CETESB

PROGRAMA 6: ESTUDOS RELATIVOS AO IMPACTO AMBIENTAL DECORRENTE DO USO DE CARVÃO MINERAL

PROJETO 6.1.: CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE POLUIÇÃO DOS PROCESSOS DE GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO

C. QUÍMICA DA GASEIFICAÇÃO

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO HERMANN JR., 345 CEP 05459 - PINHEIROS
SAO PAULO - BRASIL

Dezembro/1980

Divisão de Alternativas de Energia
GFPAE/SEAR/DEAM

82
R151c(RCET
022777

22777

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO HERMANN JR., 345 CEP 05489 - PINHEIROS
SÃO PAULO - BRASIL

ÍNDICE

OBJETIVO 3

I. INTRODUÇÃO 3

II. MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS ... 4

III. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO 7

IV. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA 8

BIBLIOGRAFIA 10

TABELAS

TABELA I - PRINCIPAIS REAÇÕES QUE PODEM OCORRER NA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO 5

TABELA II - VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO COM A TEMPERATURA (% Vol.) 8

TABELA III - VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO COM A TEMPERATURA (% Vol.) 9

ANEXOS

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

OBJETIVO

O presente relatório se refere ao ítem C do projeto 6.1. do Programa de Atividades da Superintendência de Engenharia do Ar - SEAR - para 1980. O referido projeto trata da caracterização das fontes de poluição dos Processos de Gaseificação do Carvão, se constituindo em um dos ítens do programa 6, que abrange os Estudos Relativos ao Impacto Ambiental Decorrente do Uso do Carvão Mineral.

Sendo a Química da Gaseificação um assunto que nos permite entender o mecanismo das reações envolvidas na gaseificação, bem como a influência das diversas variáveis, tais como temperatura e pressão, na composição do gás formado; julgamos conveniente tratá-lo de imediato, fornecendo assim conhecimentos básicos indispensáveis a um melhor entendimento de particulares tipos de gaseificadores, que serão considerados com detalhes em relatórios futuros.

I. INTRODUÇÃO

A gaseificação do carvão envolve a reação deste com o ar (oxigênio) e a água (vapor). De acordo com as diferentes maneiras de se introduzir, acomodar e condicionar estes reagentes, teremos caracterizados os diferentes tipos de gaseificadores. Assim sendo, cada um destes, dependendo também das características do carvão a ser considerado, produzirá um gás bruto com composições distintas no que se refere principalmente aos teores de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano, água, compostos de enxofre e eventualmente aos teores de compostos orgânicos oriundos da desvolatilização do carvão.

O trabalho a seguir tratará mais especificamente do mecanismo de formação dos cinco primeiros compostos acima descriminados bem como da variação de formação destes com relação à temperatura e a pressão.

Maiores considerações referentes aos compostos de enxofre serão abordadas em trabalhos futuros. Adiantamos porém, que a formação é quantitativamente dependente do teor de enxo-

fre no carvão e que as condições internas nos gaseificadores, onde há o desenvolvimento de um processo de oxidação a atmosfera reduzida, propiciam a formação com maior facilidade de sulfeto de hidrogênio relativamente a outros compostos de enxofre.

Os compostos orgânicos desvolatilizados estarão presentes na composição do gás bruto produzido sempre que se considera determinados tipos de gaseificadores (p.ex.Lurgi) , onde a forma como ocorre a interação entre os reagentes não determinam o craqueamento interno dos mesmos.

II. MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS PINCIPAIS COMPOSTOS

Com a finalidade de se entender o mecanismo das reações desenvolvidas na gaseificação, reproduziremos os resultados dos testes efetuados nos laboratórios do "Institute of Gas Technology at Chicago" para um sistema idealizado, cujos reagentes são carbono (grafite), oxigênio e vapor.

As condições de equilíbrio determinadas nestes testes serão raramente atingidas em operações práticas, pois a reatividade do combustível (carvão), suas características físicas e a composição desejada do gás determinarão as temperaturas, pressões e velocidades de formação do gás da forma mais econômica em cada caso enquanto que nos testes de laboratório o objetivo era estudar o mecanismo das reações envolvidas no processo.

