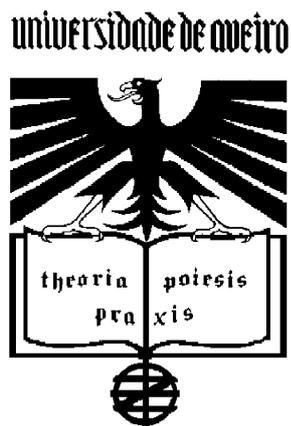


Manuel Arlindo Amador de Matos

FORMAÇÃO E REDUÇÃO DE NO<sub>x</sub> NA  
COMBUSTÃO DE COQUE EM LEITO  
FLUIDIZADO

(2ª edição)



UNIVERSIDADE DE AVEIRO

Departamento de Ambiente e Ordenamento

1995



UNIVERSIDADE DE AVEIRO  
Departamento de Ambiente e Ordenamento

FORMAÇÃO E REDUÇÃO DE NO<sub>x</sub> NA  
COMBUSTÃO DE COQUE EM LEITO  
FLUIDIZADO

(2<sup>a</sup> edição)

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do grau  
de doutor no ramo de Ciências Aplicadas ao Ambiente

por

Manuel Arlindo Amador de Matos

Aveiro, 17 de Setembro de 1995



Este trabalho é dedicado a minha mulher,  
Marília, ao meu filho, Tomé, e a meus pais,  
Francisco e Rosa



“Não herdámos a terra dos nossos pais,  
pedimo-la emprestada aos nossos filhos”  
(...)



## **Júri**

### *Presidente*

*Professora Doutora Helena Nazaré*

*Professora Catedrática da Universidade de Aveiro, em representação do Reitor da Universidade de Aveiro*

### *Vogais*

*Professor Doutor Fernando Jorge Malaquias Antunes Pereira (orientador)*

*Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro*

*Professor Doutor Casimiro Adrião Pio*

*Professor Catedrático do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro*

*Professor Doutor Luís Manuel Arroja*

*Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro*

*Professor Doutor José Miguel Loureiro*

*Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*

*Professor Doutor José Luís Figueiredo*

*Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*



## **Agradecimentos**

A realização deste trabalho só se tornou possível pela reunião de um conjunto de financiamentos directos e indirectos (infra-estruturas, meios técnicos e humanos) e, não menos importante, de um grupo de pessoas de boa vontade que lhe emprestaram o melhor da sua dedicação, experiência e imaginação para que fosse possível concretizar o equipamento e possibilitar a sua operação.

No que respeita ao financiamento cumpre-me agradecer a confiança depositada neste trabalho pela JNICT que financiou este projecto através do Programa Mobilizador de Ciência e Tecnologia por um período de três anos desde 1991 (Projecto PMCT/C/CEN/89/90), ao extinto INIC pelos vários financiamentos a projectos que vinham decorrendo desde 1985 (Contrato N°85/CEN/1 e Contrato N°89/ENG/11), aos Serviços Técnicos da Universidade de Aveiro (Oficinas de Metalomecânica) pela prestação de serviço dos seus técnicos, ao Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro em particular pela afectação indirecta dos recursos de infra-estrutura e directa de financiamentos de PIDDAC e ainda ao Professor Doutor Fernando J.M. Antunes Pereira não só pela cedência das verbas particulares da linha de investigação que dirige, como das próprias verbas do INIC, mais tarde JNICT, resultantes da concessão de uma bolsa de doutoramento (Proc.29707).

Algumas das tarefas mais difíceis e morosas deste trabalho prenderam-se com a execução dos reactores e do equipamento de controlo e amostragem bem como das tarefas decorrentes da sua afinação e desenvolvimento. Assim expresso aqui a minha gratidão para com o Sr. Fernando Fernandes, Técnico das Oficinas de Metalomecânica da Universidade de Aveiro já aposentado, pela dedicação e excelência com que distinguiu este trabalho, e pelos ensinamentos recebidos da arte da maquinação mecânica. Foi muito apreciada a elevada competência técnica do Sr. Alfredo da Silva Correia posta ao serviço deste projecto no âmbito da quinagem e soldadura inox relativas ao reactor piloto, bem como as sugestões engenhosas relativas ao projecto de detalhe de vários dos seus órgãos.

