(T_j)}{L^2} \sum_{i=1}^{N+2} B_{ji} T_i + \frac{\sigma K(T_j)}{L^2} \left(\sum_{i=1}^{N+2} A_{ji} T_i \right)^2 + \frac{|\dot{J}|^2}{\sigma(T_j)} -$$

$$- 2 h_3 \frac{(D_1 + D_2)}{D_1 D_2} (T_j - T_{\text{AMBIENTE}}) \quad (5.41)$$

para $j=2, \dots, N+1$

com as condições de contorno

$$\frac{K(T_1)}{L} \sum_{i=1}^{N+2} A_{1i} T_i = h_1 (D_1 \times D_2) (T_1 - T_{\text{AMBIENTE}}) \quad (5.42)$$

$$\frac{K(T_{N+2})}{L} \sum_{i=1}^{N+2} A_{N+2,i} T_i = h_2 (D_1 \times D_2) (T_{N+2} - T_{\text{AMBIENTE}}) \quad (5.43)$$

e

$$V_{\text{TOTAL}} = \sum_{j=1}^{N+2} W C_j \frac{|\dot{J}| L}{\sigma(T_j)} \quad (5.44)$$

com $j=1, \dots, N+2$

O sistema das $N+2$ equações (5.41), (5.42) e (5.43) foi resolvido pelo método de Newton-Raphson.

O sistema de equações algébricas a ser resolvido fica

$$f_1 = \frac{K(T_1)}{L} \sum_{i=1}^{N+2} A_{1i} T_i - h_1 (D_1 \times D_2) (T_1 - T_{\text{AMBIENTE}}) = 0 \quad (5.45)$$

para $j=2, \dots, N+1$

$$f_j = \frac{K(T_j)}{L^2} \sum_{i=1}^{N+2} B_{ji} T_i - \frac{\alpha K(T_j)}{L^2} \left(\sum_{i=1}^{N+2} A_{ji} T_i \right)^2 + \frac{|\dot{J}|^2}{\sigma(T_j)} -$$

$$- \frac{2 h_3 (D_1 \times D_2)}{D_1 D_2} (T_j - T_{\text{AMBIENTE}}) = 0 \quad (5.46)$$

$$f_{N+2} = \frac{K(T_{N+2})}{L} \sum_{i=1}^{N+2} A_{N+2,i} T_i + h_2 (D_1 \times D_2) (T_{N+2} - T_{\text{AMBIENTE}}) = 0 \quad (5.47)$$

As derivadas parciais da matriz Jacobiana são

$$\frac{\partial f_1}{\partial T_1} = \frac{K(T_1)}{L} A_{1,1} + \frac{A_{1,1} T_1}{L} \alpha K(T_1) - h_1 (D_1 \times D_2) \quad (5.48)$$

para $i = 2, N+2$

$$\frac{\partial f_1}{\partial T_i} = \frac{K(T_1)}{L} A_{1,i} \quad (5.49)$$

para $j=2, \dots, N+1$

para $i \neq j$

$$\frac{\partial f_j}{\partial T_i} = \frac{K(T_j)}{L^2} B_{ji} + \frac{\alpha K(T_j)}{L^2} 2 A_{ji} T_i A_{ji} \quad (5.50)$$

para $i = j$

$$\frac{\partial f_j}{\partial T_i} = \frac{K(T_i)}{L^2} B_{ji} + \frac{B_{ji} T_i}{L} \alpha K(T_i) + \frac{\alpha K(T_i)}{L^2} 2 A_{ji} T_i A_{ji} +$$

$$+ \frac{\alpha (A_{ji} T_i)^2}{L^2} \alpha K(T_i) - \frac{|\vec{J}|^2 \beta \sigma(T_i)}{[\sigma(T_i)]^2} - \frac{2 h_3 (D_1 + D_2)}{D_1 D_2}$$
(5.51)

para $i = 1, \dots, N+1$

$$\frac{\partial f_{N+2}}{\partial T_i} = \frac{K(T_{N+2})}{L} A_{N+2,i}$$
(5.52)

$$\frac{\partial f_{N+2}}{\partial T_{N+2}} = \frac{K(T_{N+2})}{L} A_{N+2,N+2} + \frac{A_{N+2,N+2} T_{N+2}}{L} \alpha K(T_{N+2}) - h_2 (D_1 D_2)$$
(5.53)

CAPÍTULO 6

SIMULAÇÃO DE UM GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO DE
LEITO FIXO E COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS6.1 - Introdução

No capítulo 5 foi apresentado um modelo unidimensional e estático para um gaseificador eletrotérmico de carvão vegetal com leito fixo. No presente capítulo apresenta-se a simulação do modelo desenvolvido o qual estuda apenas a fase de aquecimento e o comportamento elétrico do reator.

A simulação mostrou a influência das condutividades térmica e elétrica do leito no comportamento do reator e a variação dos parâmetros do modelo representados pelos coeficientes de troca térmica entre o leito e o meio externo.

Os resultados obtidos com a simulação foram comparados a dados experimentais. A comparação foi efetuada em relação à curva característica elétrica (tensão em função da corrente) e aos perfis de temperatura. Os dados experimentais foram extraídos de trechos pseudo-estacionários dos ensaios sem injeção de vapor mostrados no capítulo 4.

6.2 - Simulação do Modelo Matemático

Foi elaborado um programa de computador em linguagem FORTRAN para simular o aquecimento de um gaseificador eletrotérmico de acordo com o modelo matemático apresentado no capítulo 5. O programa simula NCASO casos. Em cada caso as equações (5.45) a (5.47) são resolvidas NMAX vezes com diferentes valores da corrente elétrica ($NMAX = 1 \rightarrow I = I$; $NMAX = 2 \rightarrow I = I + INCRE$, etc). Para cada valor de corrente elétrica obtêm-se as temperaturas nos pontos de colocação, a diferença

de potencial entre os eletrodos e a potência elétrica dissipada no reator. Assim, para cada caso levanta-se a curva de tensão entre os eletrodos em função da corrente ($V \times I$) que pode ser chamada de curva característica elétrica. Esta curva representa o comportamento elétrico do reator.

O apêndice C.1 traz a listagem e uma saída típica do programa desenvolvido.

Conforme visto no capítulo 5, o modelo matemático considera a variação com a temperatura tanto da condutividade térmica quanto da elétrica. Esta dependência deve ser obtida experimentalmente podendo variar com o tipo do material e com suas características físicas. Para a simulação do modelo foram utilizadas expressões empíricas [equações (6.1) a (6.3)] obtidas por Francisco e Gambirásio (1982) em um leito fixo de partículas de carvão vegetal.

$$K = 0,51 \exp \{21 \times 10^{-4} (T - 273)\} \quad (6.1)$$

$$\sigma = 1,6 \times 10^{-4} \exp \{0,01748 (T - 273)\} \text{ para } T < 923 \text{ K} \quad (6.2)$$

$$\sigma = 8,795 \exp \{6,89 \times 10^{-4} (T - 273)\} \text{ para } T \geq 923 \text{ K} \quad (6.3)$$

Os resultados da simulação são mostrados nas figuras 6.1 a 6.8. Em todas estas figuras as dimensões utilizadas para o reator foram 0,73 x 0,24 x 0,30 m.

A figura 6.1 apresenta o perfil de temperatura ao longo do reator para uma dada condição de operação usando 6 e 11 pontos de colocação. O aumento do número de pontos de colocação aumenta a precisão da resolução numérica. Quando as condições de transferência de calor para o ambiente são iguais em todas as direções do reator ($h_1 = h_2 = h_3$) o perfil de temperatura é praticamente plano com uma pequena inclinação nas extremidades. Neste caso, vê-se que os perfis são bastante próximos, concluindo-se que o aumento de precisão ao se passar de 6 a 11 pontos não é significativo. No caso de condições de troca de

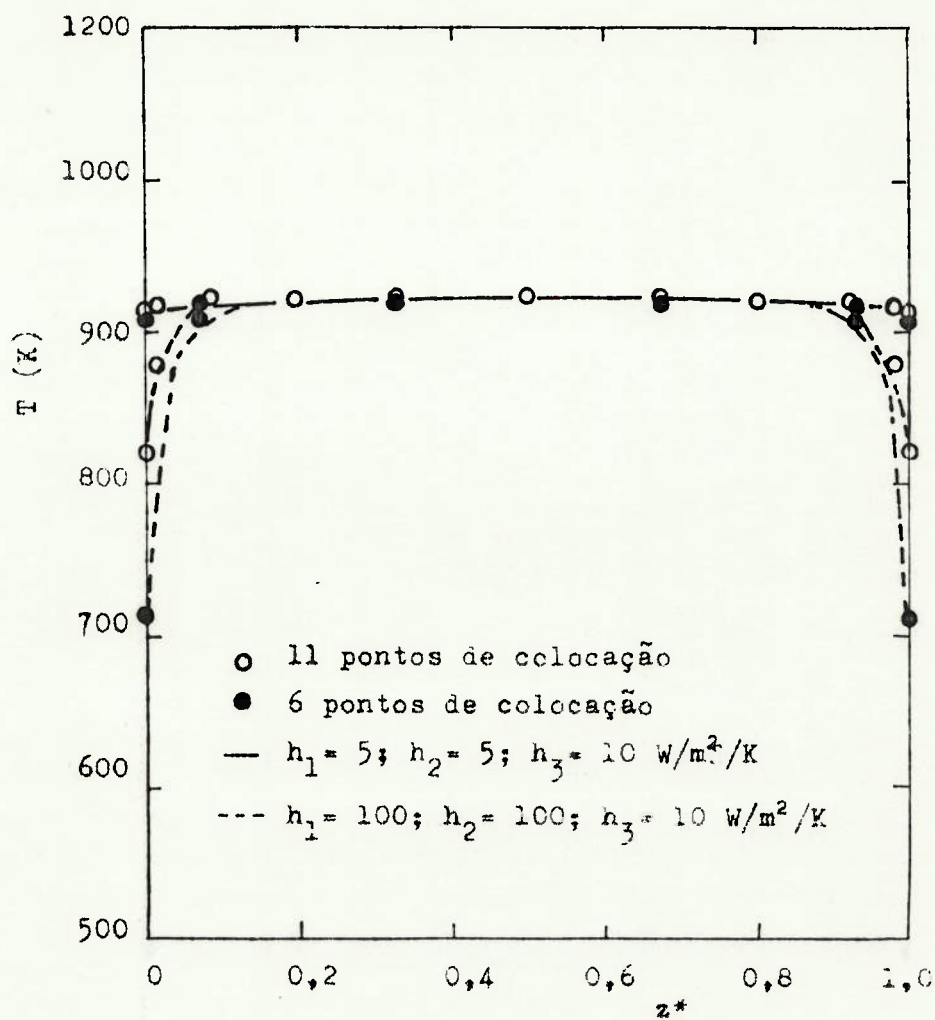


Fig. 6.1 - Variação do número de pontos de colocação

$$L = 0,73\text{m}$$

$$D_1 = 0,24\text{m}$$

$$D_2 = 0,30\text{m}$$

$$T_{\text{AMBIENTE}} = 300 \text{ K}$$

$$I = 80 \text{ A}$$

$$K = 0,51 \exp[2,1 \times 10^{-4} (T-273)] \text{ W/m/K}$$

$$\sigma = 1,6 \times 10^{-4} \exp[0,01748(T-273)] \text{ p/ } T < 923\text{K}$$

$$\sigma = 8,795 \exp[6,89 \times 10^{-4} (T-273)] \text{ p/ } T \geq 923\text{K}$$

$$\sigma \text{ em } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$$

calor diferentes, por exemplo, perdas maiores nas extremidades, têm-se gradientes de temperatura mais acentuados nos pontos extremos. Estes pontos com elevados gradientes são sujeitos a um maior erro numérico no método de colocação ortogonal. Isto pode ser observado na figura 6.1 com $h_1 = h_2 \gg h_3$ onde os perfis de temperatura com 6 e 11 pontos passam a diferir nas extremidades do reator.

A figura 6.2 mostra os perfis de temperatura variando-se a condutividade térmica do carvão. Vê-se que este parâmetro influencia apenas as temperaturas das extremidades do reator. No comportamento global, no entanto, esta influência parece ser desprezível como pode ser visto na figura 6.3 onde as curvas características elétricas são coincidentes para as várias condutividades térmicas.

A influência da condutividade elétrica é mostrada nas figuras 6.4 e 6.5. A figura 6.4 apresenta os perfis de temperatura. Para uma mesma condição de operação o aumento da condutividade diminui o nível de temperatura do reator. Aumentando a condutividade, a resistividade diminui e, portanto, para uma mesma corrente, diminui a tensão entre os eletrodos o que causa a diminuição da energia dissipada por efeito Joule.

As curvas características elétricas correspondentes à variação de σ estão mostradas na figura 6.5: para uma mesma corrente, a tensão entre os eletrodos diminui com o aumento de σ .

A figura 6.6 apresenta uma comparação das curvas características elétricas obtidas considerando-se diferentes expressões para $\sigma = f(T)$. Vê-se que o comportamento da curva é bastante alterado se se consideram as expressões (6.2) e (6.3) simultaneamente ou se se consideram apenas as expressões (6.2) e (4.4) obtida no capítulo 4. As curvas características elétricas assim obtidas podem ser divididas em distintas regiões. No primeiro caso (curva a), a tensão diminui com a corrente até atingir um mínimo local a partir do qual a tensão cresce atingindo um máximo

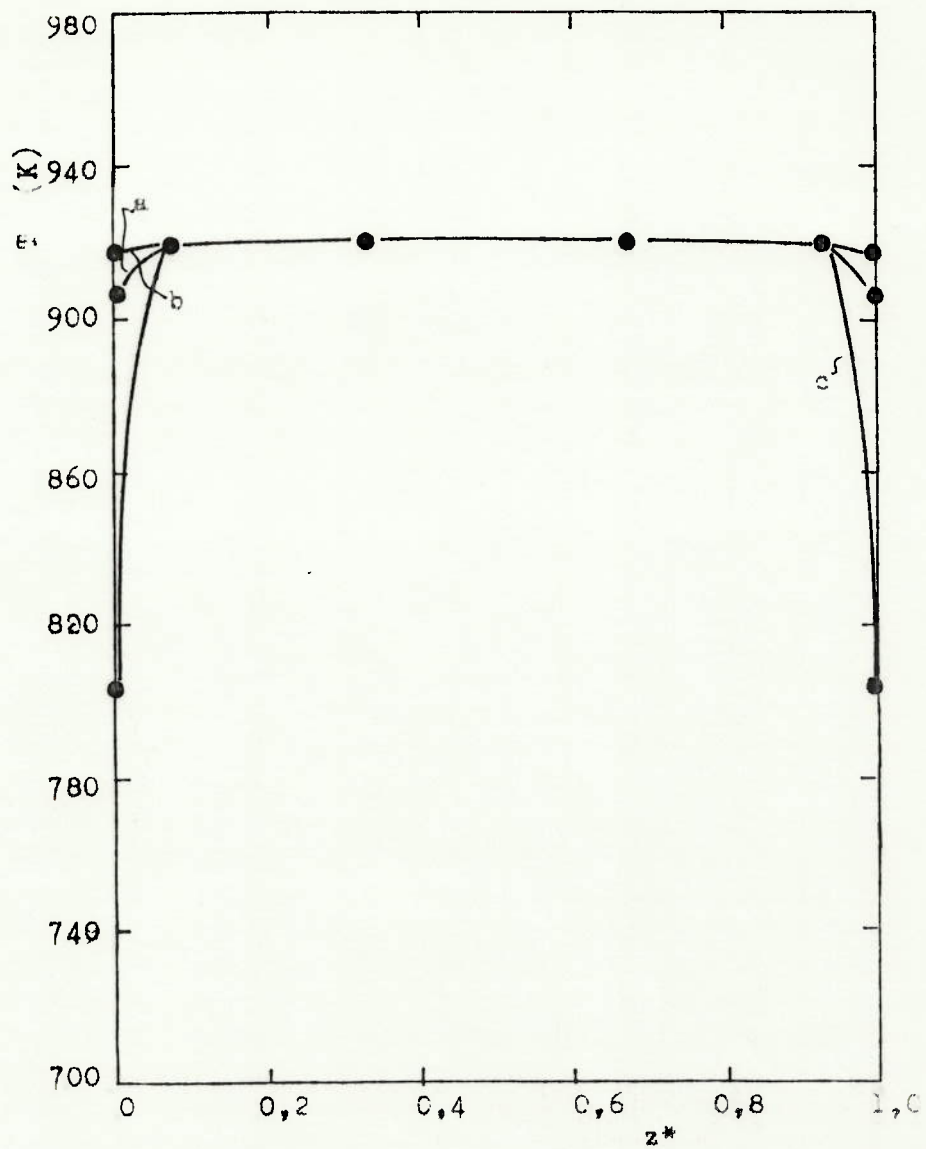


Fig. 6.2-Influência da condutividade térmica (K) nos perfis de temperatura do reator

$L=0,73\text{m}$
 $D_1=0,24\text{m}$
 $D_2=0,30\text{m}$
 $T_{\text{AMBIENTE}}=300\text{K}$

$I=80\text{ A}$
 $h_3=10\text{ W/m}^2/\text{K}$
 $h_1=h_2=5\text{ W/m}^2/\text{K}$

$\sigma=1,6 \times 10^{-4} \exp[0,92748(T-273)]$ p/ $T < 923\text{K}$
 $\sigma=8,795 \exp[6,89 \times 10^{-4}(T-273)]$ p/ $T \geq 923\text{K}$
 σ em $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$

a) $K=0,51 \exp[2,1 \times 10^{-4}(T-273)]$ W/m/K
 b) $K \times 10^{-1}$
 c) $K \times 10$

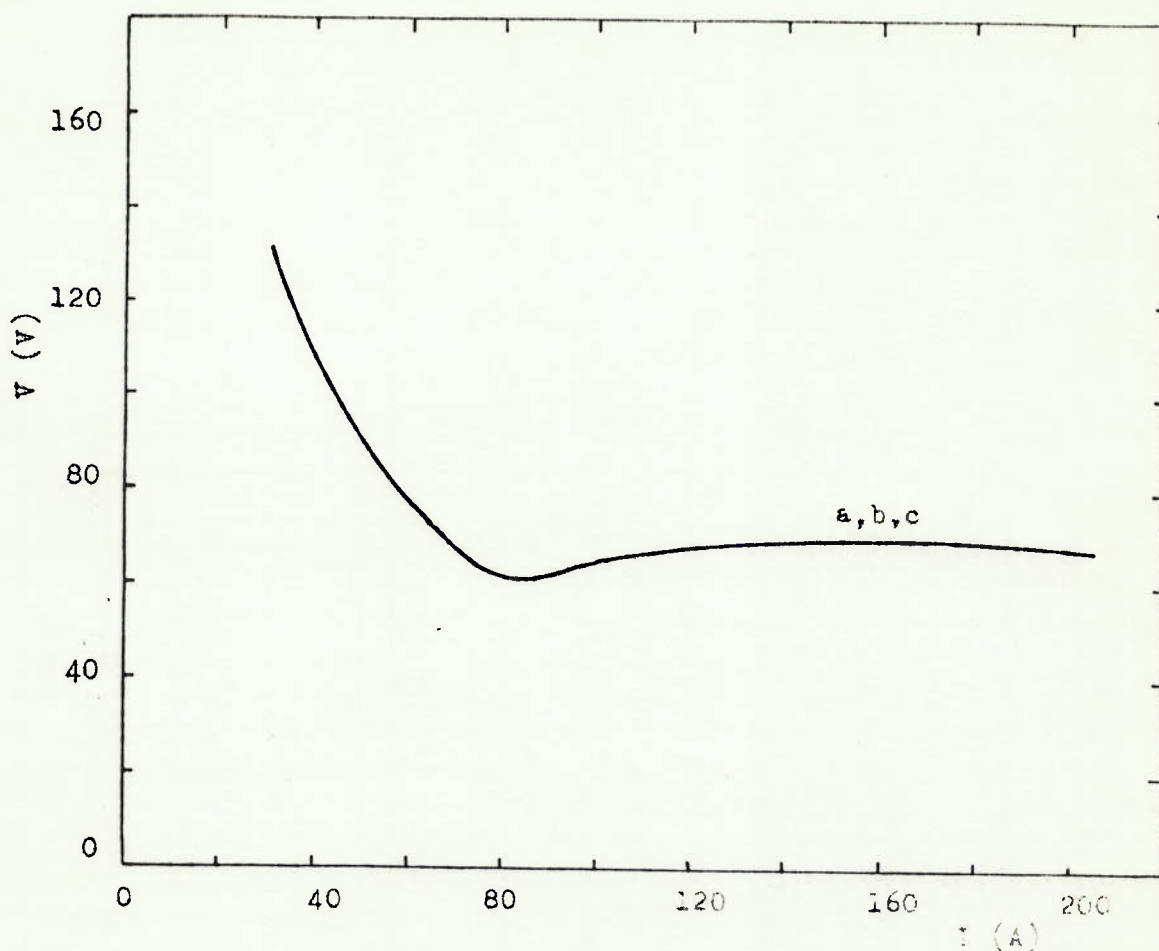


Fig. 6.3 - Influência da condutividade térmica (K) na curva característica elétrica do reator