As reações no sistema carbono (grafite), oxigênio e vapor são indicadas para duas temperaturas na Tabela I. Os valores da entalpia de formação (ΔH) são expressos como negativos para reações exotérmicas e positivo para reações endotérmicas. A pressão normal, as primeiras oito reações predominam, enquanto as quatro últimas são significativas a pressões de operação elevadas (comparar figuras de 1 a 4 em anexo).

TABELA I - PRINCIPAIS REAÇÕES QUE PODEM OCORRER NA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO

Reação Nº	Reagentes	Produtos	Δ H cal/mol t= 25°C	Δ H cal/mol t= 1227°C
1.	C (sólido,grafite) + 1/2 O_2 (gás)	CO (gás)	- 26,416	- 27,545
2.	CO (gás) + 1/2 O_2 (gás)	CO_2 (gás)	- 67,636	- 67,010
3.	C (sólido, grafite) + O_2 (gás)	CO_2 (gás)	- 94,052	- 94,555
4.	C (sólido,grafite)+ H_2O (vapor)	CO (gás) + H_2 (gás)	31,382	32,265
5.	C (sólido,grafite)+ $2H_2O$ (vapor)	CO_2 (gás) + 2 H_2 (gás)	21,544	25,066
6.	H_2 (gás) + 1/2 O_2 (gás)	H_2O (gás)	- 57,798	- 59,811
7.	C (sólido,grafite) + CO_2 (gás)	2 CO (gás)	41,220	39,464
8.	CO (gás) + H_2O (vapor)	CO_2 (gás) + H_2 (gás)	- 9,838	- 7,199
9.	2 CO (gás) + 2 H_2 (gás)	CH_4 (gás) + CO_2 (gás)	- 59,109	- 61,524
10.	CO (gás) + 3 H_2 (gás)	CH_4 (gás) + H_2O (vapor)	- 49,271	- 54,325
11.	CO_2 (gás) + 4 H_2 (gás)	CH_4 (gás) + 2 H_2O (gás)	- 39,433	- 47,126
12.	C (sólido,grafite) + 2 H_2 (gás)	CH_4 (gás)	- 17,889	- 22,060

As reações primeiramente desejadas são as seguintes:

reação nº 4: $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$, $\Delta H = 32{,}265$ cal/mol ($t = 1227^oC$)

reação nº 5: $C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H_2$, $\Delta H = 25{,}066$ cal/mol ($t = 1227^oC$)

Ambas as reações são endotérmicas. Para suprir este calor consideram-se:

reação nº 1: $C + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO$, $\Delta H = -27{,}545$ cal/mol ($t = 1227^oC$)

reação nº 3: $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ $\Delta H = -94{,}555$ cal/mol ($t = 1227^oC$)

A formação de metano na zona de temperatura baixa, também exotérmica, fornece calor adicional para as reações 4 e 5. Entendendo-se que este calor é realmente fornecido, há uma redução na necessidade de introdução de oxigênio para este propósito. Portanto, como veremos em trabalhos posteriores, no processo de gaseificação Lurgi no qual o metano é formado, o volume de oxigênio requerido é menor.

Quando o oxigênio reage com o carbono sólido a temperaturas acima de 800°C, verifica-se que o monóxido de carbono aparece como produto primário, mas quando as amostras são tomadas na zona de combustão, estas contêm mais dióxido do que monóxido de carbono, provando que reações secundárias ocorrem na camada de combustível. É claro que, à medida que o oxigênio livre permanece presente, o monóxido ce carbono formado na superfície do cambustível se oxidará para dióxido de carbono, que por sua vez, posteriormente, entrará em contacto com o carbono reduzindo-se novamente à monóxido de carbono.