Na realização das análises do coque foi muito apreciada a competência técnica do Doutor Carlos Sá do CEMUP nas análises SEM e XPS, e do Professor Doutor Miguel Loureiro nas análises de porosimetria de mercúrio, ambos da Universidade do Porto. Igualmente muito apreciada foi a competência técnica dos Engs. Augusto Barros pelas análises SEM e EDS, e Maria da Conceição nas análises BET e raios-X, e da Senhora D. Fátima Cruz na porosimetria de mercúrio, do Departamento Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

Exprimo aqui o meu vivo agradecimento aos Professores Doutores Nelson Rocha, Nuno Matos e Paulo Ferreira do Departamento de Electrónica e Telecomunicações da Universidade de Aveiro, pelas sugestões e apoio recebidos em relação à placa de aquisição de dados mais adequada a este trabalho bem como à sua programação, e no tratamento numérico de séries temporais, ao Eng. João Paulo pelo apoio recebido na elaboração das placas de circuito impresso, ao Eng. Francisco Orlando Matos, meu irmão, pelo projecto de algumas das placas de circuito impresso FOAM e pela colaboração prestada no âmbito do despiste das várias anomalias encontradas com os analisadores de gases.

Exprimo também o meu agradecimento muito especial à forma disponível, dedicada e rigorosa com que o Eng. Luís Tarelho, bolseiro de doutoramento pelo programa PRAXIS XXI na Universidade de Aveiro, colaborou na realização dos trabalhos laboratoriais, no tratamento numérico dos dados de aquisição automática, nos trabalhos de revisão do texto e na preparação de algumas das suas figuras.

Ao Professor Doutor Miguel Loureiro, da Universidade do Porto, expremo aqui a minha gratidão pela forma disponível e aberta com que me honrou distinguir e com quem tive oportunidade de travar frutuoso diálogo em relação a vários aspectos deste trabalho, e pelas várias sugestões e ideias recebidas.

Muito particularmente agradeço ao Professor Catedrático Fernando Jorge Malaquias Antunes Pereira a disponibilidade demonstrada, a revisão crítica e a confiança depositada no autor deste trabalho ao nível do projecto e da sua execução técnica e financeira, as numerosas discussões e sugestões que me propiciou. Exprimo a minha mais viva admiração pelo Homem e pelo Professor pois que, mesmo em condições tão adversas como as que dispôs, me ofereceu sempre um ambiente pessoal e de trabalho do mais alto nível. Tenho a certeza que se estas várias condições não tivessem sido reunidas, este trabalho não teria sido possível.

Finalmente quero ainda agradecer o incentivo da minha família, e reconhecer a compreensão da minha mulher, Marília, pela sobrecarga de trabalho que recebeu durante o decorrer do trabalho. Ao Tomé, meu filho, peço-lhe perdão pelas muitas indisponibilidades que sofreu...

O autor

Manuel Arlindo Amador de Matos

## Palavras-chave

Reacções heterogéneas, NO, leito fluidizado, modelo de duas fases, carbonizado, coque, análise XPS, modelo de resposta dinâmica