$L=0,73\text{m}$
 $D_1=0,23\text{m}$
 $D_2=0,30\text{m}$
 $T_{\text{AMBIENTE}}=300\text{K}$
 $h_3=10\text{ W/m}^2/\text{K}$
 $h_1=h_2=5\text{ W/m}^2/\text{K}$

$\sigma = 1,6 \times 10^{-4} \exp[0,01748(T-273)] \text{ p/ } T < 923\text{K}$
 $\sigma = 8,795 \exp[6,89 \times 10^{-4}(T-273)] \text{ p/ } T \geq 923\text{K}$
 $\sigma \text{ em } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$

a) $K=0,51 \exp[2,1 \times 10^{-4}(T-273)] \text{ W/m/K}$

b) $K \times 10^{-1}$

c) $K \times 10$

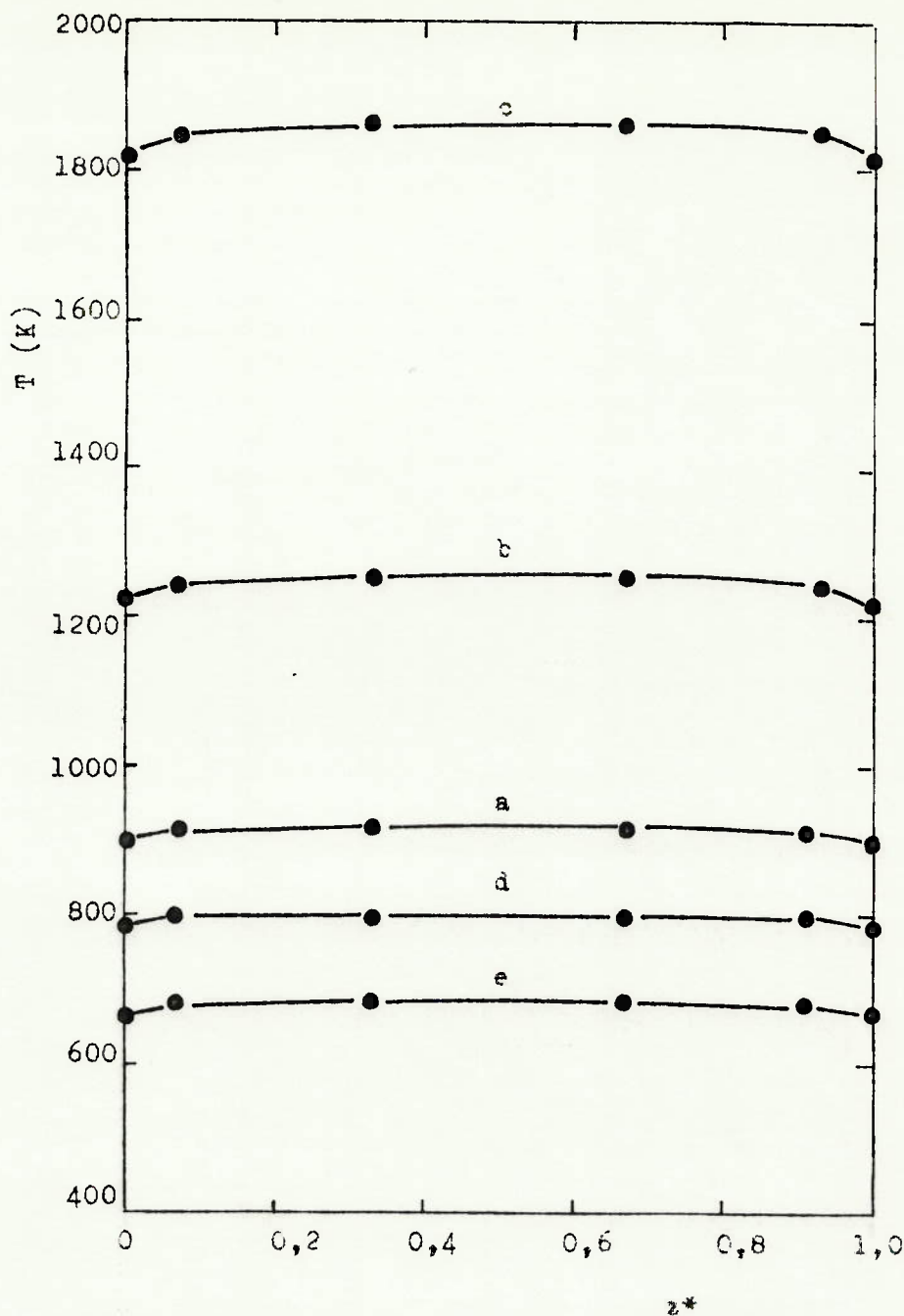


Fig. 6.4 - Influência da condutividade elétrica (σ) nos perfis de temperatura do reator

$$L = 0,73\text{m}$$

$$D_1 = 0,24\text{m}$$

$$D_2 = 0,30\text{m}$$

$$T_{\text{AMBIENTE}} = 300\text{K}$$

$$I = 80\text{A}$$

$$h_1 = 10 \text{ W/m}^2/\text{K}$$

$$h_2 = h_3 = 5 \text{ W/m}^2/\text{K}$$

$$K = 0,51 \exp[2,1 \times 10^{-4}(T-273)] \text{ W/m/K}$$

$$\sigma \text{ em } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$\text{a) } \sigma = 1,6 \times 10^{-4} \exp[0,01748(T-273)] \text{ p/ } T < 923\text{K}$$

$$\sigma = 8,795 \exp[6,89 \times 10^{-4}(T-273)] \text{ p/ } T \geq 923\text{K}$$

$$\text{b) } \sigma/2$$

$$\text{c) } \sigma/5$$

$$\text{d) } \sigma \times 10$$

$$\text{e) } \sigma \times 10^2$$

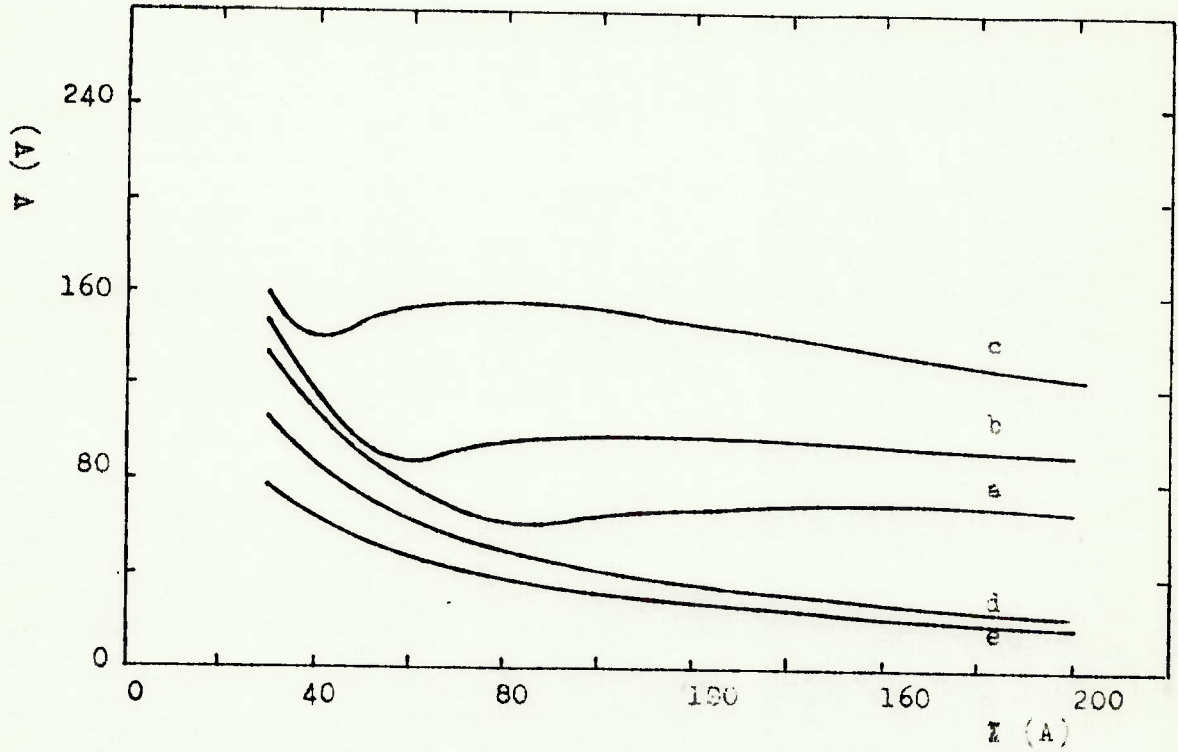


Fig. 6.5 - Influência da condutividade elétrica (σ) na curva característica elétrica do reator

$L=0,73\text{m}$
 $D_1=0,24\text{m}$
 $D_2=0,30\text{m}$
 $T_{\text{AMBIENTE}}=300\text{K}$
 $h_3=10\text{ W/m}^2/\text{K}$
 $h_1=h_2=5\text{ W/m}^2/\text{K}$

$K=0,51\exp[2,1 \times 10^{-4}(T-273)]\text{ W/m/K}$

σ em $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$

a) $\sigma = 1,6 \times 10^{-4} \exp[0,01748(T-273)]$ p/ $T < 923\text{K}$

$\sigma = 8,795 \exp[6,89 \times 10^{-4}(T-273)]$ p/ $T \geq 923\text{K}$

b) $\sigma/2$

c) $\sigma/5$

d) $\sigma \times 10$

e) $\sigma \times 10^2$

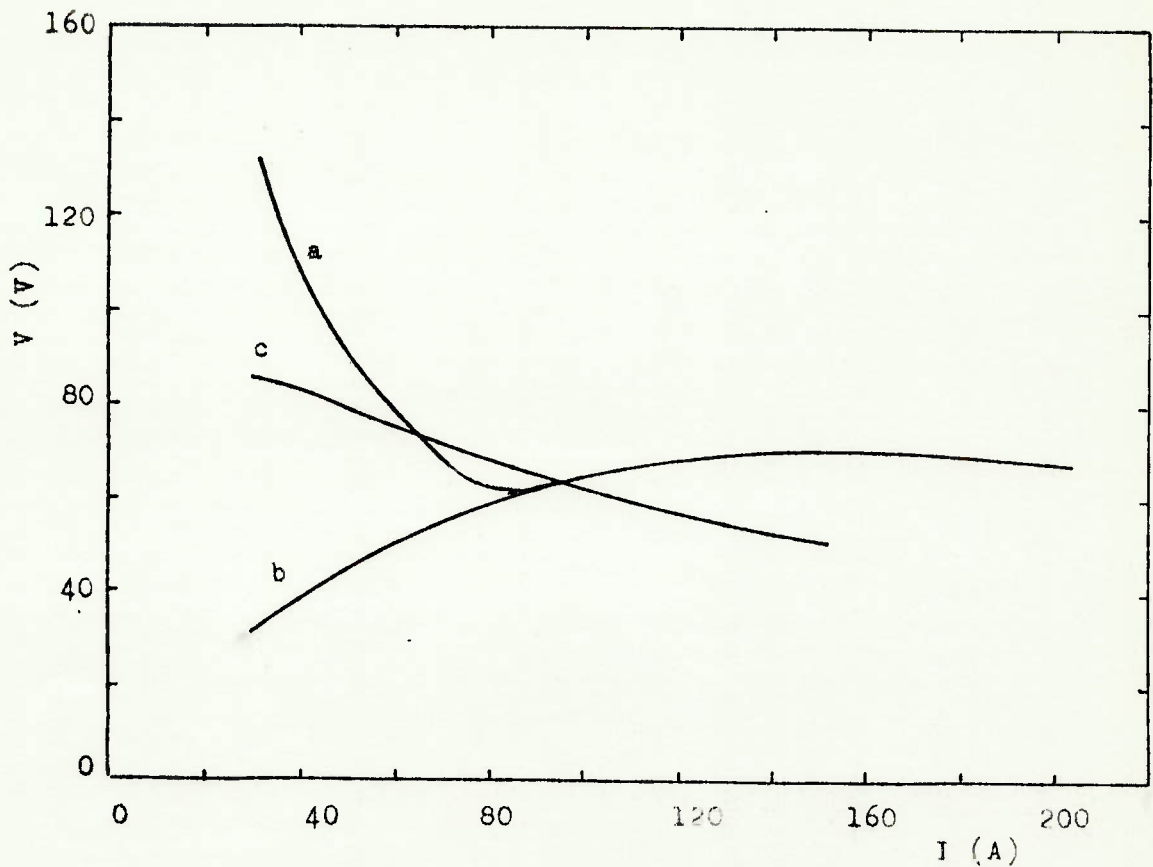


Fig. 6.6 - Comparação das curvas características elétricas para diferentes expressões de $\sigma = f(T)$

$l = 0,73\text{m}$
 $D_1 = 0,24\text{m}$
 $D_2 = 0,30\text{m}$
 $T_{\text{ambiente}} = 300\text{K}$

$h_3 = 10 \text{ W/m}^2/\text{K}$
 $h_1 = h_2 = 5 \text{ W/m}^2/\text{K}$

$K = 0,51 \exp[2,1 \times 10^{-4}(T-273)] \text{ W/m/K}$

$\sigma \text{ em } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$

- a) $\sigma = 1,6 \times 10^{-4} \exp[0,01798(T-273)]$ p/ $T < 923\text{K}$
 $\sigma = 8,795 \exp[6,89 \times 10^{-4}(T-273)]$ p/ $T \geq 923\text{K}$
 b) $\sigma = 8,795 \exp[6,89 \times 10^{-4}(T-273)]$
 c) $\sigma = 1,1 \exp[0,0033(T-273)]$

local e passando a decrescer. Nos dois outros casos (curvas b e c), a tensão aumenta com a corrente até atingir um valor máximo passando em seguida a diminuir. Usando a expressão 4.4 para a condutividade elétrica o valor máximo da tensão é atingido com um valor de corrente elétrica inferior ao obtido quando se usa a expressão (6.3). Esta comparação tem caráter demonstrativo, uma vez que cada expressão de σ é válida em determinada faixa de temperatura, e visa apenas ressaltar a importância da variação da condutividade elétrica do leito com a temperatura no comportamento do reator.

A influência da variação dos coeficientes de troca térmica com o ambiente (parâmetros do modelo) pode ser vista nas figuras 6.7 e 6.8. Na figura 6.7 são vistos os perfis de temperatura ao longo do reator para $I = 80A$: facilitando-se as condições de troca térmica (aumentando-se h) diminui-se o nível de temperatura do reator. O perfil fica linear quando os eletrodos estão isolados termicamente e inclinado nas extremidades quando a troca térmica com o ambiente é facilitada nos eletrodos.

As curvas características elétricas referentes à variação de h estão na figura 6.8. Para uma mesma corrente, aumentando-se h , aumenta-se a tensão entre os eletrodos.

6.3 - Comparação com Dados Experimentais

Os resultados obtidos com a simulação do modelo matemático foram comparados a dados experimentais dos ensaios A3 e A4, sem injeção de vapor, mostrados no capítulo 4. Embora nestes ensaios não se tenha atingido um regime de operação permanente, escolheu-se, através da análise visual das figuras 4.9 a 4.16, períodos nos quais o sistema pode ser considerado em estado pseudo-estacionário. Os trechos escolhidos foram o período de 16 a 18h no ensaio A3 e 39 a 41h no ensaio A4.

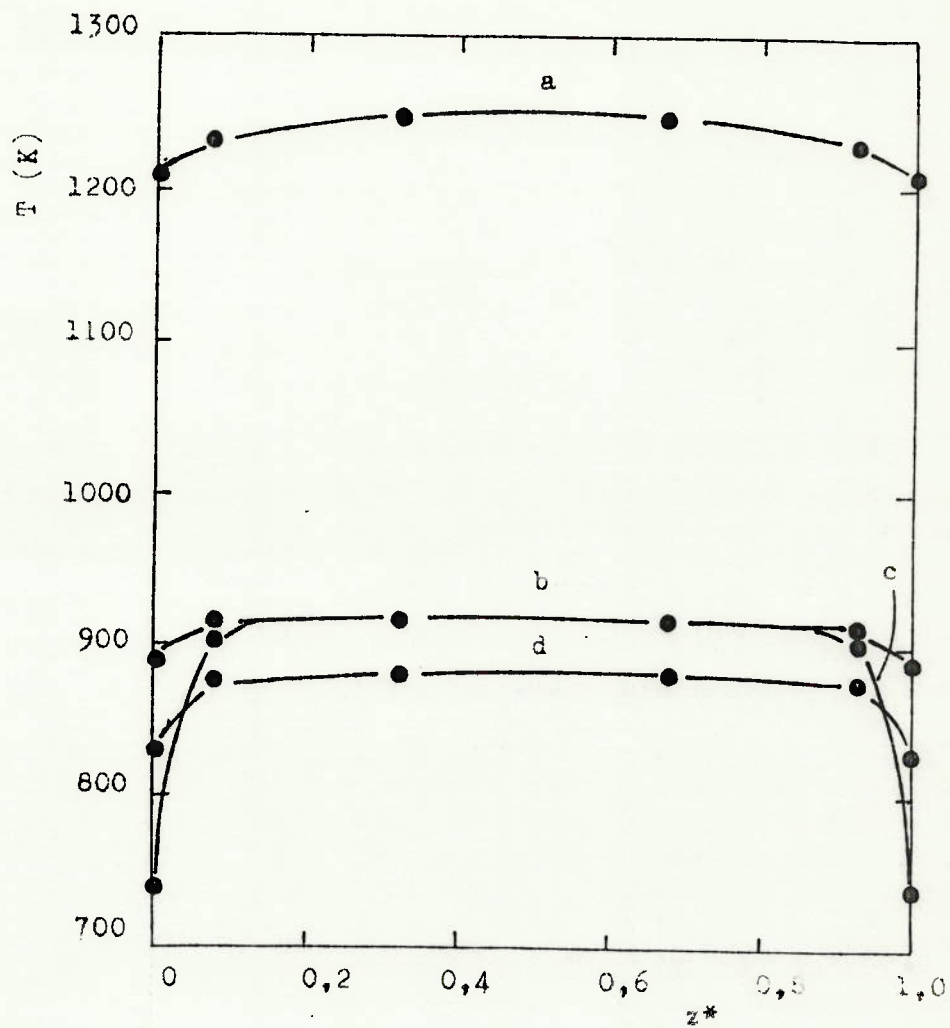


Fig. 6.7 - Influência dos coeficientes de troca térmica (h) nos perfis de temperatura do reator

$L=0,73\text{m}$	h_1	h_2	$h_3 \text{ W/m}^2/\text{K}$
$D_1=0,24\text{m}$			
$D_2=0,30\text{m}$	a)	5	5
$T_{\text{AMBIENTE}}=300\text{K}$	b)	10	10
$I=80 \text{ A}$	c)	80	80
$K=0,51 \exp[2,1 \times 10^{-4}(T-273)] \text{ W/m/K}$	d)	20	20
$\sigma=1,6 \times 10^{-4} \exp[0,01748(T-273)] \text{ W/m}^2\text{K}^4$			
$\sigma=8,795 \exp[6,89 \times 10^{-4}(T-273)] \text{ W/m}^2\text{K}^4$			
$\sigma \text{ em } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$			