A questão da reação primária entre o vapor d'água e o carbono ser:

reação nº 4: $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$, ou

reação nº 5: $C + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2$

ainda não é bem estabelecida. Há também, por outro lado, consideráveis controvérsias no que diz respeito à formação do metano. Alguns o interpretam como formado à partir de:

reação nº 10: $CO + 3\ H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$, e

reação nº 11: $CO_2 + 4\ H_2 \longrightarrow CH_4 + 2\ H_2O$

Outros consideram que as interações do carbono com o hidrogênio (reação nº 12) são, pelo menos, tão importantes na formação do metano quanto o são nas reações entre o hidrogênio e o monóxido ou o dióxido de carbono vistas acima. O quanto estas reações influem no projeto dos equipamentos (gaseificadores) e nas suas condições de operação será abordado em trabalhos futuros quando trataremos de tipos específicos de gaseificadores de maneira mais detalhada.

III. INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

Verificou-se que para um aumento de pressão, mantendo-se a temperatura constante, chega-se a um decréscimo nas concentrações de equilíbrio do monóxido de carbono e hidrogênio, a um aumento das concentrações de dióxido de carbono e metano e a uma diminuição da conversão da água. No que se refere a relação "oxigênio-vapor" esta diminui principalmente quando se considera acréscimos entre pressões baixas (próximas a pressão atmosférica).

Como acima ficou estabelecido, as concentrações de equilíbrio do dióxido de carbono e do metano aumentam com a pressão, mas não em proporções diretas.

Assim os acréscimos entre pressões baixas produzem maiores variações entre as concentrações e maiores alterações no balanço térmico relativamente ao caso onde se considera os mesmos acréscimos entre pressões altas.

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

Com a finalidade de deixar bem caracterizada a influência da pressão, apresentamos, em anexo, a variação da composição do principais compostos com a temperatura para quatro pressões distintas, (figuras de 1 a 4), o que nos permite, como ilustração, construir a tabela II para uma temperatura arbitrária igual a 760°C.

TABELA II - VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO COM A TEMPERATURA (% vol.)

P (atm)	CO (% Vol.)	H_2 (% Vol.)	CO_2 (% Vol.)	CH_4 (% Vol.)	H_2O (% Vol.)	T (°C)
1	52,5	34,0	8,0	1,0	4,0	760
10	26,0	30,5	19,0	7,0	18,0	760
20	19,5	26,0	21,0	10,0	24,0	760
40	15,0	21,5	22,5	13,5	28,5	760
↓	↑	↑	↓	↓	↓	constante

IV. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Aumentando-se a temperatura sem variar a pressão, chega-se a um acréscimo nas concentrações de equilíbrio do monóxido de carbono, a decréscimos nas concentrações de dióxido de carbono e metano e a um aumento da conversão da água. Quanto ao hidrogênio o fato de termos aumentos ou diminuições das concentrações dependerá da faixa de temperatura sob consideração. Assim à pressão atmosférica, na faixa de temperaturas compreendidas entre 540°C e 650°C teremos aumento de concentração, acima de 650°C teremos diminuições, à pressão de 1000 kPa (10 atm) a faixa de temperaturas onde temos aumentos de concentração é mais larga, indo de 540°C à aproximadamente 800°C, e assim por diante quanto maior a pressão maior será a faixa de temperaturas onde temos aumento de concentração. No que se refere à relação "oxigênio - vapor" requerida para manter a troca fixa em termos de conteúdo de calor (entalpia), esta aumenta com a elevação da temperatura, sendo que este aumento é mais in-

tenso a baixas temperaturas e menos intenso a temperaturas superiores.

A Tabela III construida a partir da figura 1, em anexo, ilustra a influência da temperatura mantendo-se a pressão igual a 100 kPa (1atm)

TABELA III - VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO COM A TEMPERATURA (% Vol.)

T (^oC)	CO (% Vol.)	H_2 (% Vol.)	CO_2 (% Vol.)	CH_4 (% Vol.)	H_2O (% Vol.)	P (atm)
538	6,0	30,0	25,0	9,0	30,5	1
649	24,0	36,5	19,5	3,5	14,5	1
760	52,5	34,0	8,0	1,0	4,0	1
871	65,0	31,5	1,0	0,2	0,5	1
↓	↓	↓ ↑	↑	↑	↑	constante

Seguem em anexo figuras de números de 1 ao 5.

BIBLIOGRAFIA

. Oxygen in the production of hydrogen or synthesis gas
- L.L. Newman, Bureau of Mines, Washington, D.C. -
- Industrial and Engineering Chemistry - April 1948.