## Sumário

Os estudos da cinética da reacção do NO com partículas de coque, efectuados num rector laboratorial de leito fluidizado, a temperaturas compreendidas entre 600 e 920°C, envolvendo granulometrias na gama de 0.125 a 2.8mm, e coques preparados a partir de antracite, carvão vegetal, carvão activado e grafite - mostraram que a constante de velocidade de reacção heterogénea de primeira ordem do NO, baseada na unidade de massa de coque ( $k/cm^3 \cdot s^{-1} \cdot g^{-1}$ ), dependia inversamente do tamanho das partículas. Foi aplicado um processo de cálculo da área total que participa na reacção química, tendo sido encontrados valores para a participação da área interna das partículas da mesma ordem de grandeza da área externa. Estudos semelhantes e efectuados com alguns dos coques referidos mas na presença de outros agentes de gasificação ( $N_2O$  e  $O_2$ ), mostraram comportamento semelhante, isto é, para a mesma massa de partículas reactivas, a conversão dependia inversamente do tamanho das partículas. A constante de velocidade de reacção dos vários materiais apontou para energias de activação sensivelmente semelhantes para os vários materiais, e factores pré-exponenciais diferentes e que traduzem a reactividade diferenciada dos vários materiais.

Tendo em vista esclarecer o papel desempenhado pelas superfícies internas e externas dos vários coques, prepararam-se amostras de coque não atacadas e atacadas parcialmente com NO, e em alguns casos com  $N_2O$  e  $O_2$ , e efectuaram-se análises de densidade, porosimetria de mercúrio, área BET, e análises da superfície por XPS e SEM. Estas análises que também permitiram concluir que as reacções de gasificação das partículas de coque com as dimensões típicas das usadas em combustão em leito fluidizado, ocorrem nos primeiros micron da superfície externa das partículas e que quer a composição quer a estrutura das superfícies atacadas são claramente distintas das superfícies internas, que permanecem idênticas às do coque original, mesmo e apesar das dimensões dos poros apresentados pelo coque.

A determinação das constantes de velocidade dos vários gases com o coque foi efectuada a partir de um quadro de modelos de leito fluidizado, baseados na teoria clássica das duas fases de Davidson & Harrison para o escoamento, especialmente desenvolvidos para contemplar simultaneamente reacções heterogéneas, catalíticas e homogéneas. A sua aplicação aos casos mais complexos de reacções muito rápidas (caso do  $O_2$  com o coque) apresentou várias dificuldades relacionadas com as técnicas numéricas de cálculo que ainda necessitam de ser resolvidas.



## Keywords

Heterogeneous reactions, nitric oxide, NO, fluidized bed, two phase model, char, XPS analysis, dynamic model

## Abstract

The kinetics of NO char reaction in a laboratory scale fluidized bed reactor, at temperatures between 600 to 920°C, with size graded particles from 0.125 to 2.8mm of chars prepared by devolatilization of anthracite, charcoal, activated carbon and graphite particles - has shown that the true first order rate constant based on unit mass of char ( $k/\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ), was dependent inversely of particle size. A mathematical procedure of data treatment was developed, and has shown that the internal area available for reaction was of the same order of magnitude of the external particle area. Similar studies conducted with those chars involving  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$ , has shown the same trends, e.g. the rate of reaction was found to be inversely proportional on the particle size. The activation energy of NO-char was found to be independent of the the char origin, but the pre-exponential factor is related with the reactivity of the char that differs widely between them.

Meanwhile, a set of analysis of all these chars was performed (both reacted and unreacted), such as: Hg porosimetry, BET area, SEM and XPS of surfaces. The main conclusion of these studies is that the char gasification occurs in the few micron at the external surface of the char particles, and that both the composition and the structure of the attacked surfaces are clearly distinct from the inner ones, that remain identical to the original unreacted char, irrespectively of the presence of (large) pores such as those occurring in the wood derived char.

Based on the classical two phase theory from Davidson & Harrison, a set of fluidized bed models was developed in order to include simultaneously homogeneous and heterogeneous (catalytic and/or not) reactions. However their application to the kinetic studies concerning the faster complex reactions have some numerical problems that needs further developments.



## **Prefácio**

O presente texto circunscreve-se no conjunto de trabalhos desenvolvidos pelo autor com o propósito de apresentar provas para obtenção do grau de doutor no Ramo de Ciências Aplicadas ao Ambiente pela Universidade de Aveiro.