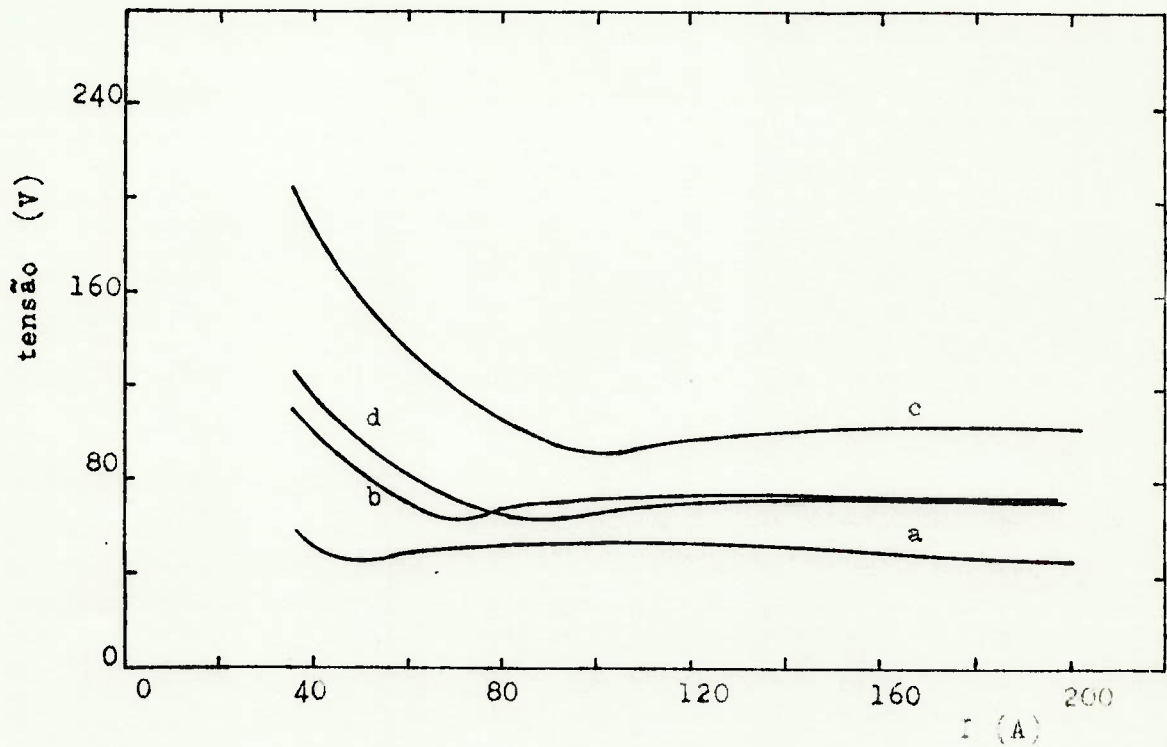


Fig. 6.8 - Influência dos coeficientes de troca térmica (h) nas curvas características elétricas do reator

$$L = 0,73\text{m}$$

$$D_1 = 0,24\text{m}$$

$$D_2 = 0,30\text{m}$$

$$T_{\text{AMBIENTE}} = 300\text{K}$$

$$K = 0,51 \exp[2,1 \times 10^{-4}(T-273)] \text{ W/m/K}$$

$$\sigma = 1,6 \times 10^{-4} \exp[0,01748(T-273)] \text{ W/m}^2/\text{K} \quad \text{P/ } T < 923\text{K}$$

$$\sigma = 8,795 \exp[6,89 \times 10^{-4}(T-273)] \text{ W/m}^2/\text{K} \quad \text{P/ } T \geq 923\text{K}$$

$$\sigma \text{ em } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$h_1 \quad h_2 \quad h_3 \quad \text{W/m}^2/\text{K}$$

$$\text{a) } 5 \quad 5 \quad 5$$

$$\text{b) } 10 \quad 10 \quad 10$$

$$\text{c) } 20 \quad 20 \quad 20$$

$$\text{d) } 80 \quad 80 \quad 10$$

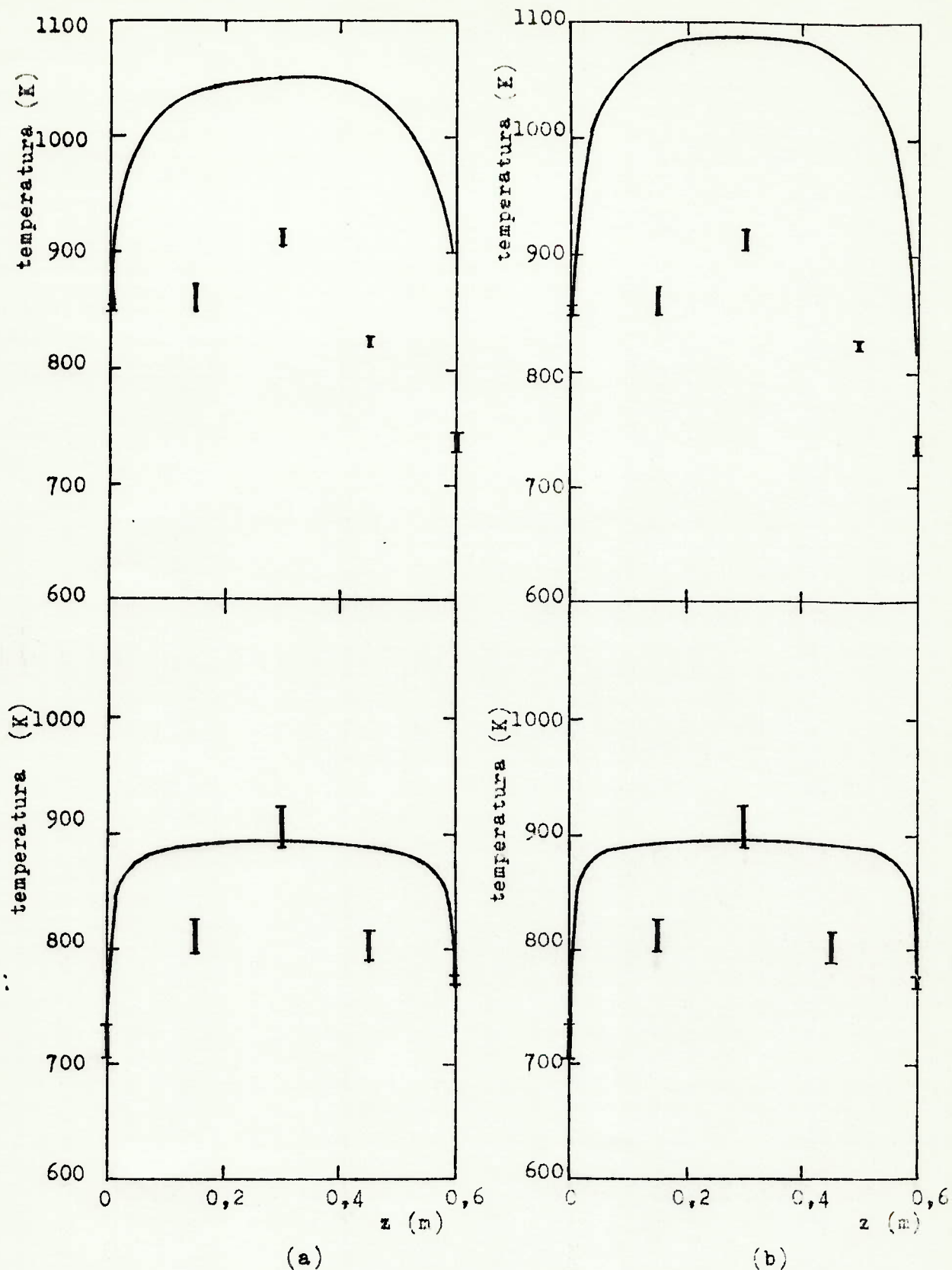


Fig. 6.9 - Comparação dos perfis de temperatura teóricos com dados experimentais

a) $h_1 = 80$; $h_2 = 100$; $h_3 = 13 \text{ W/m}^2/\text{K}$

b) $h_1 = 80$; $h_2 = 100$; $h_3 = 12 \text{ W/m}^2/\text{K}$

$$\delta = 1,6 \times 10^{-4} \exp|0,01748(T-273)| \quad \text{p/ } T < 923\text{K}$$

$$\sigma = 8,795 \exp|6,89 \times 10^{-4} (T-273)| \quad \text{p/ } T \geq 923\text{K}$$

$$\sigma \text{ em } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

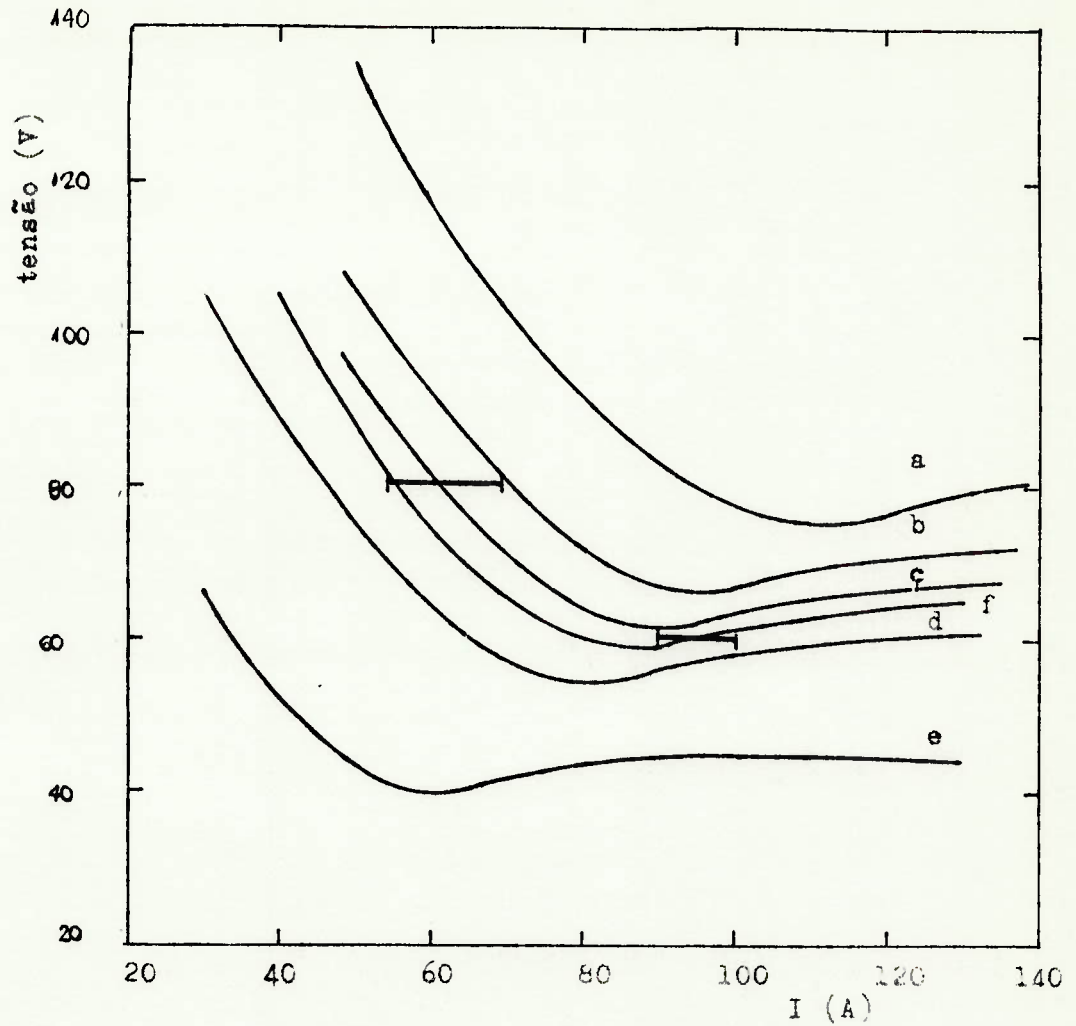


Fig. 6.10 - Comparação das curvas características elétricas teóricas com dados experimentais

- a) $h_1 = 80$; $h_2 = 100$; $h_3 = 20 \text{ W/m}^2/\text{K}$
- b) $h_1 = 80$; $h_2 = 100$; $h_3 = 15 \text{ W/m}^2/\text{K}$
- c) $h_1 = 80$; $h_2 = 100$; $h_3 = 13 \text{ W/m}^2/\text{K}$
- d) $h_1 = 80$; $h_2 = 100$; $h_3 = 10 \text{ W/m}^2/\text{K}$
- e) $h_1 = 80$; $h_2 = 100$; $h_3 = 5 \text{ W/m}^2/\text{K}$
- f) $h_1 = 80$; $h_2 = 100$; $h_3 = 12 \text{ W/m}^2/\text{K}$

$$\sigma = 1,6 \times 10^{-4} \exp[0,01748(T-273)] \quad \text{p/ } T < 923\text{K}$$

$$\sigma = 8,795 \exp[6,89 \times 10^{-4}(T-273)] \quad \text{p/ } T \geq 923\text{K}$$

$$\sigma \text{ em } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$$

A comparação foi efetuada levando em consideração a curva característica elétrica do sistema e os perfis de temperatura ao longo do reator. O ajuste foi efetuado variando-se os coeficientes de transferência de calor com o ambiente.

A figura 6.9 mostra os pontos experimentais e as curvas características elétricas para diferentes valores de h_3 . Vê-se que as curvas com $h_3 = 13 \text{ W/m}^2/\text{K}$ e $h_3 = 12 \text{ W/m}^2/\text{K}$ são as que mais se aproximam dos valores experimentais.

Os perfis de temperatura simulados e experimentais são apresentados na figura 6.10 para $h_3 = 13$ e $12 \text{ W/m}^2/\text{K}$. A correlação com o ensaio A3 foi melhor do que a com ensaio A4.

A partir da análise das figuras 6.9 e 6.10 pode-se concluir que o modelo matemático desenvolvido no capítulo 5 representa razoavelmente bem o comportamento elétrico do reator nas condições estudadas, principalmente em relação à curva característica elétrica.

CAPÍTULO 7

MODELO DE EQUILÍBRIO PARA UM GASEIFICADOR
ELETROTÉRMICO DE LEITO FIXO7.1 - Introdução

Em virtude da relevância das informações obtidas e em vista da relativa facilidade de resolução numérica, desenvolve-se no presente capítulo um modelo de equilíbrio para a gaseificação de carvão vegetal em reator eletrotérmico.

O modelo considera o reator um bloco isotérmico onde estão em equilíbrio as espécies C, CO, CO₂, H₂ e H₂O.

Estuda-se a influência da temperatura na composição da fase gasosa e comparam-se os resultados obtidos com dados experimentais verificando-se a validade do modelo para representar um estado real.

7.2 - Modelo de Equilíbrio das Reações Químicas

A análise do equilíbrio das reações químicas tem como objetivos principais estabelecer quando o estado de equilíbrio de um sistema químico é um modelo apropriado e determinar a composição de equilíbrio deste sistema sob condições específicas (por exemplo, determinadas temperatura e pressão). A importância desta análise deriva das circunstâncias nas quais o estado de equilíbrio é um modelo útil para descrever o estado de um sistema real. Segundo Smith e Missen (1982) os modelos de equilíbrio podem ser usados:

- a. quando as alterações no sistema (reação e transferência de energia e massa) ocorrem rapidamente. Isto tende a acontecer para temperaturas relativamente altas;

- b. como um estado de referência para o qual se aplicam considerações cinéticas (por exemplo, máxima conversão em um reator químico);
- c. como um guia na escolha das condições do processo.

No capítulo 2 foram citados alguns modelos matemáticos para a gaseificação de carvão que se baseiam nos cálculos de equilíbrio das reações envolvidas [Yoon et alii (1979), Denn et alii (1979), Kosky e Floess (1980)]. Estes modelos têm como resultados informações da temperatura e composição na saída do reator. Os modelos cinéticos fornecem estes resultados e mais os perfis de temperatura e composição ao longo do reator. No entanto, Denn et alii (1979) lembram que os dados geralmente disponíveis para a validação do modelo são as condições de saída e que embora os perfis no reator sejam bastante influenciados pelos parâmetros dos modelos cinéticos, as condições de saída não o são. Denn et alii (1979) verificaram ainda a concordância entre resultados provenientes de um modelo de equilíbrio e de um modelo cinético detalhado.

Os modelos de equilíbrio geralmente exigem resolução numérica muito mais simples que os modelos cinéticos detalhados e fornecem uma série de informações relevantes a respeito do processo estudado. Em virtude destes fatos desenvolveu-se um modelo de equilíbrio para representar a gaseificação de carvão. Com isto pretende-se estudar a variação da composição de equilíbrio dos gases com a temperatura e verificar se o modelo representa satisfatoriamente os dados experimentais apresentados no capítulo 4.

O modelo representa o gaseificador como um bloco isotérmico onde estão em equilíbrio as espécies C, CO, CO₂, H₂, H₂O. A fase sólida é considerada composta de carbono puro. Os gases têm comportamento ideal e o sistema está à pressão atmosférica. A fase sólida é descontínua e se considera que há sempre carbono suficiente para reagir até o equilíbrio com o vapor de água introduzido no reator.

7.2.1 - A Regra das Fases e as Reações Químicas Independentes

Para um sistema no qual ocorrem reações químicas a regra das fases é dada por [Smith e Van Ness (1975)]:

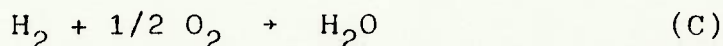
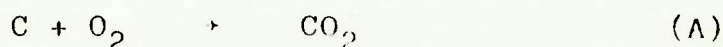
$$F = 2 - \pi + N - r \quad (7.1)$$

onde

- F - número de graus de liberdade
- π - número de gases
- N - número de espécies químicas presentes
- r - número de reações químicas independentes no sistema em equilíbrio

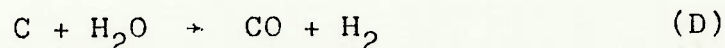
Para determinar o número de reações químicas independentes quando se tem em equilíbrio C, CO, CO₂, H₂, H₂O segue-se o seguinte procedimento [Smith e Van Ness (1975)]:

- a. escrever as equações químicas de formação de cada uma das espécies químicas presentes no equilíbrio:



- b. combinar estas equações de modo a eliminar o oxigênio, que não está presente no equilíbrio como elemento.

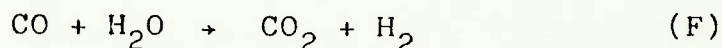
Combinando B e C tem-se



onde já não aparece o oxigênio. De C e A tem-se



Finalmente, combinando E e B elimina-se o oxigênio obtendo-se a equação



Assim, no equilíbrio, existem duas reações químicas independentes dadas por D e F.

Aplicando a regra das fases (7.1) ao sistema em estudo tem-se

$$\pi = 2$$

$$N = 5$$

$$r = 2$$

$$F = 2 - 2 + 5 - 2 = 3$$

ou seja, três graus de liberdade. Dadas, por exemplo, a pressão a temperatura e uma fração molar o equilíbrio do sistema está determinado.

7.2.2 - Variação da Constante de Equilíbrio com a Temperatura

Quando uma reação ocorre no equilíbrio a temperatura e a pressão no sistema permanecem constantes e a variação da energia livre é zero. Estas restrições podem ser usadas para desenvolver a seguinte relação entre a variação da energia livre e a constante de equilíbrio

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (7.2)$$

onde o super-escrito (^o) indica o valor da propriedade no estado padrão. Para um gás, o estado padrão é geralmente tomado como o estado de gás ideal do componente puro na temperatura do sistema e pressão de 1 atm. Para sólidos ou líquidos o estado padrão é o sólido ou líquido puro na temperatura do sistema.

A dependência de ΔG° com a temperatura é dada por

$$\frac{d(\Delta G^{\circ}/RT)}{dT} = - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (7.3)$$

Substituindo a expressão (7.2) em (7.3) tem-se

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (7.4)$$

ou

$$\ln K = \int \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} dT \quad (7.5)$$

A variação de ΔH° com a temperatura é dada por

$$\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{T_0}^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad (7.6)$$

onde

$$\Delta C_p = \sum (\text{NiCpi})_{\text{prod}} - \sum (\text{NiCpi})_{\text{reag}} \quad (7.7)$$

As equações (7.5) a (7.7) fornecem, portanto, a variação da constante de equilíbrio com a temperatura.

O calor específico dos gases em função da temperatura pode ser dado por expressões empíricas da forma

$$C_p = a + bT = \frac{c}{T^2} \quad (7.8)$$

Assim sendo,

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c}{T^2} \quad (7.9)$$

A tabela 7.1 apresenta os coeficientes a, b e c bem como ΔH° e ΔG° de formação para cada uma das cinco espécies químicas presentes no equilíbrio.

	a	b $\times 10^3$	c $\times 10^{-5}$	ΔG_f° $\times 10^{-5}$ (J/mol)	ΔH_f° $\times 10^{-5}$ (J/mol)	Faixa de tempera- tura (K)
C(s)	16,872804	4,772952	-8,541072	0	0	298-2500
H ₂ O(g)	30,56364	10,29953	0.00	-2,287458	-2,419887	298-2750
CO(g)	28,428372	4,103064	-0,460548	-1,372475	-1,1059851	298-2500
CO ₂ (g)	44,254476	9,085356	-8,624808	-3,946394	-3,937727	298-2500
H ₂ (g)	27,297936	3,265704	0,502416	0	0	298-3000

Tabela 7.1: Energia Livre Padrão de Formação (ΔG_f°):
Entalpia Padrão de Formação (ΔH_f°) e Ca-
lor Específico Molar (Coeficientes para
a Expressão $C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$ onde T é da
do em K e C_p em J/mol/K)

[DADOS DE SMITH E VAN NESS (1975)]

Substituindo a equação (7.9) em (7.6) tem-se

$$\Delta H_T^O = \Delta H_{298}^O + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c}{T^2}) dT \quad (7.10)$$

ou

$$\Delta H_T^O = \Delta H_{298}^O + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{T} + \alpha \quad (7.11)$$

onde

$$\alpha = -298\Delta a - \frac{298^2}{2} \Delta b + \frac{\Delta c}{298} \quad (7.12)$$

Combinando as expressões (7.11) e (7.5)

$$\ln K = \int \left[\frac{(\Delta H_{298}^O + \alpha)}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT^2} + \frac{\Delta b}{2R} - \frac{\Delta c}{RT^3} \right] dT \quad (7.13)$$

ou

$$\ln K = \frac{-(\Delta H_{298}^O + \alpha)}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta bT}{2R} + \frac{\Delta c}{2RT^2} + \beta \quad (7.14)$$

onde β é uma constante de integração.