ORIGINADO POR:

Engº Sérgio Rancevas

Engº Gabriel Murgel Branco
Chefe da Divisão de Alternativas de Energia

CETESB

CETESB CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

Figura 1 : Variação da composição de equilíbrio dos sistemas carbono - água - oxigenio com a temperatura.

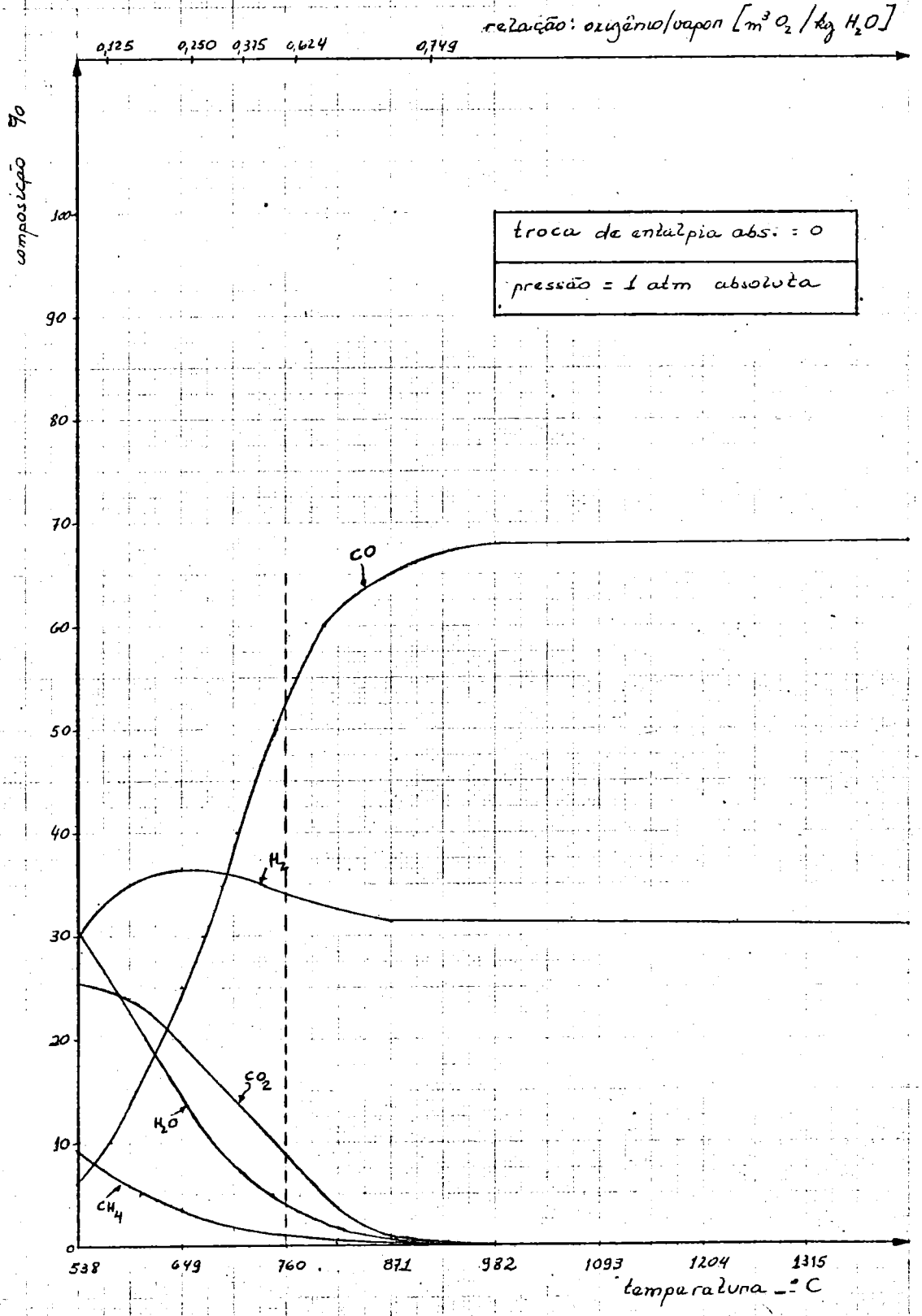


Figura 2 : Variação da composição de equilíbrio dos sistemas carbono - água - oxigenio com a temperatura