O tema de fundo do trabalho diz respeito ao comportamento cinético dos compostos de azoto durante a gasificação do coque de carvão em leito fluidizado a temperaturas compreendidas entre 600 a 930°C. Esta investigação pretende vir a conduzir a um modelo de reacção de gasificação do azoto presente no coque tendo em vista a sua aplicação em modelos de combustão do carvão. O modelo de reacção pretendido assenta por um lado numa concepção teórica dos mecanismos de reacção e por outro um conjunto de dados experimentais obtidos durante a operação de equipamento de suporte, controlo e na medida dos vários intervenientes nas reacções químicas.

Este trabalho beneficiou de um amplo conjunto de meios materiais, financeiros, humanos e outros a que se faz referência no Apêndice A. O seu financiamento principal teve origem num projecto aprovado pela JNICT, subordinado ao tema "Emissões de NO<sub>x</sub> em combustão de coque fluidizado" (Projecto N°PMCT/C/CEN/89/90), no entanto recebeu alguns outros financiamentos directos e indirectos cujo montante global ascende certamente a um valor próximo.

Este trabalho apresenta uma componente extremamente importante de criação e desenvolvimento de uma infra-estrutura física de investigação que passou pelo projecto e desenvolvimento de equipamento, articulação de equipamentos, desenvolvimento de protocolos, localização e utilização de técnicas sofisticadas de análise de materiais, desenvolvimento de software de análise e tratamento de dados, etc.

A execução concomitante dos dois projectos nem sempre foi fácil, tendo havido a necessidade de tomar algumas opções em termos de desenvolvimento de equipamento que não haviam sido contempladas à partida por nenhum deles, mas justificável como uma opção estratégica de criação de uma infra-estrutura de investigação que permitisse potenciar o trabalho em execução, nomeadamente com a possibilidade de candidatura a novos projectos de trabalho e de financiamento. Tal é o caso do projecto PRAXIS XXI "Desenvolvimento de tecnologias rentáveis para a o controlo da poluição ocasionada pelos sistemas energéticos" (PRAXIS/3/3.1/ENR/18/94) em fase de execução e que envolve, para além da Universidade de Aveiro, o Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial e a Universidade Nova de Lisboa.

Este trabalho apresenta assim algumas diferenças em relação a projectos com objectivos de graduação idênticos, mas mais contidos entre limites experimentais. Efectivamente, este trabalho propiciou para além de vários "know-how" científico e tecnológico, permitiu ainda criação de uma infra-estrutura de equipamento e de "software" que assegura continuidade e suporte a projectos com idênticos objectivos de graduação.

Para além das dificuldades naturais de desenvolvimento associados às técnicas experimentais, registaram-se outras dificuldades, menos canónicas, entre as quais algumas associadas com prazos de prestação de serviços e problemas de fabrico com o equipamento adquirido. Largo tempo foi dispendido na sua análise e resolução. Nalguns casos foi possível resolver o problema na própria Universidade de Aveiro, ou no País, mas regista-se um caso em que um dos analisadores teve de ser devolvido ao fabricante e, na volta, verificou-se apresentar extensas modificações.

O ganhos adquiridos para além dos apontados, têm a ver com o conhecimento detalhado de toda a instalação, dos problemas de instrumentação adjacentes, das margens de incerteza associadas ao

funcionamento de cada elemento do sistema, e, muito particularmente, do "know how" adquirido. As perdas tiveram a ver com o adiamento da conclusão dos trabalhos...