A tabela 7.2 mostra os valores de Δa , Δb , Δc , ΔH_{298}^O e ΔG_{298}^O , K_{298} para as reações químicas independentes D e F, sendo que

$$\Delta H_{298}^O = (\Delta H_{f,298}^O)_{\text{prod}} - (\Delta H_{f,298}^O)_{\text{reag}} \quad (7.15)$$

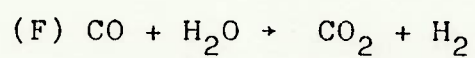
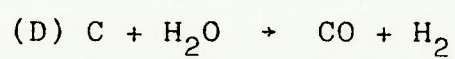
$$\Delta G_{298}^O = (\Delta G_{f,298}^O)_{\text{prod}} - (\Delta G_{f,298}^O)_{\text{reag}} \quad (7.16)$$

$$\ln K_{298} = - \frac{\Delta G_{298}^O}{RT} \quad (7.2)$$

Para determinar o valor da constante de integração β usa-se o valor de K_{298}

	REAÇÃO D	REAÇÃO F
Δa	8,289864	12,5604
Δb $\times 10^3$	-7,70312	-2,051532
Δc $\times 10^{-5}$	8,58294	-7,661844
ΔH_{298}° (J/mol)	131390,1576	-41185,5516
ΔG_{298}° (J/mol)	91498,3272	-28646,0856
K_{298}	$9,358279 \times 10^{-17}$	104294,4155

Tabela 7.2: Dados Termodinâmicos para as Reações



$$\beta = \frac{(\Delta H_{298}^{\circ} + a)}{R \cdot 298} - \frac{\Delta a}{R} \ln 298 - \frac{\Delta b \cdot 298}{2R} - \frac{\Delta c}{2R(298)^2} \ln K \quad (7.17)$$

Colocando os valores apresentados na tabela 7.2 e os obtidos com a expressão (7.17) na equação (7.14) obtém-se a variação da constante de equilíbrio com a temperatura para as reações D e F

$$\begin{aligned} \ln K_D = & - \frac{15884,04}{T} + 0,9965 \ln T - 4,63 \times 10^{-4} T - \\ & - \frac{5,15853 \times 10^{-4}}{T^2} + 11,4362 \end{aligned} \quad (7.18)$$

$$\begin{aligned} \ln K_F = & \frac{5698,69}{T} + 1,509814 \ln T - 1,233014 \times 10^{-4} T - \\ & - \frac{4,604932 \times 10^4}{T^2} - 15,6144 \end{aligned} \quad (7.19)$$

7.2.3 - Relação entre Composição e Constante de Equilíbrio

A constante de equilíbrio é definida pela equação

$$K = \prod a_i^{v_i} \quad (7.20)$$

onde a_i - atividade do componente i

v_i - coeficiente estequiométrico do componente i (positivo para os produtos da reação)

Aplicando a expressão (7.20) às reações D e F tem-se

$$K_D = \frac{a_{CO} a_{H_2}}{a_C a_{H_2O}} \quad (7.21)$$

$$K_F = \frac{a_{CO_2} a_{H_2}}{a_{CO} a_{H_2O}} \quad (7.22)$$

Todas as espécies estão presentes na fase gasosa exceto o carbono que considera-se uma fase sólida pura. Assim sendo, a atividade do carbono é aproximadamente igual à unidade [Smith e Van Ness (1975)] e pode-se eliminá-la da expressão (7.21).

A atividade do componente (i) é definida como

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (7.23)$$

onde \hat{f}_i - fugacidade de i na mistura

f_i^0 - fugacidade de i no estado padrão

Uma vez que a fugacidade de um gás ideal é igual à sua pressão, no estado padrão este valor é igual à unidade ($f_i^0 = 1$) e a expressão da constante de equilíbrio para os gases torna-se

$$K = \pi \hat{f}_i \quad (7.24)$$

Com a hipótese de que os gases em estudo têm um comportamento ideal (condições de baixa pressão e alta temperatura) pode-se escrever as constantes de equilíbrio das reações D e F em termos das pressões parciais

$$K_D = \frac{P_{CO} P_{H_2}}{P_{H_2O}} \quad (7.25)$$

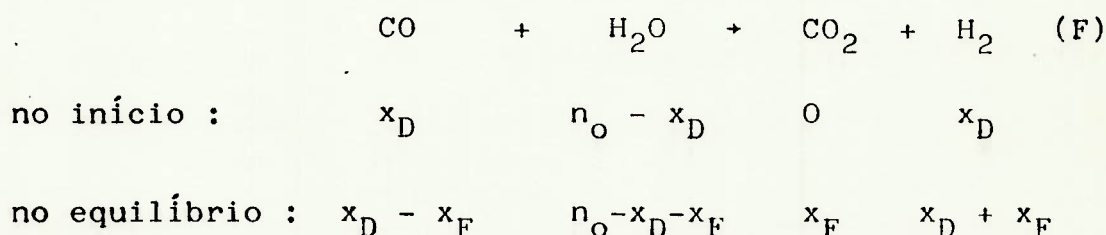
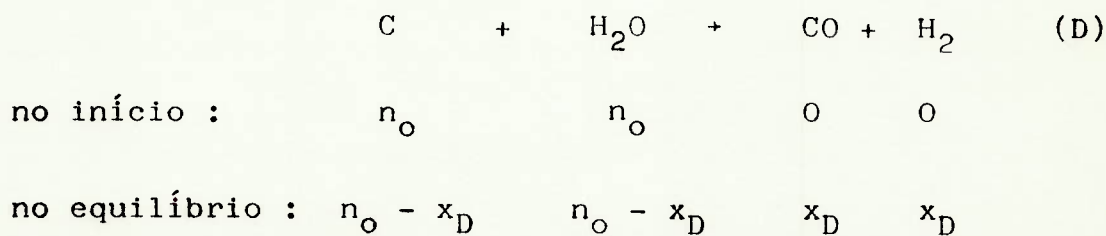
$$K_F = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} \quad (7.26)$$

ou, ainda, em termos das frações molares

$$K_D = \frac{y_{CO} y_{H_2}}{y_{H_2O}} P \quad (7.27)$$

$$K_F = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} \quad (7.28)$$

Considerando agora as duas reações independentes, relaciona-se as frações molares com o grau de avanço de cada reação



No equilíbrio o número de moles de cada espécie gasosa é

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_o - x_D - x_F$$

$$n_{\text{CO}} = x_D - x_F$$

$$n_{\text{H}_2} = x_D + x_F$$

$$n_{\text{CO}_2} = x_F$$

e o número total de moles da fase gasosa é $n_T = n_o + x_D$. Assim, as frações molares de cada um dos componentes são

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_o - x_D - x_F}{n_o + x_D} \quad (7.29)$$

$$y_{\text{CO}} = \frac{x_D - x_F}{n_o + x_D} \quad (7.30)$$

$$y_{H_2} = \frac{x_D + x_F}{n_O + x_D} \quad (7.31)$$

$$y_{CO_2} = \frac{x_F}{n_O + x_D} \quad (7.32)$$

Substituindo as equações (7.29) a (7.32) em (7.27) e (7.28) tem-se

$$K_D = \frac{x_D^2 - x_F^2}{(n_O + x_O)(n_O - x_D - x_F)} p \quad (7.33)$$

e

$$K_F = \frac{x_F(x_D + x_F)}{(x_D - x_F)(n_O - x_D - x_F)} \quad (7.34)$$

que são as expressões que relacionam as constantes de equilíbrio com o grau de avanço das reações.

7.3 - Resolução Numérica

O modelo de equilíbrio desenvolvido no item anterior é representado pelas equações (7.18), (7.19) a (7.34). Fixada uma temperatura, as expressões (7.18) e (7.19) fornecem os valores de K_D e K_F respectivamente. Com K_D , K_F , a pressão total do sistema e o número de moles iniciais do vapor de água, as equações (7.33) e (7.34) formam um sistema algébrico de duas equações com duas incógnitas, x_D e x_F . Resolvido o sistema pode-se calcular as frações molares dos componentes gasosos no equilíbrio pelas equações (7.29) a (7.32). Para resolver o modelo foi elaborado um programa de computador em linguagem FORTRAN que efetua estes cálculos (apêndice C2).

O sistema dado pelas equações (7.33) e (7.34) foi resolvido pelo método de Newton-Raphson conforme apresentado por Carnahan et alii (1969). Para aplicar o método definem-se as duas funções dadas pelas expressões (7.35) e (7.36)

$$f_D = K_D - \frac{(x_D^2 - x_F^2)}{(n_O - x_D - x_F)(n_O + x_D)} p \quad (7.35)$$

$$f_F = K_F - \frac{x_F (x_D + x_F)}{(x_D - x_F)(n_O - x_D - x_F)} \quad (7.36)$$

Os valores de x_D e x_F correspondentes à solução do sistema fazem as funções f_D e f_F iguais a zero. No método de solução, dada uma estimativa inicial para x_D e x_F ($x_D^N = x_D^O$, $x_F^N = x_F^O$) os próximos valores são calculados por

$$x_D^{N+1} = x_D^N + \Delta x_D^N \quad (7.37)$$

$$x_F^{N+1} = x_F^N + \Delta x_F^N \quad (7.38)$$

onde

$$\Delta x_D = \left(\frac{f_F \frac{\partial f_D}{\partial x_F} - f_D \frac{\partial f_F}{\partial x_F}}{D} \right) \quad (7.39)$$

$$\Delta x_F = \left(\frac{f_D \frac{\partial f_F}{\partial x_D} - f_F \frac{\partial f_D}{\partial x_D}}{D} \right) \quad (7.40)$$

$$D = \frac{\partial f_D}{\partial x_D} \frac{\partial f_F}{\partial x_F} - \frac{\partial f_D}{\partial x_F} \frac{\partial f_F}{\partial x_D} \quad (7.41)$$

As derivadas parciais das equações (7.35) e (7.36) são dadas por

$$\frac{\partial f_D}{\partial x_D} = \frac{-2p x_D (n_O + x_D) (n_O - x_D - x_F) - p(x_D^2 - x_F^2) (2x_D + x_F)}{(n_O + x_D)^2 (n_O - x_D - x_F)^2} \quad (7.42)$$

$$\frac{\partial f_D}{\partial x_F} = \frac{2p x_F (n_O - x_D - x_F) - p(x_D^2 - x_F^2)}{(n_O + x_D) (n_O - x_D - x_F)^2} \quad (7.43)$$

$$\frac{\partial f_F}{\partial x_D} = \frac{-x_F (x_D - x_F) (n_O - x_D - x_F) + x_F (x_D + x_F) (n_O - 2x_D)}{(x_D - x_F)^2 (n_O - x_D - x_F)^2} \quad (7.44)$$

$$\frac{\partial f_F}{\partial x_F} = \frac{-(x_D + 2x_F)(x_D - x_F)(n_O - x_D - x_F) + x_F(x_D + x_F)(2x_F - n_O)}{(x_D - x_F)^2 (n_O - x_D - x_F)^2} \quad (7.45)$$

Uma das características do método de Newton - Raphson é a necessidade de se ter uma estimativa inicial relativamente próxima da solução para que se atinja a convergência. Este fato foi também verificado neste trabalho, sendo que uma estimativa inicial razoável foi escolhida por tentativas.

7.4 - Resultados

Utilizando o modelo apresentado no item 7.2 estudou-se o equilíbrio do sistema C, CO, CO₂, H₂, H₂O a várias temperaturas e à pressão atmosférica.

7.4.1 - Variação da Composição de Equilíbrio com a Temperatura

A figura 7.1 apresenta a variação da composição de equilíbrio da fase gasosa com a temperatura. Vê-se que a porcentagem de vapor de água diminui com a temperatura enquanto as de H₂ e CO aumentam. A porcentagem de CO₂ atinge um máximo próximo a 800K a partir de onde começa a diminuir.

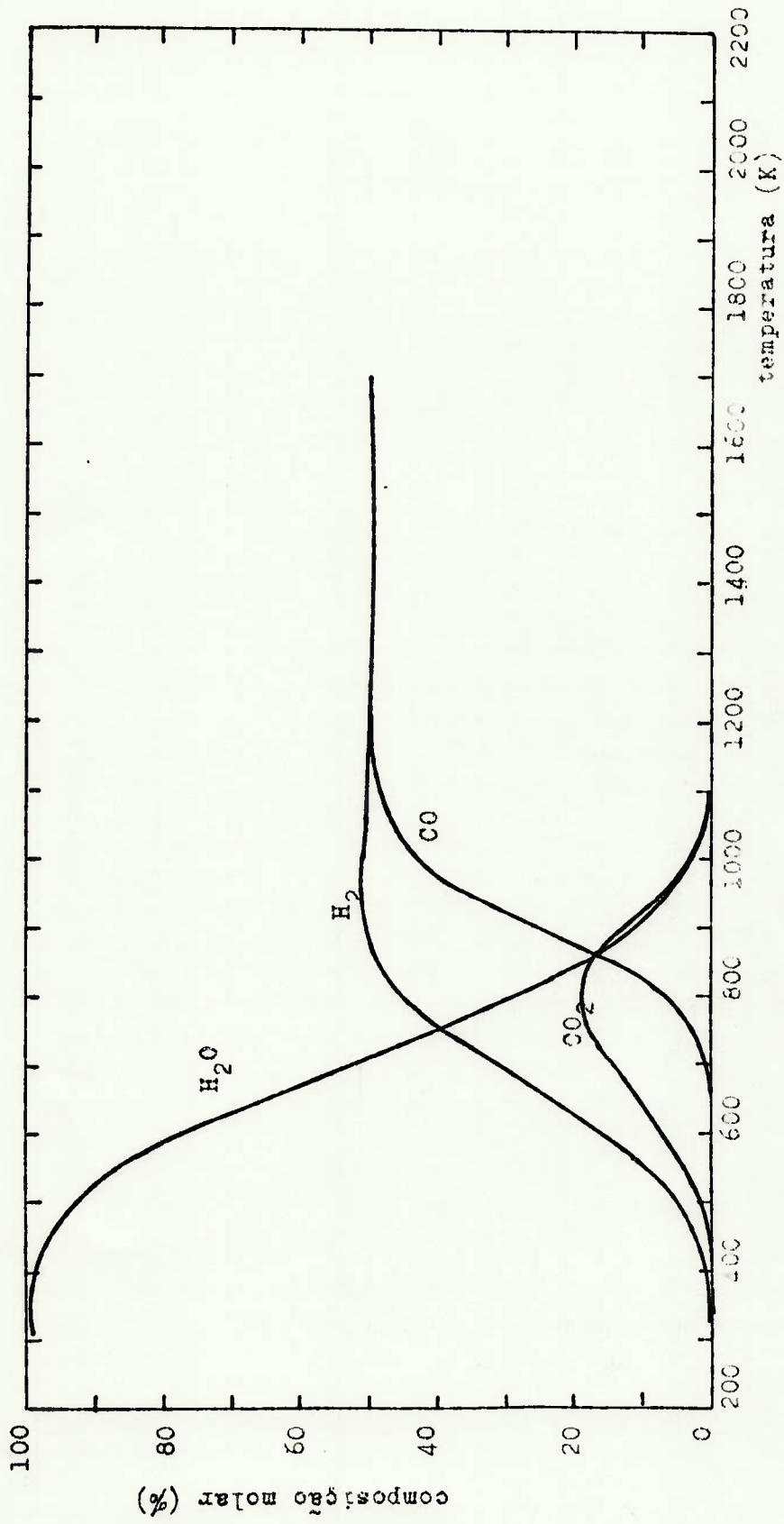


FIG. 7.1 - Variação da composição de equilíbrio da fase gasosa com a temperatura

7.4.2 - Comparação com Dados Experimentais

Os resultados obtidos com o modelo de equilíbrio foram comparados aos dados experimentais dos ensaios com injeção de vapor apresentados no capítulo 4. A comparação foi efetuada em termos de conversão de vapor de água e composição dos gases em base seca.

A conversão de equilíbrio é dada pela expressão (7.46).

$$X_{EQ} = \frac{n_o - (n_o - x_D - x_F)}{n_o} = \frac{x_D + x_F}{n_o} \quad (7.46)$$

A conversão experimental é dada pela relação entre a vazão de gases medida experimentalmente (G_{EXP}) e a vazão teórica (G_{TEO} , vazão de gases se todo o vapor de água tivesse reagido).

$$X_{EXP} = \frac{G_{EXP}}{G_{TEO}} \quad (7.47)$$

A vazão teórica é dada por

$$G_{TEO} = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{M_{H_2O}} \epsilon \frac{1}{\rho} \quad (7.48)$$

onde

- \dot{m}_{H_2O} - vazão mássica de vapor de água em Kg/s
- M_{H_2O} - massa molecular da água (18 Kg/Kmol)
- ϵ - coeficiente de expansão volumétrica (3/2)
- ρ - densidade dos gases nas condições de medida de vazão ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 303K$) em Km³/l

A tabela 7.3 apresenta as conversões calculadas pelas expressões (7.48) e (7.47) a partir dos dados dos ensaios EV1 a EV4 mostrados no capítulo 4.

\dot{m}_{VAP} (K _g /h)	G_{TEO} (l/min)	G_{EXP} (l/min)	T_M (K)	CONVERSÃO (%)
3,19	110,1	63,0	1074	57,2
3	103,5	80,8	1069	78,1
2,9	100,1	80,8	1166	80,7
2,72	93,9	75,0	1099	79,9
3,87	133,5	101,0	1036	75,6
4,0	138,0	121,2	1059	87,8
3,56	122,8	75,0	983	61,0
2,96	102,1	76,0	1058	74,4
2,84	98,0	92,0	1032	93,9
2,89	99,7	80,8	955	81,0
2,72	93,9	92,0	953	98,0
4,01	138,4	50,0	858	36,1

Tabela 7.3: Dados Experimentais de Conversão de Água para os Ensaaios com Injeção de Vapor

A figura 7.2 mostra a variação da conversão de equilíbrio e da conversão experimental com a temperatura. A conversão de equilíbrio é praticamente 100% para temperaturas acima de 1200 K. Vê-se que os dados experimentais apresentam uma dispersão relativamente grande que possivelmente é conseqüência da incerteza na medida da vazão de gases conforme já mencionado no capítulo 4.

A figura 7.3 compara os dados já apresentados na figura 4.36 com a composição dos gases em base seca obtida pelo modelo proposto no item 7.2. No equilíbrio, as composições de H_2 e CO_2 decrescem com a temperatura enquanto a composição de CO aumenta. Lembrando que os dados estão correlacionados com a temperatura média aritmética do reator, vê-se que há uma boa concordância entre os resultados experimentais e o modelo de equilíbrio.

O modelo desenvolvido foi também comparado à dados obtidos do gaseificador G3 da Companhia Energética de São Paulo. O gaseificador G3 é um reator eletrotérmico que utiliza carvão vegetal e/ou madeira como matéria-prima. Está instalado em Corumbataí integrando as instalações piloto da CESP onde se desenvolve o processo de obtenção de metanol a partir de madeira.

A figura 7.4a apresenta um esquema do reator G3 mostrando também suas dimensões e os pontos de medida de temperatura. Em cada um dos pontos foram efetuadas quatro leituras, na parede do reator, conforme mostrado na figura 7.4b.

Os dados de composição foram relacionados com a temperatura média aritmética das 16 medidas efetuadas e a comparação com o modelo de equilíbrio é mostrada na figura 7.5. Vê-se que os dados experimentais apresentam uma dispersão relativamente grande e que a correlação com o modelo não é tão boa quanto a mostrada na figura 7.3.