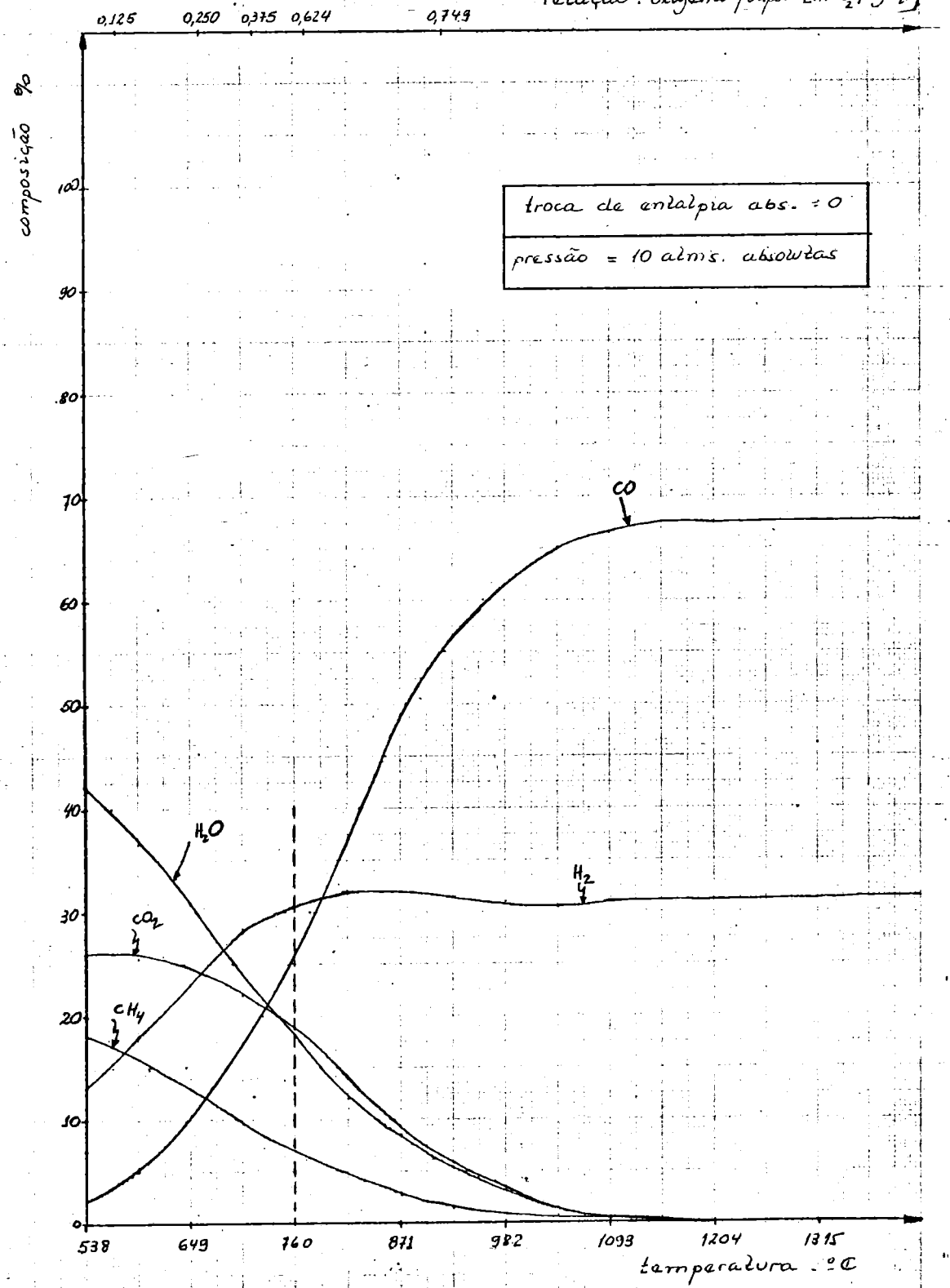