Desde muito cedo se concluiu da necessidade de criar um texto dividido em duas partes: uma dedicada aos aspectos de índole prática relacionados com o desenvolvimento e operação do equipamento, bem como de caracterização dos diversos materiais intervenientes nas reacções químicas, deixando para outra parte o texto da tese propriamente dita os assuntos que estão mais directamente relacionados com os aspectos teóricos e de discussão de resultados experimentais. Este processo permitiria, por um lado, enquadrar melhor o desenvolvimento posto no equipamento e que ultrapassou o efectivamente necessário aos objectivos da tese, e por outro lado permitiria ainda harmonizar melhor os objectivos destas provas com a execução do projecto da JNICT, com o seu financiamento e com os respectivos prazos de execução. Por razões da necessidade de conclusão dos trabalhos esta estratégia foi abandonada. Em qualquer caso foi mantida uma preocupação metodológica na elaboração de cada capítulo deste trabalho que visou conferir-lhe uma utilidade que ultrapassasse os fins específicos para que foi criado.

O texto desta tese foi subdividido em dez capítulos, alguns dos quais com anexos, e um apêndice no final.

O primeiro capítulo faz uma introdução à problemática da formação e redução dos óxidos de azoto durante a combustão de carvão, incluindo os principais mecanismos destas reacções e das suas características cinéticas.

O segundo capítulo descreve em detalhe o equipamento usado na realização dos ensaios experimentais.

O terceiro capítulo descreve as propriedades dos materiais sólidos (coque e leito) e dos gases, e inclui modelos de cálculo de algumas propriedades de mistura.

O quarto capítulo descreve os procedimentos de calibração, manutenção e operação do sistema experimental, e ainda os problemas de interferência na medida dos vários gases pelas várias técnicas de medida usadas, e os processos matemáticos de filtragem dessas interferências.

O quinto capítulo descreve os fundamentos do modelo matemático usado na análise da velocidade de reacção química heterogénea entre as partículas de coque e um agente de gasificação, e propõe o modelo de base aplicado a reactores de leito fluidizado.

O sexto capítulo descreve a técnica de análise estímulo/resposta e ensaia a sua aplicação a um reactor de leito fluidizado laboratorial a frio, analisando a resposta e comparando com a resposta prevista pelo respectivo modelo matemático.

O sétimo capítulo descreve sumariamente alguns resultados obtidos para o equilíbrio químico de espécies em ambiente de gasificação do coque.

O oitavo capítulo apresenta, analisa e discute os resultados relativos às velocidades de reacção química homogénea, heterogénea catalítica e não catalítica com diversos tipos de coque e sujeitos a diversos agentes de gasificação tendo em vista determinar as respectivas constantes de velocidade de reacção.

O nono capítulo faz uma resenha das principais conclusões do trabalho.

O décimo e último capítulo apresentam várias sugestões de trabalho futuro e várias recomendações.

O apêndice refere os recursos mobilizados no decorrer do trabalho.

Fico com a esperança de que este trabalho possa ter contribuído para que no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro haja mais condições e valências para participar ou gerar trabalhos e projectos com efectivo interesse nacional, envolvendo a Universidade e outras instituições públicas e privadas.

Aveiro, 17 de Setembro de 1995

## **Prefácio à segunda edição**

A presente edição ocorre com o propósito de resolver algumas gralhas que a primeira edição apresentou e que foram identificadas antes e durante a discussão pública a que o trabalho foi sujeito, e, posteriormente, as que foram identificadas no âmbito de estudos relacionados com os assuntos aqui trabalhados, aos quais este texto serviu de suporte e motivação. As alterações introduzidas são pontuais e não alteram em substância o conteúdo do texto original da primeira edição.

Este trabalho decorre ainda dos vários pedidos de acessibilidade ao texto que entretanto surgiram, em particular do Brasil, e que estavam dificultados de satisfazer por ausência de um suporte digital adequado.

Espera-se que a curto prazo o conteúdo aqui apresentado e discutido possa ter uma divulgação adequada e que infelizmente não ocorreu até ao momento.