No entanto, ao se observar alguns dos dados de temperatura mostrados na tabela 7.4, vê-se que numa mesma altura as

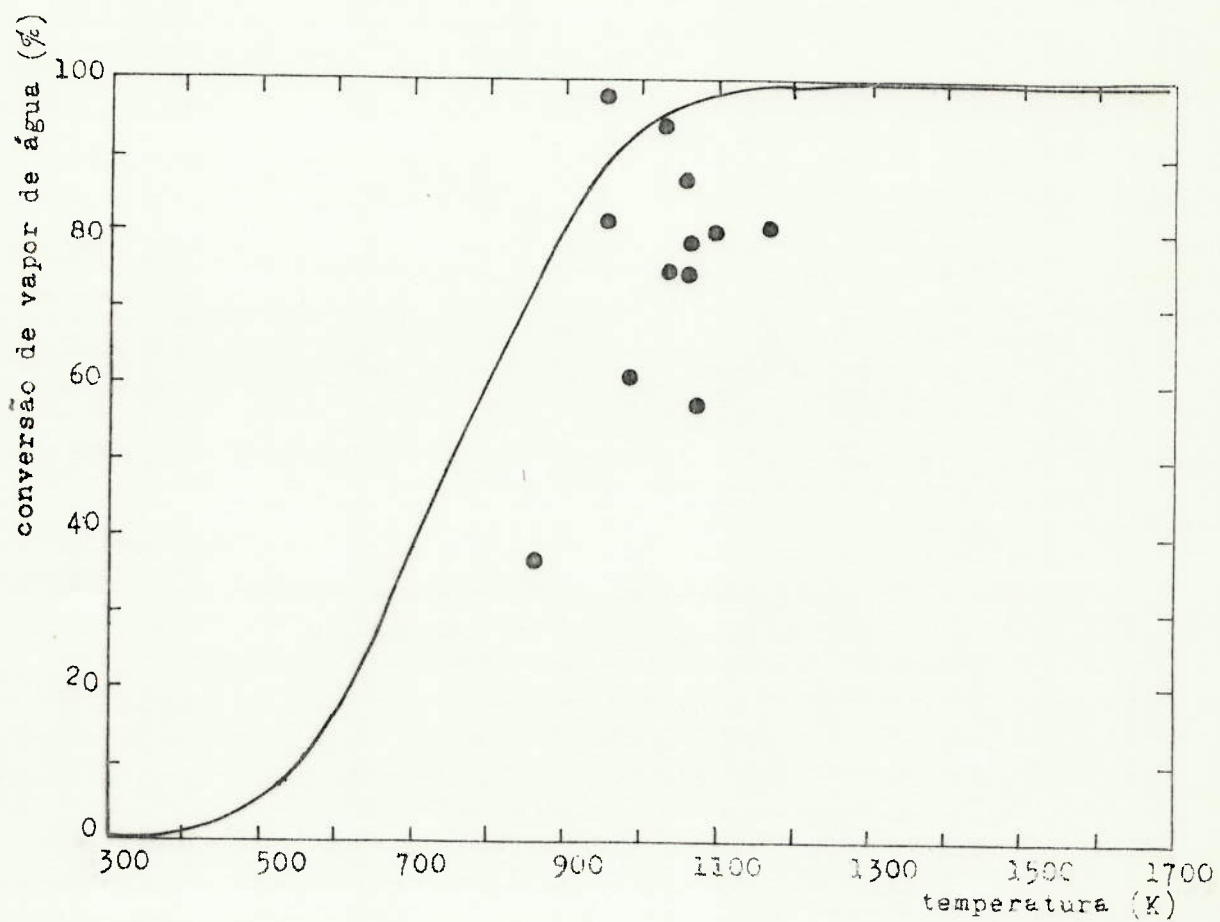


Fig. 7.2 - Comparação entre a conversão de vapor de água teórica e experimental

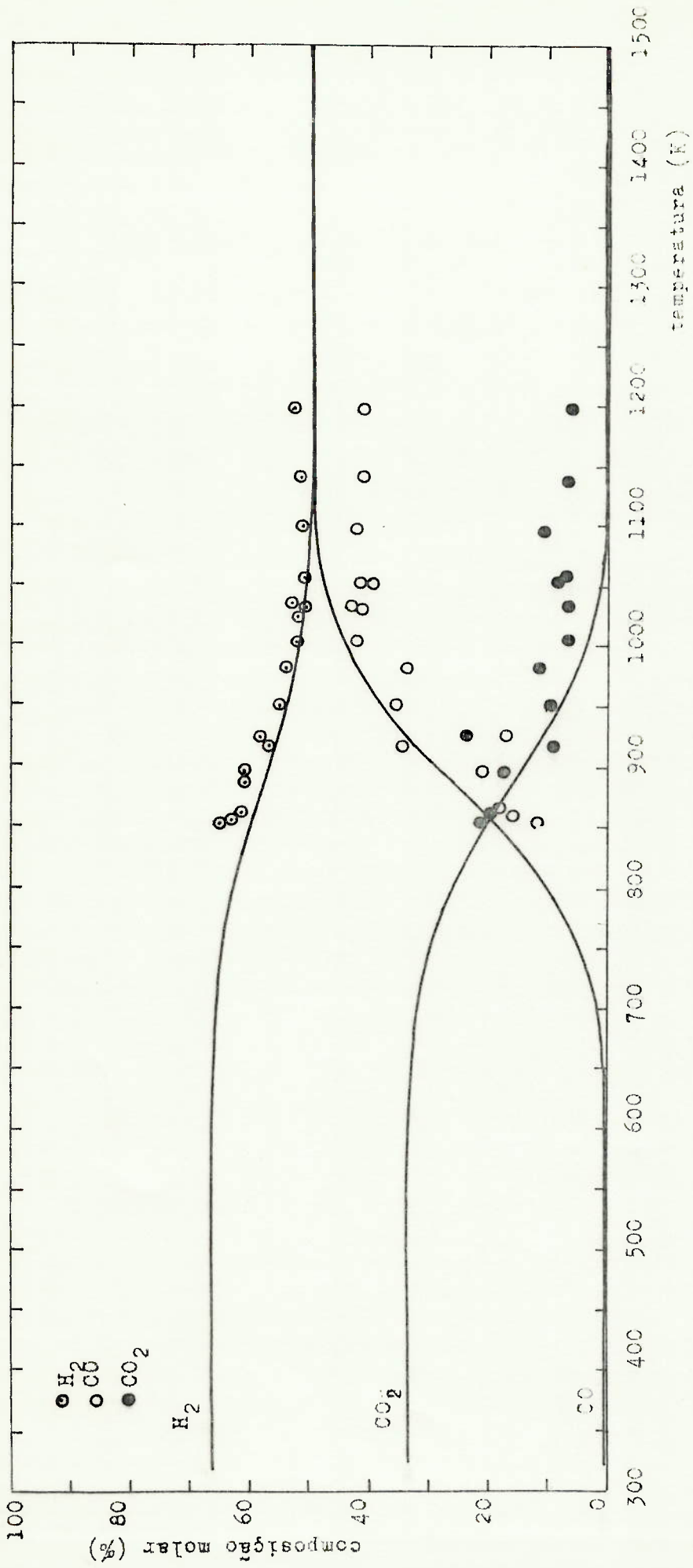


Fig. 7.3 - Comparação dos dados de composição de gases em base seca dos ensaios EV1 a EV4 com o modelo de equilíbrio

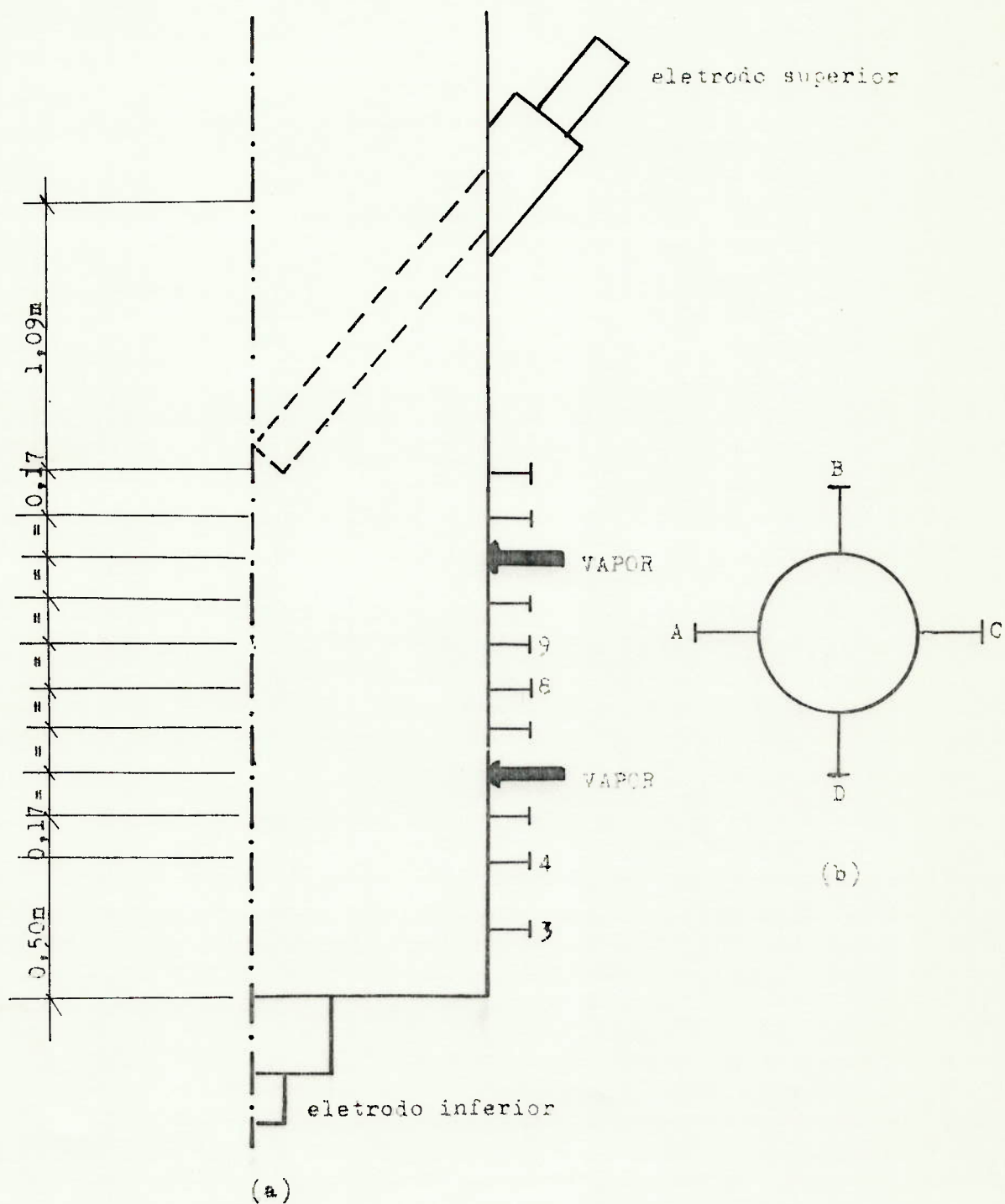


Fig. 7.4 - Reator G3

- a) esquema global e dimensões
 b) detalhes dos pontos de medida de temperatura

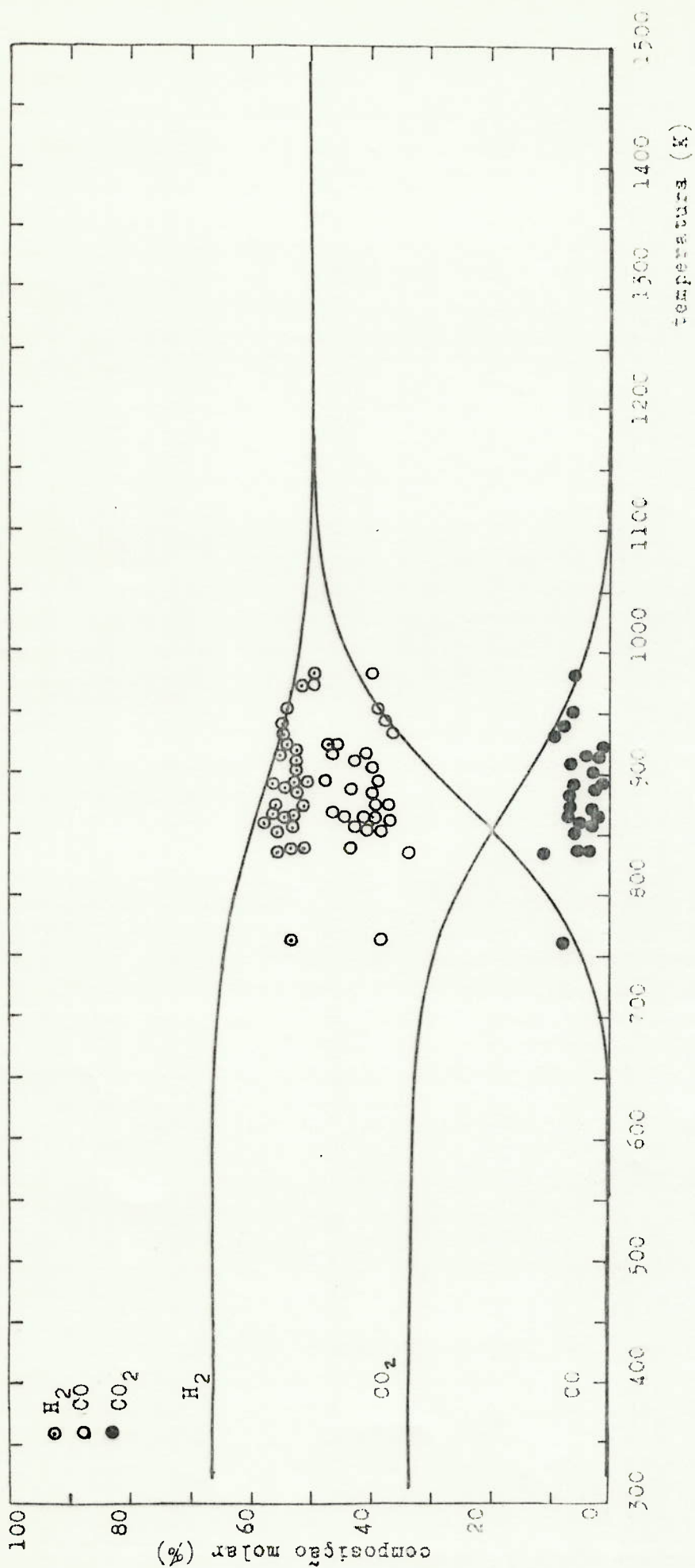


Fig. 7.5 - Comparação do modelo de equilíbrio com os dados experimentais do reator 03 (dados relacionados à temperatura média aritmética de todos as medições efetuadas)

T _{3A} (K)	T _{3B} (K)	T _{3C} (K)	T _{3D} (K)	T _{4A} (K)	T _{AB} (K)	T _{4C} (K)	T _{4D} (K)	T _{8A} (K)	T _{8B} (K)	T _{8C} (K)	T _{8D} (K)	T _{9A} (K)	T _{9B} (K)	T _{9C} (K)	T _{9D} (K)
913	923	913	983	913	913	913	883	773	1043	853	663	713	1003	813	623
903	953	913	963	893	933	913	863	753	1053	853	653	703	1003	803	613
893	953	903	953	873	943	913	863	763	1073	853	643	713	1013	793	593
893	973	903	913	863	953	903	833	753	1073	853	633	723	1023	803	583

Tabela 7.4: Dados Experimentais do Reator G3: Medidas de Temperatura Conforme Descrito na Figura 7.4

quatro medidas de temperatura são bastante diferentes. Esta diferença certamente é causada por distorções no perfil de corrente elétrica provavelmente em virtude das mudanças de resistividade elétrica de algumas regiões. Estas distorções fazem com que haja um maior aquecimento em determinadas porções do reator. Em vista deste fato a média aritmética de todos os valores não deve representar satisfatoriamente a temperatura da região de reação.

A figura 7.6 apresenta uma nova comparação, desta vez com os dados experimentais correlacionados com a temperatura média aritmética do valor máximo em cada altura. Pode-se observar que a dispersão diminuiu e que o modelo de equilíbrio representa satisfatoriamente os dados experimentais.

Cabe aqui ressaltar que a faixa de temperatura dos dados do reator G3 (figura 7.6) é restrita quando comparada aos dados do reator utilizado no presente trabalho (figura 7.3). Isto se deve às facilidades de operação de um reator menor, que possibilita maior flexibilidade na escolha das condições do processo.

A partir da análise das figuras 7.3 e 7.6 pode-se, portanto, afirmar que o modelo de equilíbrio, usando uma análise e resolução numérica simples, é util para estimar condições do processo de gaseificação em reator eletrotérmico, principalmente a composição do produto gasoso.

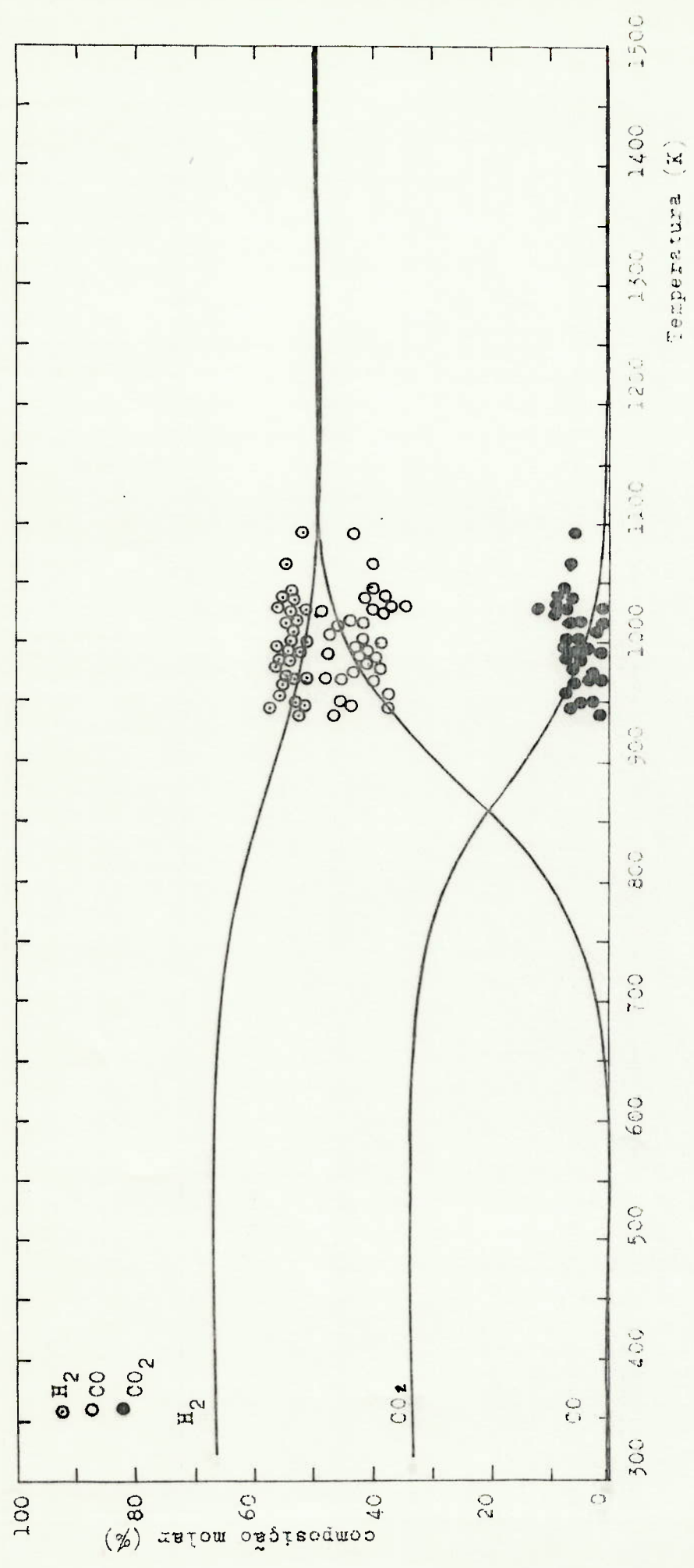


Fig 7.6 - Comparação do modelo de equilíbrio de equilíbrio com os dados experimentais do reator C3 (dados relacionados à temperatura média aritmética das máximas leituras obtidas em uma mesma altura)

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES

Nos capítulos 2 a 7 estudou-se o processo de gaseificação de carvão em reator eletrotérmico de leito fixo des contínuo. A partir do exposto nestes capítulos pode-se chegar às seguintes conclusões:

- a. quando operando sem injeção de vapor de água, ou seja, sem ocorrência das reações de gaseificação, o sistema não atinge um estado estacionário se se mantém fixa a diferença de potencial entre os eletrodos. Este fato provavelmente é consequência das contínuas alterações da condutividade elétrica do leito em virtude de mudanças da estrutura e posicionamento do material sólido;
- b. a expressão 4.4 representa a variação da condutividade elétrica aparente do meio com a temperatura para os dados experimentais obtidos. Verificou-se a coerência com os dados da literatura;

$$\sigma = 1,1 \exp \{0,0033 (T-273)\} \quad 873 \leq T \leq 1223K \quad (4.4)$$

- c. a condutividade elétrica do leito mostrou-se independente da densidade de corrente dentro das condições estudadas. Este fato foi também observado por outros pesquisadores [Borodulya et alii (1973)];
- d. não foi possível relacionar a resistência de contato entre os eletrodos e o leito de carvão às propriedades e/ou condições de operação do sistema. Quando presente, a queda de tensão nos eletrodos em virtude da resistência de contato representou de 10% a 40% da queda de tensão total;

- e. a composição dos gases produzidos durante a gaseificação varia com a temperatura. As de hidrogênio e dióxido de carbono diminuem enquanto a de monóxido de carbono aumenta com o aumento da temperatura;
- f. mantido um nível de temperatura no reator aproximadamente constante, a composição do produto gasoso também permanece constante. O nível de temperatura pode ser mantido constante variando-se a potência elétrica inserida no reator;
- g. a composição dos gases mostrou-se independente da vazão de vapor alimentada ao reator, dentro das condições estudadas;
- h. o modelo matemático desenvolvido no capítulo 5 possibilita a obtenção dos perfis de temperatura ao longo do reator e das curvas características elétricas (tensão entre os eletrodos em função da corrente) teóricas. O modelo, baseado na equação de campo elétrico e do balanço de energia para um sistema unidimensional e estático sem injeção de vapor, representa a fase de aquecimento e o comportamento elétrico do reator;
- i. a simulação do modelo apresentado no capítulo 5 mostrou que:
- os coeficientes de troca térmica com o ambiente (parâmetros do modelo) influenciam o comportamento elétrico do sistema alterando os perfis de temperatura e deslocando as curvas características elétricas;
 - a influência da condutividade térmica do leito é desprezível, dentro das condições estudadas;
 - a influência da condutividade elétrica do leito é significativa sendo que diferentes expressões para a função

ção $\sigma = f(T)$ podem inclusive alterar a forma da curva característica elétrica teórica;

- j. os resultados obtidos com a simulação do modelo do capítulo 5 foram comparados a dados experimentais de trechos pseudo-estacionários dos ensaios sem injeção de vapor com tensão constante. O modelo mostrou representar razoavelmente os dados experimentais, principalmente os pontos da curva característica elétrica;
- l. a partir do modelo de equilíbrio desenvolvido no capítulo 7 pode-se obter informações relevantes a respeito do sistema quando há reação. O modelo, que considera o reator uma caixa isotérmica onde estão em equilíbrio as espécies C, CO, CO₂, H₂ e H₂O, fornece a variação da composição dos gases e da conversão de vapor de água com a temperatura;
- m. o modelo de equilíbrio mostrou representar satisfatoriamente os dados experimentais obtidos nos ensaios com injeção de vapor. A correlação é muito boa para a variação da composição dos gases com a temperatura sendo que os dados experimentais estão relacionados à temperatura média aritmética das medidas efetuadas ao longo do reator.