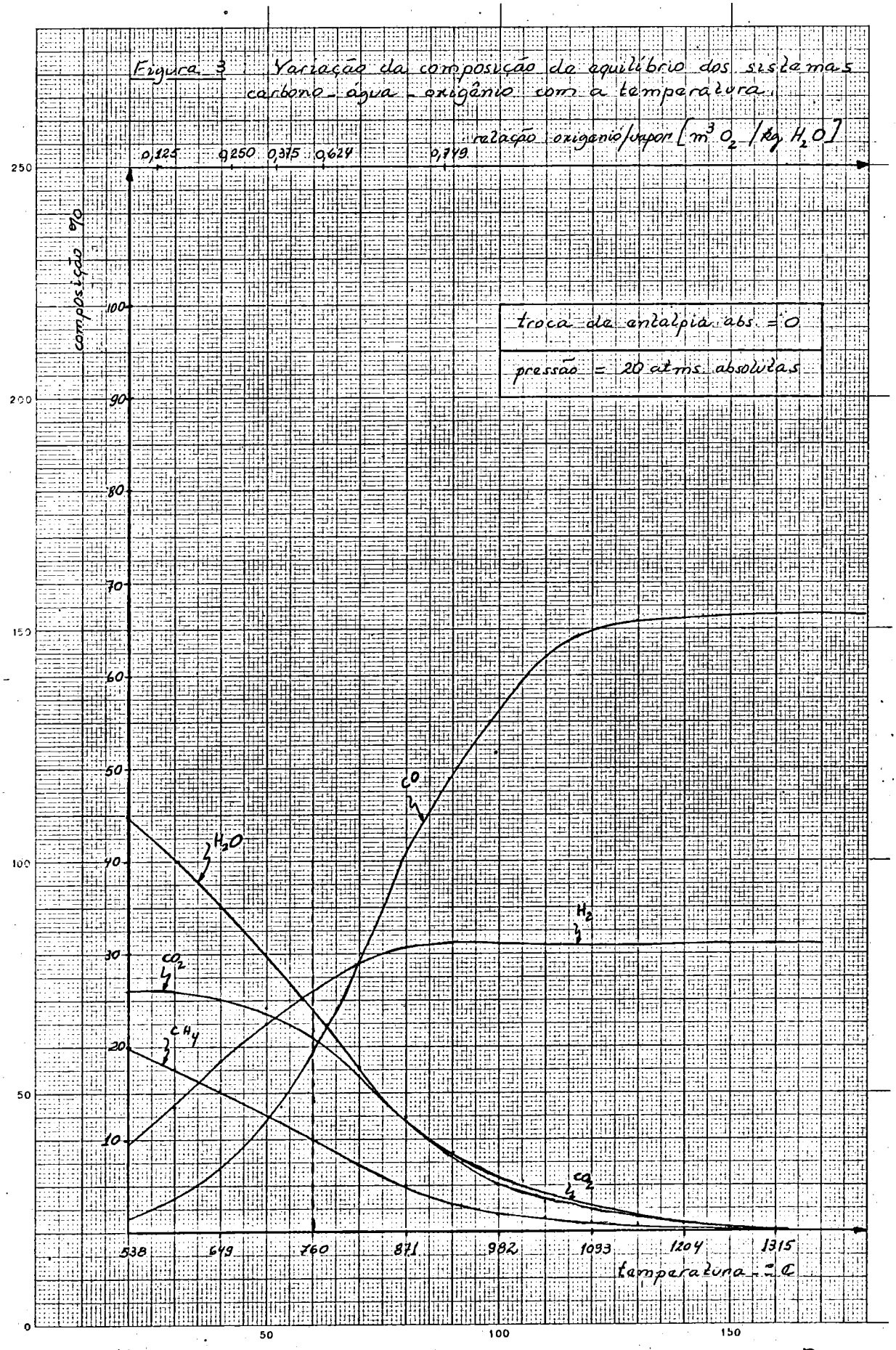