O Autor

Aveiro, 30 de Julho de 2009



# Índice

Índice .....	i
Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas .....	xv
Capítulo 1 - Introdução .....	1
1.1 - Os recursos energéticos .....	1
1.2 - Portugal e o carvão .....	2
1.3 - A utilização do carvão como recurso energético.....	3
1.4 - A combustão de carvão em leito fluidizado atmosférico (AFBC) .....	4
1.5 - O controlo da emissão de óxidos de azoto na combustão de carvão.....	4
1.6 - As emissões de óxidos de azoto na combustão de carvão em leito fluidizado.....	6
1.7 - A libertação de compostos azotados na combustão do carvão em leito fluidizado.....	8
1.8 - Origem de óxidos de azoto na combustão de carvão em leito fluidizado .....	10
1.9 - A destruição dos óxidos de azoto na combustão de carvão em leito fluidizado .....	13
1.9.1 - Alguns aspectos fenomenológicos.....	13
1.9.2 - Decomposição térmica homogénea e catalítica do $N_2O$ .....	15
1.9.3 - Redução heterogénea do $N_2O$ pelo coque.....	16
1.9.4 - Redução homogénea do $NO$ .....	17
1.9.5 - Redução catalítica do $NO$ .....	17
1.9.6 - Redução heterogénea do $NO$ pelo coque.....	18
1.10 - Modelização de reacções heterogéneas.....	20
1.10.1 - Estequiometria e termodinâmica.....	21
1.10.2 - Cinética e mecanismos.....	22
1.10.3 - Transferência de massa.....	23
1.10.4 - Outras dificuldades da modelização de reacções de combustão de carvão em leito fluidizado .....	23
1.11 - Experiência anterior .....	24
1.12 - Objectivos específicos deste trabalho.....	24
Referências do Capítulo 1 .....	26
Anexo A1.1 - Problemas ambientais dos óxidos de azoto.....	30
Capítulo 2 - Equipamento e acessórios .....	35
2.1 - O desenvolvimento do equipamento .....	35
2.2 - Sistema reaccional.....	37
2.2.1 - Reactor laboratorial de leito fluidizado (RLFZ) .....	37
2.2.2 - Reactor laboratorial de leito fixo (RLFX) .....	40
2.2.3 - Reactor piloto de leito fluidizado (RPFZ) .....	40
2.2.4 - Unidades de alimentação de gás .....	47
2.2.5 - Unidade de alimentação de carvão .....	51

2.2.6 - Unidade de exaustão e despoejamento	54
2.2.7 - Unidade de aquecimento	55
2.2.8 - Unidade de arrefecimento	58
2.2.9 - Instalação de termopares	60
2.2.10 - Articulação das várias unidades do sistema reaccional	61
2.3 - Sistema de amostragem e análise gasosa	63
2.3.1 - Análise de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	65
2.3.2 - Análise de monóxido de carbono (CO)	65
2.3.3 - Análise de óxido nitroso (N <sub>2</sub> O)	65
2.3.4 - Análise de oxigénio (O <sub>2</sub> )	66
2.3.5 - Análise de óxido nítrico+dióxido de azoto (NO/NO <sub>x</sub> )	66
2.3.6 - Medidor digital de pressão	66
2.3.7 - Unidade de Controlo e Distribuição 1 (UCD1)	66
2.3.8 - Unidade de Controlo e Distribuição 2 (UCD2)	69
2.3.9 - Unidade de Comando de Distribuição 3 (UCD3)	71
2.4 - Sistema de aquisição de dados e controlo automático	73
2.4.1 - Microcomputador	75
2.4.2 - Unidade de Comando Electrónico 1 (UCE1)	75
2.4.3 - Unidade de Comando Electrónico 2 (UCE2)	76
2.4.4 - Programação das operações de amostragem e controlo automáticos	79
2.5 - Equipamento de condicionamento de gases e preparação de carvão	80
2.5.1 - Carvão	80
2.5.2 - Leitos (origem e modo de preparação)	81
2.5.3 - Gases	81
2.6 - Sistema de exaustão e segurança	82
Referências do Capítulo 2	84
Anexo A2.1 - Dimensionamento de um parafuso de Arquimedes	85
Anexo A2.2 - Placas de circuito impresso	86
Anexo A2.3 - Lista de símbolos	96
Capítulo 3 - Caracterização dos materiais reagentes e produtos	99
3.1 - Introdução	99
3.1.1 - Equilíbrio químico	100
3.1.2 - Cinética química	100
3.1.3 - Transferência de massa e calor	100
3.2 - Carvão	101
3.2.1 - Composição imediata e elementar	102
3.2.2 3.2.2 - Propriedades termodinâmicas e de transporte	102
3.2.3 - Composição granulométrica	103
3.2.4 - Porosidade, densidade aparente e densidade verdadeira	104