APÊNDICE ADADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS À CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E À
RESISTÊNCIA DE CONTATO ENTRE OS ELETRODOS E O LEITOA.1 - DADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS À CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

N	V _{TOTAL} (V)	I (A)	ΔV (V)	σ (Ω ⁻¹ m ⁻¹)	J (A/m ²)	T̄ (K)
1	51	26,6	15	8,512	425,6	893,0
2	100	84,3	43	9,410	1348,8	900,5
3	60	45,9	18	12,240	734,4	905,5
4	136	101,7	42	11,623	1627,3	910,0
5	69	48,4	18	12,907	774,4	917,5
6	79	57,7	22	12,589	923,2	921,5
7	67	65,2	28	11,177	1043,2	924,0
8	101	71,5	27	12,711	1144,0	927,5
9	110	67,8	29	11,222	1084,8	932,5
10	85	63,3	24	12,660	1021,8	967,5
11	85	63,1	25	12,115	1009,6	968,0
12	131	98,1	42	11,211	1569,6	977,5
13	113	82,0	33	11,927	1312,0	987,5
14	99	74,5	32	11,175	1192,0	1000,0
15	81	53,3	22	11,629	852,8	1007,0
16	40	31,3	13	11,557	500,8	994,5
17	72	56,7	23	11,833	907,2	991,5
18	110	80,5	34	11,365	1288,0	992,5

N	V _{TOTAL} (V)	I (A)	ΔV (V)	σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	J (A/m ²)	\bar{T} (K)
19	123	86,0	40	10,320	1376,0	997,0
20	123	84,3	41	9,869	1348,8	999,5
21	89	69,7	31	10,792	1115,2	1014,5
22	60	50,6	22	11,040	809,6	1019,0
23	70	57,3	22	12,502	916,8	1020,0
24	81	65,5	28	11,229	1048,0	1020,0
25	91	71,2	33	10,356	1139,2	1022,0
26	101	72,5	35	9,943	1160,0	1024,0
27	108	75,8	36	10,107	1212,8	1032,5
28	108	93,1	34	13,144	1489,6	1093,5
29	96	82,4	27	14,649	1318,4	1096,5
30	82	69,9	28	11,983	1118,4	1096,5
31	75	63,7	23	13,294	1019,2	1097,5
32	65	62,1	24	12,420	993,6	1096,0
33	46	47,3	16	14,190	756,8	1090,0
34	81	74,7	29	12,364	1195,2	1086,5
35	103	89,1	38	11,255	1425,6	1086,0
36	93	82,2	24	16,440	1315,2	1087,5
37	63	73,4	21	16,777	1174,4	1091,0
38	38	37,8	12	15,120	604,8	1091,5
39	51	52,1	18	13,893	833,6	1090,5
40	61	60,9	22	13,287	974,4	1090,0
41	54	69,9	23	14,588	1118,4	1088,5
42	83	78,5	26	14,492	1256,0	1087,5
43	91	83,5	26	15,415	1336,0	1086,5
44	103	93,2	33	13,556	1491,2	1088,5

N	V_{TOTAL} (V)	I (A)	ΔV (V)	σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	J (A/m ²)	\bar{T} (K)
45	110	113,3	38	14,312	1812,8	1103,0
46	119	116,5	36	15,533	1864,0	1106,0
47	127	121,7	38	15,373	1947,2	1109,5
48	116	120,6	37	15,645	1929,6	1117,5
49	103	128,1	32	19,215	2049,6	1153,0
50	90	119,5	26	22,062	1912,0	1170,0
51	79	103,2	24	20,640	1651,2	1178,5
52	70	89,7	22	19,570	1435,2	1179,0
53	99	125,4	27	22,293	2006,4	1179,5
54	66	83,9	19	21,196	1342,4	1185,5
55	86	111,8	25	21,466	1788,8	1182,0
56	91	115,5	26	21,323	1848,0	1180,0
57	80	97,8	24	19,560	1564,8	1180,5
58	80	104,5	22	22,800	1672,0	1180,0
59	71	90,8	20	21,792	1452,8	1178,5
60	91	121,1	26	22,357	1937,6	1179,5
61	89	124,3	24	24,860	1988,8	1190,0
62	65	85,2	18	22,720	1363,2	1200,5
63	70	86,1	19	21,752	1377,6	1196,0
64(a)	83	108,8	23	22,706	1740,8	1191,5
65	82	112,2	24	22,440	1795,2	1192,5
66	82	112,2	24	22,440	1795,2	1193,5
67	88	119,6	26	22,135	1913,6	1193,0
68	89	125,6	27	22,329	2009,6	1195,5
69	89	126,4	26	23,335	2022,4	1196,5
70	84	122,3	26	22,578	1956,8	1199,0

N	V_{TOTAL} (V)	J (A)	ΔV (V)	σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	J (A/m ²)	\bar{T} (K)
71	85	118,6	25	22,771	1897,6	1201,0
72	84	119,6	25	22,848	1913,6	1202,0
73	84	120,5	26	22,246	1928,0	1204,0
74	85	116,3	25	22,330	1860,8	1206,5
75	90	111,4	22	24,305	1782,4	1208,5
76	91	114,6	23	23,917	1833,6	1206,5
77	99	123,9	26	22,874	1982,4	1204,5
78	106	125,3	27	22,276	2004,8	1200,5
79	107	126,5	26	23,354	2024,0	1197,0
80	106	122,1	27	21,707	1953,6	1193,0
81	105	128,7	25	24,710	2059,2	1192,0
82	107	129,8	28	22,251	2076,8	1188,0
83	103	121,0	25	23,232	1936,0	1186,5
84	103	123,9	25	23,740	1982,4	1184,5
85	104	123,6	27	21,973	1977,6	1183,5
86	108	129,7	29	21,468	2075,2	1182,0
87	108	119,6	25	22,963	1913,6	1179,5
88	113	124,5	22	27,164	1992,0	1179,5
89	112	132,0	23	27,548	2112,0	1179,0
90	105	129,0	23	26,922	2064,0	1178,0
91	105	113,1	19	28,573	1809,6	1177,5
92	105	122,4	21	27,977	1958,4	1175,5
93	106	112,3	20	26,952	1796,8	1175,0
94	110	119,5	24	23,900	1912,0	1170,5
95	112	119,9	19	30,291	1918,4	1169,0
96	113	127,6	22	27,840	2041,6	1167,5

N	V _{TOTAL} (V)	I (A)	ΔV (V)	σ ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	J (A/m ²)	\bar{T} (K)
97	89	127,2	23	26,546	2035,2	1166,5
98	116	122,8	22	26,793	1964,8	1167,0
99	112	129,2	20	31,008	2067,2	1166,0
100	112	133,4	24	26,680	2134,4	1166,5
101	84	140,4	27	24,960	2246,4	1165,0
102	103	125,0	25	24,000	2000,0	1164,5
103	105	121,0	26	22,431	1936,0	1164,0
104	104	125,3	32	18,795	2004,8	1164,5
105	106	121,6	27	21,618	1945,6	1162,5
106	105	125,1	26	23,095	2001,6	1162,0
107	106	124,6	25	23,923	1993,6	1160,0
108	104	120,6	33	14,618	1929,6	1156,0
109	107	133,9	36	17,853	2142,4	1155,0
110	104	127,5	32	19,125	2040,0	1154,0
111	103	124,3	36	16,573	1988,8	1151,5
112	104	127,5	26	23,538	2040,0	1149,5
113	91	128,6	27	22,862	2057,6	1146,5
114	104	123,2	22	26,880	1971,2	1140,5
115	102	126,0	21	28,800	2016,0	1139,5

(a) a partir deste ponto os dados se referem a medidas com injeção de vapor.

A.2 - DADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS À RESISTÊNCIA DE CONTATO
ENTRE OS ELETRODOS E O LEITO

N	T ₁ (K)	T ₅ (K)	I (A)	V _{TOTAL} (V)	V _{O1} (V)	V _{5L} (V)	ΔV _{EL} (V)	ΔV _{EL} (%)	ΔV _{EL} /I (Ω)
1	973	867	26,6	51	5,9	6,2	12,1	23,7	0,4549
2	1001	883	45,9	60	4,1	12,1	16,2	27,0	0,3529
3	1019	902	101,7	136	11,9	21,9	33,8	24,9	0,3324
4	1046	901	48,4	69	6,1	19,1	25,2	36,5	0,5207
5	1053	907	57,7	79	7,2	18,2	25,4	32,2	0,4402
6	1066	910	71,5	101	3,2	32,2	35,4	35,0	0,4951
7	1076	915	67,8	110	12,7	26,7	39,4	35,8	0,5811
8	1115	947	63,3	85	7,8	18,8	26,6	31,3	0,4202
9	1118	947	63,1	85	5,9	18,3	24,2	28,4	0,3835
10	1120	951	98,1	131	5,9	22,9	28,8	22,0	0,2936
11	1128	961	82,0	113	5,5	27,2	32,7	28,9	0,3987
12	1124	966	74,5	99	1,4	19,7	21,1	21,3	0,2832
13	1086	945	31,3	40	3,9	4,5	8,4	21,0	0,2684
14	1075	940	56,7	72	5,7	10,4	16,1	22,4	0,2840
15	1065	934	80,5	110	8,3	19,0	27,3	24,8	0,3391
16	1074	935	86,0	123	7,7	18,0	25,7	20,9	0,2988
17	1082	935	84,3	123	6,8	16,5	23,3	18,9	0,2764
18	1105	942	69,7	89	3,0	10,6	13,6	15,3	0,1951
19	1114	945	57,3	70	8,2	8,2	16,4	23,4	0,2862
20	1115	944	65,5	81	5,3	7,6	12,9	15,9	0,1969
21	1134	950	75,8	108	10,5	9,9	20,4	18,9	0,2691
22	1177	1011	93,1	108	11,0	14,3	25,3	23,4	0,2718
23	1187	1015	82,4	96	14,2	16,2	30,4	31,7	0,3689

N	T ₁ (K)	T ₅ (K)	I (A)	V _{TOTAL} (V)	V _{O1} (V)	V _{5L} (V)	ΔV _{EL} (V)	ΔV _{EL} (%)	ΔV _{EL} /I (Ω)
24	1200	1015	69,9	82	4,3	9,6	13,9	17,0	0,1989
25	1198	1014	63,7	75	7,7	11,4	19,1	25,5	0,2998
26	1155	1012	82,4	100	5,5	21,5	27,0	27,0	0,3277
27	1142	1016	47,3	46	1,5	5,5	7,0	15,2	0,1480
28	1129	1017	74,7	81	1,7	8,7	10,4	12,8	0,1392
29	1132	1025	73,4	63	7,8	4,1	11,9	18,9	0,1621
30	1130	1024	37,8	38	2,4	6,4	8,8	23,2	0,2328
31	1125	1023	52,1	51	2,1	5,1	7,2	14,1	0,1382
32	1121	1023	60,9	61	1,2	6,2	7,4	12,1	0,1215
33	1118	1020	78,5	83	7,7	12,0	8,9	10,7	0,1134
34	1117	1020	83,5	91	10,3	17,4	27,7	30,4	0,3317
35	1150	1025	113,3	110	2,8	14,8	17,6	16,0	0,1553
36	1162	1025	116,5	119	7,2	24,2	31,4	26,3	0,2695
37	1169	1027	121,7	127	7,8	26,8	34,6	27,2	0,2843
38	1186	1037	120,6	116	5,3	20,7	26,0	22,4	0,2156
39	1284	1077	128,1	103	5,4	19,7	25,1	24,4	0,1959
40	1290	1092	119,5	90	8,7	18,0	26,7	29,7	0,2234
41	1292	1098	103,2	79	4,8	15,8	20,6	26,1	0,1996
42	1291	1098	89,7	70	3,6	12,9	16,5	23,6	0,1839
43	1271	1091	125,4	99	10,8	22,5	33,3	33,6	0,2656
44	1271	1097	83,9	66	8,6	11,2	19,8	30,0	0,2360
45	1264	1096	111,8	86	8,3	16,9	25,2	29,3	0,2254
46	1254	1096	115,5	91	11,7	16,0	27,7	30,4	0,2398
47	1255	1097	97,8	80	9,8	11,8	21,6	27,0	0,2209
48	1255	1097	104,5	80	11,6	14,9	26,5	33,1	0,2536

N	T ₁ (K)	T ₅ (K)	I (A)	V _{TOTAL} (V)	V _{O1} (V)	V _{5L} (V)	ΔV _{EL} (V)	ΔV _{EL} (%)	ΔV _{EL} /I (Ω)
49	1250	1100	90,8	71	9,0	13,3	22,3	31,4	0,2456
50	1261	1097	121,1	91	9,0	18,7	27,7	30,4	0,2287
51	1297	1102	124,3	89	11,1	19,5	30,6	34,4	0,2462
52	1311	1103	85,2	65	9,8	11,4	21,2	32,6	0,2488
53	1294	1102	86,1	70	10,2	13,6	23,8	34,0	0,2764

APÊNDICE BMÉTODOS NÚMERICOS UTILIZADOSB.1 - MÉTODO DE COLOCAÇÃO ORTOGONAL

Dada uma equação diferencial

$$g(y^{(m)}, \dots, y', y, x) = 0 \quad (\text{B.1})$$

podemos aproximar a solução por um polinômio do tipo

$$y_N = \sum_{i=0}^N c_i x_i \quad (\text{B.2})$$

Os coeficientes do polinômio devem ser tais que a função da equação (B.2) satisfaça as condições de contorno da equação (B.1) e a algum outro critério que determinará o método.

No método dos resíduos ponderados os coeficientes são determinados de modo a minimizar a diferença entre a solução aproximada e a solução exata. Assim, calculam-se os resíduos

$$R(x, y_N) = g(y_N^{(m)}, \dots, y_N', y_N, x) \quad (\text{B.3})$$

e impõe-se que a integral ponderada dos resíduos seja zero

$$\int_a^b w_j R(x, y_N) dx = 0 \quad (\text{B.4})$$

Quando a função peso escolhida é a função delta de Dirac tem-se o método de colocação. A função delta de Dirac é definida como

$$\delta(x-x_j) = \begin{cases} 0, & \text{para } x \neq x_j \\ \infty, & \text{para } x = x_j \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

$$(\text{B.6})$$

e

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_j) dx = 1 \quad (\text{B.7})$$

Uma propriedade importante desta função é

$$\int_a^b \delta(x - x_j) f(x) dx = \begin{cases} f(x_j) & , \quad \text{se } a < x_j < b \\ 0 & , \quad \text{se } x_j \text{ não está no intervalo } ab \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

Aplicando esta propriedade ao cálculo da integral ponderada dos resíduos, tem-se

$$\int_a^b \delta(x - x_j) R(x, y_N) dx = R(x_j, y_N) = 0 \quad (\text{B.10})$$

ou seja, o resíduo é nulo nos chamados pontos de colocação.

No método de colocação ortogonal [Villadsen e Stewart (1967), Finlayson (1980)] a solução da equação (B.1) é escrita como uma somatória ponderada de polinômios ortogonais sendo as raízes destes polinômios os pontos de colocação. As variáveis dependentes são os valores da solução nos pontos de colocação.

Define-se o polinômio $P_m(x)$ como

$$P_m(x) = \sum_{j=0}^m c_j x^j \quad (\text{B.11})$$

que é dito de grau m e ordem $m + 1$. Os coeficientes na equação (B.11) são definidos exigindo-se que P_1 seja ortogonal a P_0 , P_2 ortogonal a P_1 e P_0 e P_m seja ortogonal a P_K onde $K \leq m-1$. A condição de ortogonalidade pode incluir uma função peso $WP(x) \geq 0$

$$\int_a^b WP(x) P_K(x) P_m(x) dx = 0 ; K = 0, 1, 2, \dots, m-1 \quad (\text{B.12})$$

Escrevendo a solução da equação diferencial (B.1) como uma somatória ponderada de polinômios ortogonais tem-se

$$y(x) = \sum_{i=1}^N c_i P_{i-1}(x) \quad (\text{B.13})$$

Neste trabalho foram utilizados os polinômios ortogonais de Legendre. A equação (B.13) deve ser montada de modo a satisfazer as condições de contorno, dando

$$y(x) = PA(x) + PB(x) \sum_{i=1}^N a_i P_{i-1}(x) \quad (\text{B.14})$$

Pode-se escrever a equação (B.14) como

$$y(x) = \sum_{i=1}^{N+2} b_i P_{i-1}(x) \quad (\text{B.15})$$

ou

$$y(x) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i x^{i-1} \quad (\text{B.16})$$

Portanto, em cada ponto de colocação tem-se

$$y(x_j) = \sum_{i=1}^{N+2} d_i x_j^{i-1} \quad (\text{B.17})$$

$$\frac{dy(x_j)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+2} d_i (i-1) x_j^{i-2} \quad (\text{B.18})$$

$$\frac{d^2 y(x_j)}{dx^2} = \sum_{i=1}^{N+2} d_i (i-1)(i-2) x_j^{i-3} \quad (\text{B.19})$$

Escrevendo estas equações em notação matricial

$$\begin{bmatrix} y(x_1) \\ y(x_2) \\ y(x_3) \\ \vdots \\ y(x_{N+2}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1^0 & x_1^1 & x_1^2 & \dots & x_1^{N+2} \\ x_2^0 & x_2^1 & x_2^2 & \dots & x_2^{N+2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{N+2}^0 & x_{N+2}^1 & x_{N+2}^2 & \dots & x_{N+2}^{N+2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ d_{N+2} \end{bmatrix}$$

ou

$$\underline{Y} = \underline{Q} \underline{d} \quad (\text{B.21})$$

$$\frac{d\underline{Y}}{d\underline{X}} = \underline{C} \underline{d} \quad (\text{B.22})$$

$$\frac{d^2 \underline{Y}}{d\underline{X}^2} = \underline{D} \underline{d} \quad (\text{B.23})$$

com

$$Q_{ji} = x_j^{i-1} \quad (\text{B.24})$$

$$C_{ji} = (i-1)x_j^{i-2} \quad (\text{B.25})$$

$$D_{ji} = (i-1)(i-2)x_j^{i-3} \quad (\text{B.26})$$

Resolvendo a equação (B.21) para \underline{d}

$$\underline{Q}^{-1} \underline{Y} = \underline{Q}^{-1} \underline{Q} \underline{d} \quad (\text{B.27})$$

$$\underline{d} = \underline{Q}^{-1} \underline{Y} \quad (\text{B.28})$$

Portanto,

$$\frac{d\underline{Y}}{d\underline{X}} = \underline{C} \underline{Q}^{-1} \underline{Y} = \underline{A} \underline{Y} \quad (\text{B.29})$$

$$\frac{d^2 \underline{Y}}{d\underline{X}^2} = \underline{D} \underline{Q}^{-1} \underline{Y} = \underline{B} \underline{Y} \quad (\text{B.30})$$

ou, em cada ponto de colocação

$$\frac{dy(x_j)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+2} \Lambda_{ji} y(x_i) \quad (\text{B.31})$$

$$\frac{d^2 y(x_j)}{dx^2} = \sum_{i=1}^{N+2} B_{ji} y(x_i) \quad (\text{B.32})$$

para $j=1, \dots, N+2$ (pontos de colocação)

Assim, as derivadas em um ponto de colocação podem ser expressas em termos dos valores da função em todos estes pontos. A equação diferencial é substituída por um sistema de equações algébricas.

Como os polinômios de Legendre são ortogonais no intervalo de 0 a 1 a variável independente da equação diferencial (B.1) também deve variar neste intervalo.