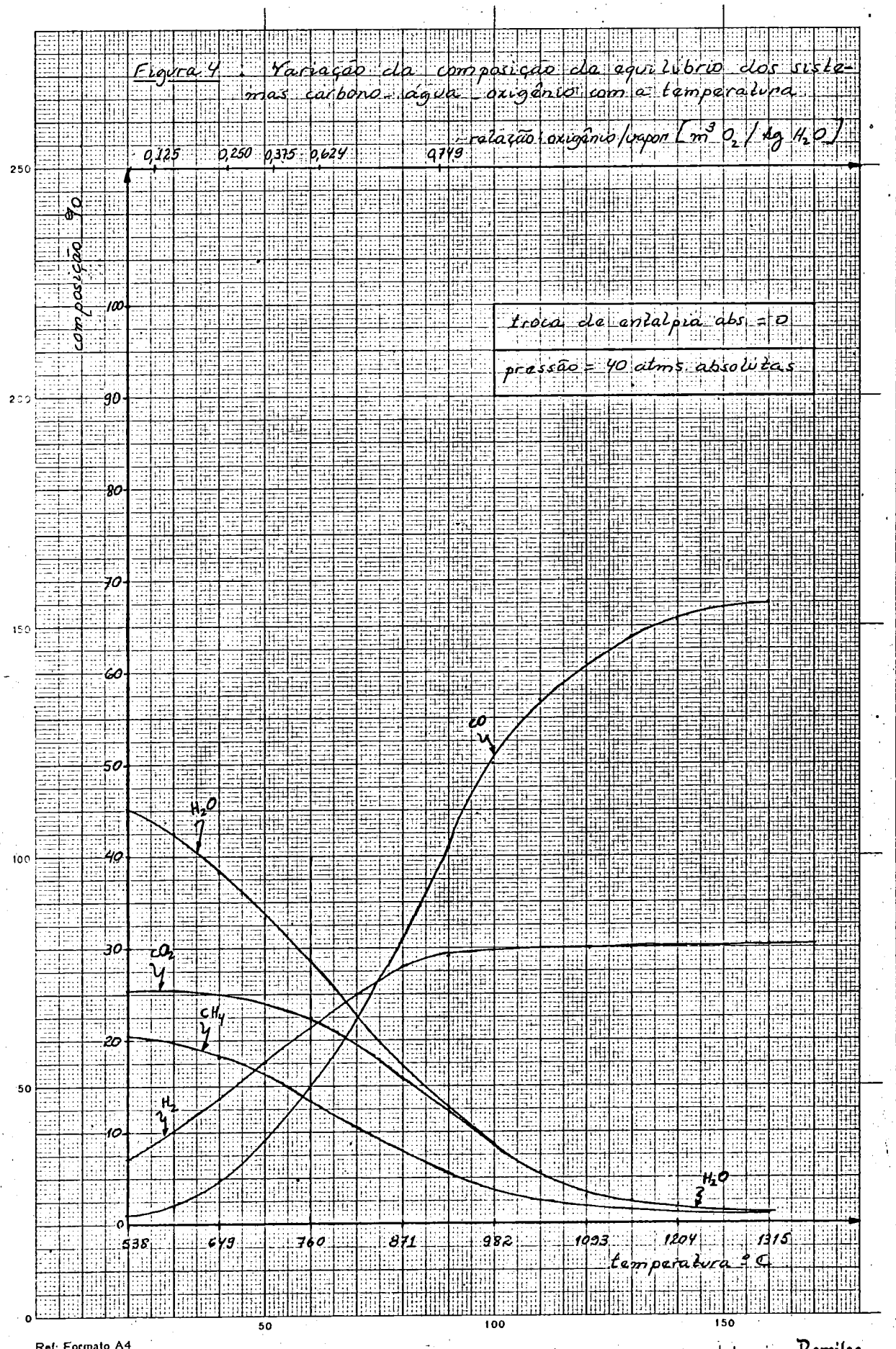
Figura 3 Variação da composição de equilíbrio dos sistemas carbono - água - oxigênio com a temperatura.