3.2.5 - Área superficial (área BET).....	105
3.2.6 - Distribuição de dimensões dos poros (porosimetria de Hg).....	105
3.2.7 - Morfologia interna e externa (análise SEM) e composição superficial (análises EDS e XPS) ..	107
3.2.8 - Difracção de raios-X.....	119
3.3 - Leito (composição e caracterização).....	120
3.3.1 - Leito do reactor RLFZ.....	121
3.3.2 - Leito do reactor RLFX.....	122
3.3.3 - Leito do reactor RPFZ.....	123
3.4 - Gases.....	123
3.4.1 - Introdução.....	123
3.4.2 - Propriedades termodinâmica.....	124
3.4.3 - Propriedades de transporte de gases puros.....	125
3.4.4 - Propriedades críticas de algumas substâncias.....	128
3.4.5 - Propriedades de misturas gasosas.....	129
Nomenclatura do Capítulo 3.....	132
Referências do Capítulo 3.....	133
Anexo A3.1 - Diâmetros médios de partículas.....	135
Anexo A3.2 - Porosidade, densidade verdadeira e aparente de partículas de coque.....	140
Capítulo 4 - Preparação, calibração e operação do equipamento.....	143
4.1 - Preparação e articulação dos vários sistemas.....	143
4.2 - Programação e configuração.....	144
4.3 - Verificações preliminares.....	144
4.4 - Calibração e cálculo dos caudais de gás.....	145
4.4.1 - Calibração dos rotâmetros da UCC1.....	145
4.4.2 - Calibração dos rotâmetros da UCC2.....	145
4.4.3 - Utilização da equação de calibração de um rotâmetro.....	146
4.5 - Calibração e medida da temperatura.....	147
4.5.1 - Cálculo da temperatura de medida.....	148
4.5.2 4.5.2 - Calibração de termopares.....	148
4.6 - Calibração e medida da pressão.....	149
4.7 - Calibração do alimentador de carvão.....	149
4.8 - Calibração e medida de concentração gasosa.....	151
4.9 - Preparação dos reactores.....	155
4.9.1 - Procedimentos específicos do reactor RLFZ.....	155
4.9.2 - Procedimentos específicos do reactor RLFX.....	156
4.9.3 - Procedimentos específicos do reactor RPFZ.....	156
4.10 - Operação.....	157
4.11 - Operações de arrefecimento e manutenção dos reactores.....	157
Referências do Capítulo 4.....	159
Anexo A4.1 - Protocolos de calibração de rotâmetros.....	160