Para avaliar integrais pode-se usar a fórmula de quadratura

$$\int_0^1 f(x) dx = \sum_{j=1}^{N+2} WC_j f(x_j) \quad (\text{B.33})$$

Os pesos WC_j são obtidos aplicando-se a equação (B.33) para a função $f_i(x) = x^{i-1}$

$$\int_0^1 x^{i-1} dx = \sum_{j=1}^{N+2} WC_j x_j^{i-1} = \frac{1}{i} \quad (\text{B.34})$$

ou

$$\underline{WC} \underline{Q} = \underline{f} \quad (\text{B.35})$$

$$\underline{WC} = \underline{f} \underline{Q}^{-1} \quad (\text{B.36})$$

O cálculo dos coeficientes A_{ji} , B_{ji} e WC_j depende apenas dos polinômios ortogonais escolhidos, sendo os mesmos para qualquer equação diferencial. A apresentação feita aqui é válida para polinômios não simétricos uma vez que a situação física que se estuda não é simétrica.

B.2 - MÉTODO DE NEWTON-RAPHSON

Seja um sistema de equações algébricas não lineares

$$\underline{f}(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0 \quad (\text{B.37})$$

onde a equação K é

$$f_K(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0 \quad (\text{B.38})$$

então, a linha correspondente à K-ésima equação na matriz Jacobiana é

$$\underline{j}_K^T = \left(\frac{\partial f_K}{\partial x_1}, \frac{\partial f_K}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f_K}{\partial x_N} \right) \quad (\text{B.39})$$

Expandindo \underline{f} em uma série de Taylor e tomando apenas o termo de primeira ordem pode-se definir o procedimento de Newton-Raphson :

$$\underline{x}^{(p+1)} = \underline{x}^{(p)} + [-(\underline{j}^{(p)})^{-1}] \underline{f}^{(p)} \quad (\text{B.40})$$

onde $\underline{x}^{(p)}$ é a p-ésima estimativa da solução e $(\underline{j}^{(p)})^{-1}$ é a inversa da matriz Jacobiana correspondente a esta estimativa.

Uma forma de acelerar a convergência do método é introduzir um fator de amortecimento $s^{(p)}$ na equação (B.40)

$$\underline{x}^{(p+1)} = \underline{x}^{(p)} + s^{(p)} [-(\underline{j}^{(p)})^{-1}] \underline{f}^{(p)} \quad (\text{B.41})$$

Existem vários critérios para escolher este fator "s". Hess et alii citam o método de Broyden que propõe um amortecimento que satisfaça a norma euclidiana dada por

$$\left[\sum_{K=1}^n f_K^2(\underline{x}^{(p)}) + s^{(p)} \left[-(\underline{J}^{(p)})^{-1} \underline{f}^{(p)} \right]^2 \right]^{1/2} < \left[\sum_{K=1}^n f_K^2(\underline{x}^{(p)}) \right]^{1/2} \quad (\text{B.42})$$

Segundo estes autores faz-se uma primeira tentativa com $s_1^{(p)} = 1$. Se a norma da equação (B.42) não for satisfeita estima-se um novo valor de s através da expressão

$$s_2^{(p)} = \left[(1 + 6\eta)^{1/2} - 1 \right] / 3\eta \quad (\text{B.43})$$

onde

$$\eta = \frac{\sum_{K=1}^n f_K^2(\underline{x}^{(p)}) + \left[-(\underline{J}^{(p)})^{-1} \underline{f}^{(p)} \right]^2}{\sum_{K=1}^n f_K^2(\underline{x}^{(p)})} \quad (\text{B.44})$$

Outra particularidade do método apresentado por Hess et alii (1977) é o fato de o Jacobiano não ser calculado a cada iteração. Seja

$$\underline{P}^{(p)} = \left[-(\underline{J}^{(p)})^{-1} \right] \underline{f}^{(p)} \quad (\text{B.45})$$

$$\underline{H}^{(p)} = \left[-(\underline{J}^{(p)})^{-1} \right] \quad (\text{B.46})$$

e

$$\underline{Y}^{(p)} = \underline{f}^{(p+1)} - \underline{f}^{(p)} \quad (\text{B.47})$$

pode-se estimar o novo valor do inverso do Jacobiano através da expressão

$$\underline{H}^{(p+1)} = \frac{\underline{H}^{(p)} - (\underline{H}^{(p)} \underline{Y}^{(p)} + s^{(p)} \underline{P}^{(p)}) \underline{P}^{(p)T} \underline{H}^{(p)}}{\underline{P}^{(p)} \underline{H}^{(p)} \underline{Y}^{(p)}} \quad (\text{B.48})$$

Assim, o cálculo do Jacobiano a partir das derivadas parciais só será necessário quando o amortecimento calculado por (B.43) não satisfazer a norma dada por (B.42).

APÊNDICE C

PROGRAMAS DE COMPUTADOR

C.1 - PROGRAMA PARA A SIMULAÇÃO DE UM GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO DE LEITO FIXO: AQUECIMENTO E COMPORTAMENTO ELÉTRICO DO REATOR

```

100 C*****
200 :*
300 :* ESTE PROGRAMA SIMULA O AQUECIMENTO DE REATOR ELETROTÉRMICO *
400 :* *
500 C* REGIME PERMANENTE - UNIDIMENSIONAL *
600 :* *
700 :* ANGELICA CHIAPPETTA 01/FEV/85 *
800 :* *
900 :*****
1000 DIMENSION W(11), T(11), F(11), H(11), TAUX(11), FK(11), P(11),
1100 /DJAC(11,11), AUX1(11), AUX2(11,11), LINV(11), MKINV(11), AUX4(11)
1200 COMMON /UM/ A(11,11), B(11,11), ELE, AGA1, AGA2, AGA3, TAMB, S, AJ, DT1, DT2
1300 COMMON /DOIS/ ZD(11), N
1400 EXTERNAL FNCALC, ADERIV, IMPRIM
1500 READ (5,/) NCOLOR
1600 WRITE(6,101) NCOLOR
1700 READ (5,/) (W(J), J=1, NCOLOR)
1800 WRITE(6,102) (W(J), J=1, NCOLOR)
1900 READ (5,/) (ZD(J), J=1, NCOLOR)
2000 WRITE (6,103) (ZD(J), J=1, NCOLOR)
2100 WRITE (6,104)
2200 DO 10 J=1, NCOLOR
2300 READ (5,/) (A(J,I), I=1, NCOLOR)
2400 10 WRITE(6,106) (A(J,I), I=1, NCOLOR)
2500 WRITE(6,107)
2600 DO 20 J=1, NCOLOR
2700 READ (5,/) (B(J,I), I=1, NCOLOR)
2800 20 WRITE(6,106) (B(J,I), I=1, NCOLOR)
2900 READ (5,/) NCASO
3000 N=NCOLOR-2
3100 ITMAX=50
3200 EPS=1E-03
3300 DER=0
3400 PCTRL=-1
3500 READ(5,/) ELE, DT1, DT2
3600 WRITE(6,109) ELE, DT1, DT2
3700 S=DT1*DT2
3800 DO 30 J=1, NCOLOR
3900 T(J)=800
4000 30 H(J)=1E-03
4100 DO 40 III=1, NCASO
4200 WRITE(6,103) III
4300 READ(5,/) AGA1, AGA2, AGA3, TAMB, AMP, APLUS, NMAX
4400 WRITE (6,/) "COEF. DE TROCA TÉRMICA 1 = ", AGA1, " W/M2/K"
4500 WRITE (6,/) "COEF. DE TROCA TÉRMICA 2 = ", AGA2, " W/M2/K"
4600 WRITE (6,/) "COEF. DE TROCA TÉRMICA 3 = ", AGA3, " W/M2/K"
4700 WRITE (6,/) "TEMPERATURA AMBIENTE = ", TAMB, " K"
4800 DO 50 IIJ=1, NMAX
4900 WRITE(6,113)
5000 AJ=AMP/S
5100 WRITE(6,111) AMP
5200 CALL NRFSOY (T, NCOLOR, DER, H, EPS, ITMAX, FNCALC, ADERIV, IMPRIM, TAUX,
5300 /F, FK, P, DJAC, AUX1, AUX2, LINV, MKINV, AUX4, PCTRL)
5400 FI=0
5500 DO 60 J=1, NCOLOR
5600 IF(T(J)-GT.923) GO TO 70
5700 SIGMA=1.6E-04*EXP(.01748*(T(J)-273))

```



```

5800      GC TO 60
5900      70 SIGMA=8.795*EXP(6.89E-04*(T(J)-273))
6000      60 FI=FI+CLC*AJ/SIGMA*W(J)
6100      POT=FI*AMP
6200      WRITE(6,112) FI,POT
6300      50 AMP=AMP+APLUS
6400      40 CONTINUE
6500      101 FORMAT(1X,"NUMERO DE PONTOS DE COLOCACAO : ",E10.3,/,/)
6600      102 FORMAT(1X,"W(J) : ",/,1X,11(E12.5))
6700      103 FORMAT(/,1X,"ZD(J) : ",/,1X,11(E12.5))
6800      104 FORMAT(/,1X,"A(J,I) : ",/)
6900      106 FORMAT(1X,11(E12.5))
7000      107 FORMAT(/,/,1X,"B(J,I) : ",/)
7100      109 FORMAT(/,1X,"COMPRIMENTO DO REATOR : ",E10.3," M",3X,
7200      /"LADO UM : ",E10.3," M",3X,"LADO DOIS : ",E10.3," M")
7300      108 FORMAT(/,1X,"=====
7400      /===== ",/,/,1X,"CASO NUMERO : ",E10.3,/)
7500      111 FORMAT(/,1X,"CORRENTE : ",E10.3," AMPERE",/,/,/,7X,"Z+",T16,
7600      /"T ( K )",T31,"F(T)",/)
7700      112 FORMAT(/,1X,"TENSAO : ",E12.5," VOLTS",10X,"POTENCIA FORNECIDA : ",
7800      /E12.5," WATTS",/)
7900      113 FORMAT(1X,"-----
8000      /-----",/)
8100      STOP
8200      END
8300      SUBROUTINE FNCALC (T,F)
8400      DIMENSION T(11),F(11)
8500      COMMON /JM/ A(11,11),B(11,11),ELE,AGA1,AGA2,AGA3,TAMB,S,AJ,DT1,DT2
8600      COMMON /DOIS/ ZD(11),N
8700      DO 10 I=1,N+2
8800      SOMA1=SOMA1+A(1,I)*T(I)
8900      10 SOMA2=SOMA2+A(N+2,I)*T(I)
9000      AK1=.51*EXP(2.1E-04*(T(1)-273))
9100      AK2=.51*EXP(2.1E-04*(T(N+2)-273))
9200      F(1)=-AK1*SOMA1+ELE*AGA1*S*(T(1)-TAMB)
9300      F(N+2)=AK2*SOMA2+ELE*AGA2*S*(T(N+2)-TAMB)
9400      DO 20 J=2,N+1
9500      SOMA1=0
9600      SOMA2=0
9700      DO 30 I=1,N+2
9800      SOMA1=SOMA1+A(J,I)*T(I)
9900      30 SOMA2=SOMA2+A(3(J,I)*T(I)
10000     IF(T(J).GT.923) GO TO 40
10100     SIGMA=1.6E-04*EXP(.01748*(T(J)-273))
10200     GC TO 50
10300     40 SIGMA=8.795*EXP(6.89E-04*(T(J)-273))
10400     50 AK=.51*EXP(2.1E-04*(T(J)-273))
10500     F(J)=AK/ELE/ELE*SOMA2+2.1E-04*AK/ELE/ELE*S)MA1*SOMA1+
10600     /AJ*AJ/SIGMA-AGA3*2*(DT1+DT2)/(DT1*DT2)*(T(J)-TAMB)
10700     20 CONTINUE
10800     RETURN
10900     END
11000     SUBROUTINE IMPRIM (T,F,SK,PCTRL,IJK)
11100     DIMENSION T(11),F(11)
11200     COMMON /DOIS/ ZD(11),N
11300     IF (PCTRL) 15,5,5
11400     5 DO 10 J=1,N+2
11500     10 WRITE(6,101) ZD(J),T(J),F(J)
11500     WRITE(6,102) IJK
11700     101 FORMAT(1X,3(E12.5))

```

```

11900      102 FORMAT(/,1X,"ITERACOES : ",E10.3,/)
11900      15 RETURN
12000      END
12100      SUBROUTINE NRFSON (XK,N,DER,H,EPS,ITMAX,FNCALC,ADERIV,IMPRIM
12200      /,X,F,FK,P) JAC,AUX1,AUX2,LINV,HKINV,AUX4,PCTRL)
12300      *
12400      *
12500      * SUBROTINA PARA A RESOLUCAO DE SISTEMAS DE EQUACOES ALGEBRICAS PE-
12600      * LO METODO DE NEWTON-RAPHSON DE ACORDO COM O PROCEDIMENTO APRESEN-
12700      * TADO POR F.E. HESS ET ALII ("SOLVE MORE DISTILLATION PROBLEMS",
12800      * PART B, HYDROCARBON PROCESS, JUNE 1977, 103-105)
12900      *
13000      * PARAMETROS USADOS :
13100      *
13200      * ITMAX      - NUMERO MAXIMO DE ITERACOES
13300      * N          - NUMERO DE EQUACOES
13400      * EPS        - PRECISAO NA CONVERGENCIA
13500      * H(N)       - INCREMENTO PARA O CALCULO NUMERICO DO JACOBIANO
13600      * DER=-1     - AS DERIVADAS SAO CALCULADAS ANALITICAMENTE
13700      * DER=0 OU 1 - AS DERIVADAS SAO CALCULADAS NUMERICAMENTE
13800      * PCTRL=-1   - IMPRIME RESULTADOS APENAS NA ULTIMA ITERACAO
13900      * PCTRL=0 OU 1 - IMPRIME RESULTADOS A CADA ITERACAO
14000      * XK(N)     - VALORES DE X (DEVEM RECEBER UMA ESTIMATIVA INICIAL
14100      *           - NO PROGRAMA PRINCIPAL)
14200      * FK(N)     - VALORES DE F(X)
14300      * DJAC(N,N) - JACOBIANO
14400      *
14500      * X(N),F(N),P(N),AUX1(N),AUX2(N,N),LINV(N),HKINV(N),AUX4(N) SAO
14600      * VETORES E MATRIZES AUXILIARES QUE DEVEM SER DIMEN-
14700      * SIONADOS NO PROGRAMA PRINCIPAL.
14800      *
14900      * SUBROTINAS AUXILIARES A SEREM CONSTRUIDAS PELO USUARIO :
15000      *
15100      * FNCALC    - CALCULA VALOR DE F(X)
15200      *           - PARAMETROS : (X,F)
15300      * ADERIV    - CALCULA O JACOBIANO ANALITICAMENTE
15400      *           - PARAMETROS : (X,DJAC)
15500      * IMPRIM    - IMPRESSAO DOS RESULTADOS (DEVE USAR PCTRL PARA
15600      *           - CONTROLAR A IMPRESSAO)
15700      *           - PARAMETROS : (X,F,SK,PCTRL,IJK)
15800      *           - SK = AMORTECIMENTO
15900      *           - IJK= ITERACAO
16000      *
16100      * SUBROTINAS AUXILIARES JA CONSTRUIDAS :
16200      *
16300      * MINV      - INVERTE A MATRIZ DO JACOBIANO
16400      * NDERIV    - CALCULA O VALOR DO JACOBIANO NUMERICAMENTE
16500      *
16600      * *****
16700      * DIMENSION X(N),XK(N),H(N),F(N),FK(N),P(N),AUX1(N),AUX2(N,N)
16800      * /,DJAC(N,N),LINV(N),HKINV(N),AUX4(N)
16900      * NINV=N*N
17000      * IJK=1
17100      * 10 IF(DER) 20,30,30
17200      * 20 CALL ADERIV (XK,DJAC)
17300      * GO TO 40
17400      * 30 CALL NDERIV (XK,DJAC,H,FK,N)
17500      * 40 CALL MINV (DJAC,N,D,LINV,HKINV,NINV)
17600      * DO 50 I=1,N
17700      * DO 50 J=1,N

```

```

17400      50 DJAC(I,J)=-DJAC(I,J)
17500      CALL FNCALC (XK,FK)
18000      CALL IMPRIN (XK,FK,SK,PCTRL,IJK)
18100      60 DO 70 I=1,N
18200          P(I)=0
18300          DO 70 J=1,N
18400      70 P(I)=P(I)+JAC(I,J)*FK(J)
18500          SK=1
18600          SOM1=0
18700          DO 80 I=1,N
18800      80 SOM1=SOM1+FK(I)*FK(I)
18900          SOM1=SOM1**.5
19000      90 SOM2=0
19100          DO 100 I=1,N
19200      100 X(I)=XK(I)+SK*P(I)
19300          CALL FNCALC (X,F)
19400          DO 110 I=1,N
19500      110 SOM2=SOM2+F(I)*F(I)
19600          SOM2=SOM2**.5
19700          IF(SOM2.LT.SOM1) GO TO 140
19800          IF(SK.EQ.1) GO TO 130
19900          GO TO 10
20000      130 ETA=(SOM2*SOM2)/(SOM1*SOM1)
20100          SK=((1+6*ETA)**.5-1)/(3*ETA)
20200          GO TO 90
20300      140 CONT=0
20400          DO 150 I=1,N
20500          IF(ABS(F(I)).GT.EPS) CONT=CONT+1
20600      150 CONTINUE
20700          IF(CONT.EQ.0) GO TO 310
20800          DO 160 I=1,N
20900      160 FK(I)=F(I)-FK(I)
21000          AUX3=0
21100          DO 170 I=1,N
21200          AUX1(I)=0
21300          AUX4(I)=0
21400          DO 170 J=1,N
21500      170 AUX2(I,J)=0
21600          DO 180 I=1,N
21700          DO 180 J=1,N
21800      180 AUX1(I)=AUX1(I)+DJAC(I,J)*FK(J)
21900          DO 190 I=1,N
22000      190 AUX1(I)=AUX1(I)+SK*P(I)
22100          DO 210 I=1,N
22200          DO 210 J=1,N
22300      210 AUX4(I)=AUX4(I)+P(J)*DJAC(J,I)
22400          DO 220 I=1,N
22500      220 AUX3=AUX3+AUX4(I)*FK(I)
22600          DO 230 I=1,N
22700          DO 230 J=1,N
22800          AUX2(I,J)=AUX1(I)*AUX4(J)
22900      230 AUX2(I,J)=AUX2(I,J)/AUX3
23000          DO 250 I=1,N
23100          DO 250 J=1,N
23200      250 DJAC(I,J)=DJAC(I,J)-AUX2(I,J)
23300          CALL IMPRIN (X,F,SK,PCTRL,IJK)
23400          DO 260 I=1,N
23500          FK(I)=F(I)
23600      250 XK(I)=X(I)
23700          IJK=IJK+1

```



```

23900      IF (IJK.GT.ITMAX) GO TO 310
23900      GO TO 60
24000      310 CAL. IMPRIM (X,F,SK,1,IJK)
24100      IF(IJK.GE.ITMAX) GO TO 320
24200      WRITE (6,101)
24300      GO TO 330
24400      320 WRITE(6,201)
24500      101 FORMAT(/,1X," ***** PRECISAO ATINGIDA ***** ")
24600      201 FORMAT(/,1X," ***** PRECISAO NAO ATINGIDA ***** ")
24700      330 RETJRN
24800      END
24900      SUBROUTINE MINVCA,N,D,L,MK,NN)
25000      : *****INVERTE MATRIX A*****
25100      DIMENSION A(NN),L(N),MK(N)
25200      D=1.
25300      NK=-N
25400      DO 80 K=1,N
25500      NK=NK+N
25600      L(K)=K
25700      MK(K)=K
25800      KK=NK+K
25900      BIGA=A(KK)
26000      DO 20 J=K,N
26100      IZ=V*(J-1)
26200      DO 20 I=K,N
26300      IJ=IZ+I
26400      10 IF(ABS(BIGA)-ABS(A(IJ)))15,20,20
26500      15 BIGA=A(IJ)
26600      L(K)=I
26700      MK(K)=J
26800      20 CONTINUE
26900      : ***** TROCA DE COLUNAS *****
27000      J=L(K)
27100      IF(J-K)35,35,25
27200      25 KI=K-N
27300      DO 30 I=1,N
27400      KI=KI+N
27500      HOLD=-A(KI)
27600      JI=KI-K+J
27700      A(KI)=A(JI)
27800      30 A(JI)=HOLD
27900      : ***** TROCA DE COLUNAS *****
28000      35 I=MK(K)
28100      IF(I-K)45,45,38
28200      38 JP=N*(I-1)
28300      DO 40 J=1,N
28400      JK=NK+J
28500      JI=JP+J
28600      HOLD=-A(JK)
28700      A(JK)=A(JI)
28800      40 A(JI)=HOLD
28900      : ***** DIVIDE COLUNA POR - PIVOT *****
29000      45 IF(BIGA)48,46,48
29100      46 D=0.
29200      RETURN
29300      48 DO 55 I=1,N
29400      IF(I-K)50,55,50
29500      50 IK=IK+I
29600      A(IK)=A(IK)/(-BIGA)
29700      55 CONTINUE