Ref: Formato A4

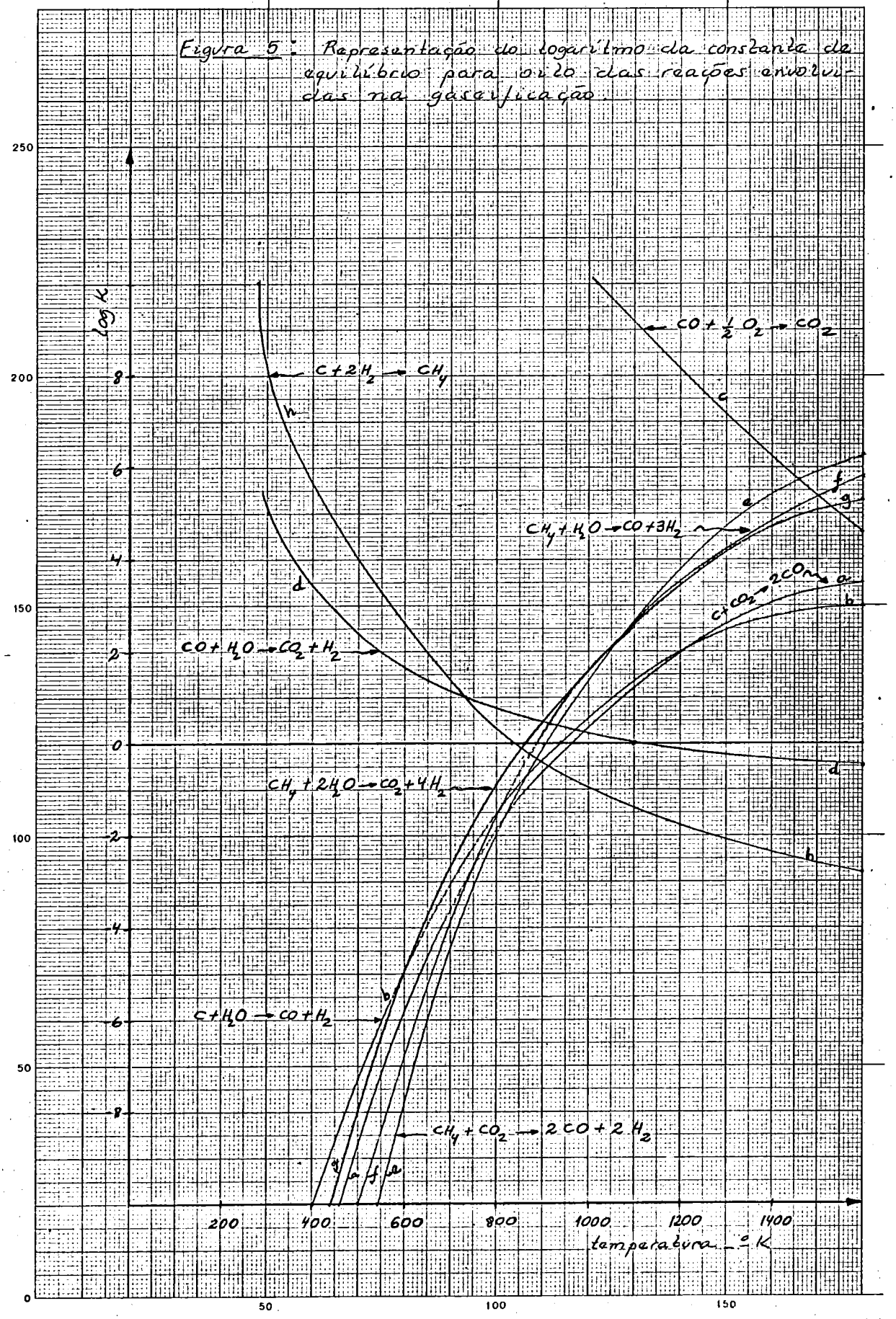
papel tecnico Romilec

Figura 4 : Variação da composição de equilíbrio dos sistemas carbono - água - oxigênio com a temperatura



CETESB

Figura 5 - Representação do logarítmo da constante de equilíbrio para cada uma das reações envolvidas na gaseificação.



Ref. Formato A4

papel tecnico Romilec

33-10-040/1

Data Aquis.: 25/10/91
Indic.:
Livraria:
Preço: Cr$
Data Tomba: 25/10/91