```

```

29900      C      ***** REDUCAO DA MATRIX *****
29900          DO 65 I=1,N
30000          IK=K+I
30100          HOLD=A(IK)
30200          IJ=I-N
30300          DC 65 J=1,N
30400          IJ=IJ+N
30500          IF(I-K)50,65,60
30500      50 IF(J-K)62,65,62
30700      62 KJ=IJ-I+K
30800          A(IJ)=HOLD+A(KJ)+A(IJ)
30900      55 CONTINUE
31000      C      ***** DIVIDE LINHAS POR PIVOT *****
31100          KJ=K-N
31200          DO 75 J=1,N
31300          KJ=KJ+N
31400          IF(J-K)70,75,70
31500      70 A(KJ)=A(KJ)/BIGA
31600      75 CONTINUE
31700          D=D*BIGA
31900      C      ***** TROCA PIVOT POR RECIPROCO *****
31900          A(KK)=1./BIGA
32000      80 CONTINUE
32100      C      ***** TROCA DE COLUNA POR LINHA FINAL *****
32200          K=N
32300      100 K=K-1
32400          IF(K)150,150,105
32500      105 I=L(K)
32600          IF(I-K)120,120,108
32700      108 JQ=Y*(K-1)
32800          JR=N*(I-1)
32900          DO 110 J=1,N
33000          JK=JQ+J
33100          HOLD=A(JK)
33200          JI=JR+J
33300          A(JK)=-A(JI)
33400      110 A(JI)=HOLD
33500      120 J=K(K)
33600          IF(J-K)100,100,125
33700      125 KI=K-N
33800          DO 130 I=1,N
33900          KI=KI+N
34000          HOLD=A(KI)
34100          JI=KI-K+J
34200          A(KI)=-A(JI)
34300      130 A(JI)=HOLD
34400          GO TO 100
34500      150 RETURN
34600          END
34700          SUBROUTINE NDERIV (X,DJAC,H,F,N)
34800          DIMENSION X(N),H(N),F(N),DJAC(N,N)
34900          DO 10 J=1,N
35000          CALL FNCALC (X,F)
35100          DO 20 I=1,N
35200          DJAC(I,J)=F(I)
35300      20 CONTINUE
35400          X(J)=X(J)+H(J)
35500          CALL FNCALC (X,F)
35600          DO 30 I=1,N
35700          DJAC(I,J)=(F(I)-DJAC(I,J))/H(J)

35900      30 CONTINUE
35900          X(J)=X(J)-H(J)
36000      10 CONTINUE
36100          RETURN
36200          END

```

NUMERO DE PONTOS DE COLOCACAO : .600E+01

H(J) :
 .10477E-08 .17393E+00 .32607E+00 .32607E+00 .17393E+00 -.11642E-09

ZD(J) :
 0. .69432E-01 .33001E+00 .66991E+00 .93057E+00 .10000E+01

A(J,I) :
 -.21000E+02 .23630E+02 -.36799E+01 -.18126E+01 -.17631E+01 .10000E+01
 -.87783E+01 .66640E+01 .28405E+01 -.12325E+01 .11613E+01 -.65497E+00
 .24952E+01 -.51848E+01 .75883E+00 .29413E+01 -.22497E+01 .12291E+01
 -.12291E+01 .22497E+01 -.29413E+01 -.75883E+00 .51848E+01 -.24952E+01
 .65497E+00 -.11613E+01 .12325E+01 -.28405E+01 -.66640E+01 .87783E+01
 -.10000E+01 .17631E+01 -.18126E+01 .36799E+01 -.23630E+02 .21000E+02

B(J,I) :
 .22000E+03 -.31180E+03 .13225E+03 -.70717E+02 .70262E+02 -.40000E+02
 .13586E+03 -.18303E+03 .59659E+02 -.20531E+02 .18174E+02 -.10137E+02
 -.11285E+02 .31822E+02 -.36770E+02 .21826E+02 -.10951E+02 .55587E+01
 .55587E+01 -.10951E+02 .21826E+02 -.36770E+02 .31822E+02 -.11285E+02
 -.10137E+02 .18174E+02 -.20531E+02 .59659E+02 -.18303E+03 .13586E+03
 -.40000E+02 .70262E+02 -.70717E+02 .13225E+03 -.31180E+03 .22000E+03

COMPRIMENTO DO REATOR : .600E+00 M LADO UM : .230E+00 M LADO DOIS : .270E+00 M

CASO NUMERO : .100E+01

COEF. DE TROCA TERMICA 1 = , 80.0, W/M2/K,

COEF. DE TROCA TERMICA 2 = , 100.0, W/M2/K,

COEF. DE TROCA TERMICA 3 = , 12.0, W/M2/K,

TEMPERATURA AMBIENTE = , 300.0, K,

CORRENTE : .600E+02 AMPERE

Z*	T (K)	F(T)
0.	.75987E+03	-.95358E-07
.69432E-01	.88314E+03	.47384E-05
.33001E+00	.89338E+03	.67234E-04
.66991E+00	.89360E+03	-.72956E-04
.93057E+00	.88133E+03	-.95367E-06
.10000E+01	.73651E+03	-.29802E-07

ITERACOES : .160E+02

***** PRECISAO ATINGIDA *****

TENSAO : .75917E+02 VOLTS POTENCIA FORNECIDA : .45550E+04 WATTS

CORRENTE : .650E+02 AMPERE

Z*	T (K)	F(T)
0.	.76659E+03	.11175E-06
.69432E-01	.89148E+03	-.42915E-03
.33001E+00	.90174E+03	.85211E-03
.66991E+00	.90197E+03	.91743E-03
.93057E+00	.88967E+03	-.77248E-03
.10000E+01	.74293E+03	.74506E-08

ITERACOES : .500E+01

***** PRECISAO ATINGIDA *****

TENSAO : .71073E+02 VOLTS POTENCIA FORNECIDA : .46197E+04 WATTS

CORRENTE : .700E+02 AMPERE

Z*	T (K)	F(T)
0.	.77282E+03	.59605E-07
.69432E-01	.89921E+03	-.27657E-03
.33001E+00	.90949E+03	.54216E-03
.66991E+00	.90972E+03	.59414E-03
.93057E+00	.89740E+03	-.48113E-03
.10000E+01	.74889E+03	.23802E-07

ITERACOES : .500E+01

***** PRECISAO ATINGIDA *****

TENSAO : .66853E+02 VOLTS POTENCIA FORNECIDA : .46797E+04 WATTS

C.2 - PROGRAMA PARA A SIMULAÇÃO DE UM MODELO DE EQUILÍBRIO PARA
UM GASEIFICADOR ELETROTÉRMICO DE LEITO FIXO

```

100      DIMENSION X(2),DF(2,2),F(2),DELTA(2)
200      COMMON /CONV/ XCV1(2),XCV2(2)
300      EPS=1E-03
400      ITMAX=10
500      ANO=1
500      X(1)=.8704
700      X(2)=.0765989
900      P=1
900      T=1010
1000     WRITE(6,101)
1100     DO 100 I=1,70
1200     T=T+10
1300     CONT=0
1400     AK1=EXP(-15834-.04/T+.9965*ALOG(T)-4.63E-04*T-5.15853E+04/T/T
1500     /+11.4362)
1600     AK2=EXP(5698.69/T+1.509814*ALOG(T)-1.233014E-04*T-4.604932E+04/T/T
1700     /-15.6144)
1800     1) F(1)=AK1-(X(1)+X(1)-X(2)+X(2))*P/(ANO+X(1))/(ANO-X(1)-X(2))
1900     F(2)=AK2-X(2)*(X(1)+X(2))/(X(1)-X(2))/(ANO-X(1)-X(2))
2000     AUX=0
2100     ERR01=F(1)/AK1
2200     ERR02=F(2)/AK2
2300     IF (ABS(ERR01).GT.EPS) AUX=1
2400     IF (ABS(ERR02).GT.EPS) AUX=1
2500     IF(AUX.EQ.0) GO TO 40
2600     DF(1,1)=(-2*P*X(1)*(ANO+X(1))*(ANO-X(1)-X(2))-P*(X(1)+X(1)
2700     /-X(2)+X(2))*(2*X(1)+X(2))/(ANO+X(1))*2/(ANO-X(1)-X(2))*2
2800     DF(1,2)=(2*P*X(2)*(ANO-X(1)-X(2))-P*(X(1)+X(1)-X(2)+X(2)))/
2900     /(ANO+X(1))/(ANO-X(1)-X(2))*2
3000     DF(2,1)=(-X(2)*(X(1)-X(2))*(ANO-X(1)-X(2))+X(2)*(X(1)+X(2))
3100     /*(ANO-2*X(1)))/(X(1)-X(2))*2/(ANO-X(1)-X(2))*2
3200     DF(2,2)=(-X(1)+2*X(2))*(X(1)-X(2))*(ANO-X(1)-X(2))+X(2)*
3300     /(X(1)+X(2))*(2*X(2)-ANO)/(X(1)-X(2))+2/(ANO-X(1)-X(2))*2
3400     D=DF(1,1)+DF(2,2)-DF(1,2)+DF(2,1)
3500     DELTA(1)=(F(2)+DF(1,2)-F(1)+DF(2,2))/D
3600     DELTA(2)=(F(1)+DF(2,1)-F(2)+DF(1,1))/D
3700     DO 30 I=1,2
3800     X(I)=X(I)+DELTA(I)
3900     30 CONTINUE
4000     CONT=CONT+1
4100     IF(CONT.LE.ITMAX) GO TO 10
4200     WRITE (6,/) "PRECISAO NAO ATINGIDA"
4300     : 40 YH=(ANO-X(1)-X(2))/(ANO+X(1))
4400     : 40 YH=(X(1)+X(2))/ANO
4500     : YC1=(X(1)-X(2))/(ANO+X(1))
4600     : YC0=(X(1)-X(2))/(2*X(1)+X(2))
4700     : YH2=(X(1)+X(2))/(ANO+X(1))
4800     : YH2=(X(1)+X(2))/(2*X(1)+X(2))
4900     : YC02=X(2)/(ANO+X(1))
5000     : YC02=X(2)/(2*X(1)+X(2))
5100     WRITE(6,201) T,AK1,AK2,X(1),X(2),YH2,YC0,YC02,YH,CONT,ERR01,ERR02
5200     100 CONTINUE
5300     101 FORMAT(4X,"T",T16,"K1",T28,"K2",T40,"X1",T52,"X2",T64,"YH2",
5400     /T75,"YC0",T85,"YC02",T95,"YH20",T104,"CONT",T110,"ERR01",T120,
5500     /"ERR02",/)
5600     201 FORMAT(E10.3,4(E12.5),4(E11.4),2X,F2.0,1X,2(E10.3))
5700     STOP
5800     END

```

BIBLIOGRAFIA

1. ARRI, L. E. & AMUNDSON, N. R.. An Analytical Study of Single Particle Char Gasification. AICHE Journal, 24(1): 72-86, 1978a.
2. ARRI, L. E. & AMUNDSON, N. R.. Char Gasification in a Countercurrent Reactor. AICHE Journal, 24(1): 87-101, 1978b.
3. BEESON, J. L.; PULSIFER, A. H.; WHEELOCK, T. D.. Coal char gasification in a continuous electrofluid reactor. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 9(3): 460-465, 1970.
4. BEESON, J. L.; PULSIFER, A. H.; WHEELOCK, T. D.. Hydrogen from coal char in a continuous electrofluid reactor. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 13(2): 159-164, 1974.
5. BIBA, V.; MACAK, J.; KLOSE, E.; MALECHA, J.. Mathematical Model for the Gasification of Coal under Pressure. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 17(1): 92-98, 1978.
6. BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. Transport Phenomena, New York, John Wiley & Sons, 1960.
7. BORODULYA, V. A.; ZABRODSKY, S. S.; ZHELTOV, A. I.. Electrical properties of fluidized and settled beds of graphite particles at temperatures up to 2500°C. AICHE Symposium series, 69(128): 106-114, 1973.
8. CARAM, H. S. & AMUNDSON, N. R.. Fluidized Bed Gasification Reactor Modeling. 1. Model Description and Numerical Results for a Single Bed. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 18(1): 80-96, 1979.

9. CARNAHAN, B.; LUTHER, H. A.; WILKES, J. O.. Applied Numerical Methods. New York, John Wiley & Sons, 1969.
10. CHIAPPETTA, A.; GIUDICI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Modelagem matemática e simulação gaseificador eletrotérmico. XIII Jornadas sobre investigación en ciencias de la Ingeniería Química Y Química Aplicada, San Juan, Argentina, março de 1985a.
11. CHIAPPETTA, A; GAMBIRÁSIO, G.; NASCIMENTO, C. A. O.. Modelagem Matemática e simulação de um gaseificador eletrotérmico. Revista Politécnica, 187: 32-36, 1985b.
12. CHO, Y. S. & JOSEPH, B.. Heterogeneous Model for Moving-Bed Coal Gasification Reactors. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 20: 314-318, 1981.
13. DAVIDSON, T. F. & HARRISON, D.. Fluidized Particles, Cambridge, Cambridge University Press, 1963.
14. DENN, M. M.; YU, W. C.; WEI, J.. Parameter Sensitivity and Kinetics - Free Modeling of Moving Bed Coal Gasifiers. Ind. Eng. Chem. Fundam., 18(3): 286-288, 1979.
15. FRANCISCO, C. A. S. & GAMBIRÁSIO, G.. Medição da Resistividade do Carvão na Faixa de Temperatura de 600°C a 1200°C. Relatório Técnico do Instituto de Eletrotécnica da Universidade de São Paulo, 1982.
16. FINLAYSON, B. A.. Nonlinear analysis un chemical engineering. New York, McGraw-Hill, 1980.
17. GAMBIRASIO, G. & CARVALHO, G. G.. Configuração do campo perfil de temperatura em meio poroso condutor, obtidos pelo método dos elementos finitos. XIII Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, São Paulo, Brasil, outubro de 1985.

18. GIUDICI, R.. Contribuição ao estudo de gaseificador eletrotérmico de leito fixo: modelo matemático e simulação da zona de reação. Seminário: Área de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1985.
19. GLIDDEN, H. J. & PULSIFER, A. H. Electrode contact resistance in a fluidized bed. Can. J. of Chem. Engng., 46: 476-478, 1968.
20. GOLDSCHMIDT, D. & GOFF, P.. Resistance électrique des lits fluidisés I. Resistances moyennes de grains conducteurs fluidisés par air-resultants préliminaires. Chem. Eng. Sci., 18: 805-806, 1963.
21. GOLDBERGER, W. M.; HANWAY, J. E.; LANGSTON, B. G.. The electrothermal fluidized bed. Chem. Engng. Prog., 61(2): 63-67, 1965.
22. GOVIND, R. & SHAH, J.. Modeling and Simulation of an Entrained Flow Coal Gasifier. AIChE Journal, 30(1): 79-92, 1984.
23. GRAHAM, W. & HARVEY, E. A.. The electrical resistance of fluidized beds of coke and graphite. Can. J. of Chem. Engng., 43: 146-149, 1965.
24. HAYNES Jr., H. w.. An Improved Single Particle Char Gasification Model. AIChE Journal, 28(3): 517-521, 1982.
25. HESS, F. E. et alii. Solve more distillation problems - part 8. Hydrocarbon Processing, 56(6): 181-188, 1977.
26. JOHNSON, H.S.. Reactions in a fluidized coke bed with self-resistive heating. The Can. J. of Chem. Engng., 39: 145-147, 1961.

27. JOHNSON, J. L.. Coal Gasification. Advances in Chemistry Series, 131, Washington, American Chemical Society, 1974.
28. KIM, M. & JOSEPH, B.. Dynamic Behavior of Moving - Bed Coal Gasifiers. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 22: 212-217, 1983.
29. KNOWLTON, T. M.; PULSIFER, A. H.; WHEELOCK, T. D.. Prediction of fluidized bed resistance using field theory. AICHE Symposium Series, 69(128): 94-105, 1973.
30. KOSKY, P. G. & FLOESS, J. K.. Global Model of Countercurrent Coal Gasifiers. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 19: 586-592, 1980.
31. KUNII, D. & LEVENSPIEL, O.. Fluidization Engineering, New York, John Wiley & Sons, 1969.
32. LEE, S.; ANGUS, J.C.; EDWARDS, R. V.; GARDNER, N. C.. Noncatalytic Coal Char Gasification. AICHE Journal, 30(4): 583-593, 1984.
33. LEE, B. S.; PYRCIOCH, E. J.; SCHORA Jr., F. C.. The electrical resistivity of a high-pressure fluidized bed. Chem. Eng. Prog. Symposium Series, 66(101): 75-80, 1970.
34. MASSAQUOI, J. G. M. & RIGGS, J. B.. One-Dimensional Model of the Physico-Chemical Processes Occuring Inside a Burning Coal Surface. AICHE Journal, 29(6): 975-981, 1983.
35. MASSEY, L. G.. Coal Gasification for High and Low Btu Fuels. Capítulo 4 in Coal Conversion Technology editado por WEN, C. Y. & LEE, E. S.. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, 1979.
36. PAULA, C. P.. Desenvolvimento Tecnológico da Gaseificação Eletrotérmica de Madeira. Revista Brasileira de Engenharia Química, 6(1/2): 23-27, 1982.

37. PIGFORD, R. L. & SLIGER, G.. Rate of diffusion -controlled reaction between a gas and a porous solid sphere. Ind. Engng. Chem. Proc. Des. Develop., 12(1): 85-91, 1973.
38. PROBSTEIN, R. F. & HICKS, R. E.. Synthetic Fuels, Tokyo, McGraw-Hill International Book company, 1982.
39. PULSIFER, A. H.; KNOWLTON, T. M.; WHEELLOCK, T. D.. Coal Char gasification in an electrofluid reactor. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 8(4): 539-545, 1969.
40. PULSIFER, A. H. & WHEELLOCK, T. D.. Production of hydrogen from coal char in an electrofluid reactor. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11(2): 229-237, 1972.
41. PULSIFER, A. H. & WHEELLOCK, T. D.. Observations of coal processing in an electrofluid reactor. J. Inst. Fuel , 47: 235-241, 1974.
42. PULSIFER, A. H. & WHEELLOCK, T. D.. Electrofluid gasification of coal with nuclear energy. Fuel Processing Technology, 1: 117-132, 1977/1978.
43. PURCELL, E. M.. Eletricidade e Magnetismo - Curso de Física de Berkeley - Volume 2, São Paulo, Editora Universidade de Brasília e Editora Edgard Blücher Ltda., 1970.
44. PURDY, M. J.; FELDER, R. M.; FERRELL, J. K.. Coal Gasification in a Pilot Scale Fluidized Bed Reactor. 1. Gasification of a Devolatilized Bituminous Coal. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 20: 675-682, 1981.
45. REED, A. K. & GOLDBERGER, W. H.. Electrical behaviour in fluidized beds of conducting solids. Chemical Engineering Progress Symposium Series, 62(67): 71- , 1966.

46. SAMPATH, B. S.; RAMACHANDRAN, P. A., HUGHES, R.. Modelling of non-catalytic gas-solid reactions - I. Transient analysis of the particle-pellet model. Chem. Engng. Sci., 30: 125-134, 1975.
47. SILVEIRA, R. C.. O Modelo Elétrico do Forno Elétrico de Redução. Metalurgia - ABM, 33(230): 57-64, 1977.
48. SILVEIRA BUENO, F.. Grande Dicionário Etimológico - Prosódico da Língua Portuguesa, São Paulo, Editora Saraiva, 1968.
49. SMITH, W. R. & MISSEN, R. W.. Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms, New York, John Willey & Sons, 1982.
50. SMITH, J. M. & VAN NESS, H. C.. Introduction to chemical Engineering Thermodynamics, Tokyo, McGraw-Hill International Book company, 1975.
51. SRINIIVAS, B. & AMUNDSON, N. R.. A Single-Particle Char Gasification Model.. AIChE Journal, 26(3): 487-496, 1980.
52. SZEKELY, J. & EVANS, J. W.. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary - II The effect of grain size, porosity and temperature on the reaction of porous pellets. Chem. Engng. Sci., 26(11): 1901-1913, 1971.
53. VILLADSEN, J. V. & STEWART, W. E.. Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation. Chem. Engng. Sci., 22: 1483-1501, 1967.
54. YOON, H.; WEI, J.; DENN, M. M.. A Model for Moving-Bed Coal Gasification Reactors. AIChE Journal, 24(5): 885-903, 1978.

55. YOON, H.; WEI, J.; DENN, M. M.. Feasible Operating Regions for Moving Bed Coal Gasification Reactions. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 18(2): 306-312, 1979.
56. WEN, C. Y.. Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models. Ind. Eng. Chem., 60(9): 34-54, 1968.
57. WEN, C. Y. & WANG, S. C.. Thermal and diffusional effects in noncatalytic solid gas reactions. Ind. Eng. Chem., 62(8): 30-51, 1970.
58. WEN, C. Y. & WEI, L. Y.. Simultaneous noncatalytic solid-fluid reactions. AIChE Journal, 16(5): 848-856, 1970.
59. WEN, C. Y. & WEI, L. Y.. Simultaneous nonisothermal noncatalytic solid-gas reactions. AIChE Journal, 17(2): 272-280, 1971.