Capítulo 5 - Modelos de reactores heterogéneos de leito fluidizado.....	167
5.1 - Introdução .....	167
5.2 - Modelo geral de reactores heterogéneos isotérmicos.....	168
5.2.1 - A transferência de massa entre fases .....	169
5.2.2 - A dispersão axial .....	169
5.2.3 - Condições fronteira .....	169
5.3 - Termos fonte/poço .....	170
5.3.1 - Reacção química homogénea .....	171
5.3.2 - Reacção química heterogénea numa partícula porosa.....	171
5.3.3 - Transporte através da camada de cinzas.....	175
5.3.4 - Transporte através da camada limite das partículas .....	176
5.3.5 - Reacção química heterogénea na periferia do núcleo não convertido de uma partícula .....	177
5.3.6 - Determinação da cinética de reacção heterogénea .....	177
5.3.7 - Algumas considerações adicionais .....	178
5.4 - Modelo de reactores de leito fluidizado.....	179
5.5 - Modelos de mistura de leitos fluidizados borbulhantes .....	179
5.6 - Parâmetros característicos de um leito fluidizado borbulhante de duas fases.....	180
5.6.1 - Natureza e características das partículas do leito (enchimento) .....	181
5.6.2 - Características das bolhas.....	183
5.6.3 - Coeficientes de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão.....	185
5.7 - Modelos analíticos integrais de leitos fluidizados .....	186
5.7.1 - Modelo de Davidson and Harrison de duas fases CSTR-PFR .....	186
5.7.2 - Modelo de Davidson and Harrison de duas fases PFR-PFR .....	188
5.7.3 - Modelo analítico e integral de Grace (1986a) .....	188
5.8 - Modelo analítico e integral com reacção heterogénea .....	188
5.8.1 - Modelo de reacção química e de transferência de massa para as partículas.....	190
5.8.2 - Modelo CSTR-PFR .....	190
5.8.3 - As constantes cinéticas .....	192
5.8.4 - Análise dos resultados dos vários modelos .....	193
5.8.5 - Resultados cinéticos .....	193
5.9 - Considerações gerais sobre a modelização de leitos fluidizados .....	195
Nomenclatura do Capítulo 5 .....	197
Referências do Capítulo 5.....	200
Capítulo 6 - Técnicas estímulo-resposta e modelos de escoamento em leito fluidizado.....	203
6.1 - Introdução .....	203
6.2 - Funções de transferência.....	204
6.2.1 - Convolução.....	204
6.2.2 - Desconvolução .....	206
6.2.3 - Filtragem .....	208

6.3 - Densidade de tempos de residência em reactores .....	208
6.4 - Técnicas estímulo-resposta .....	210
6.4.1 - Estímulo impulso e curva de resposta $E(t)$ .....	210
6.4.2 - Estímulo degrau e curva de resposta $F(t)$ .....	211
6.4.3 - Características estatísticas das curvas de resposta .....	212
6.5 - Modelos teóricos da função densidade de tempos de residência $E(t)$ .....	213
6.5.1 - Modelo de mistura ideal de um reactor pistão .....	213
6.5.2 - Modelo de mistura ideal de um reactor completamente misturado .....	214
6.5.3 - Outros modelos de escoamento em reactores .....	214
6.5.4 - Modelo de distribuição gama.....	215
6.5.5 - Modelo hidrodinâmico do leito fluidizado .....	216
6.6 - Procedimento experimental.....	220
6.6.1 - Equipamento utilizado e ensaiado .....	220
6.6.2 - Aquisição e processamento de séries temporais .....	222
6.6.3 - Condições operacionais .....	223
6.7 - Resultados experimentais.....	223
6.7.1 - Processamento numérico dos dados experimentais .....	223
6.7.2 - Análise dos resultados experimentais .....	226
6.8 - Previsões dos modelos teóricos.....	227
6.8.1 - Curvas $E(t)$ dos modelos teóricos .....	227
6.8.2 - Análise de sensibilidade.....	228
6.8.3 - Outros modelos .....	230
6.9 - Influência dos parâmetros dos modelos no cálculo da velocidade de reacção química.....	230
6.9.1 - Os modelos e a fracção do volume do reactor ocupado pelas bolhas .....	230
6.9.2 - Influência dos modelos na constante de velocidade de reacção química.....	232
6.10 - Conclusão .....	232
Nomenclatura do Capítulo 6 .....	234
Referências do Capítulo 6.....	235
Capítulo 7 - Equilíbrio químico nas reacções de combustão em fase homogénea e heterogénea .....	237
7.1 - A formulação do equilíbrio químico .....	237
7.2 - Formulação não estequiométrica.....	238
7.2.1 - Análise teórica .....	238
7.2.2 - Método de resolução numérica.....	238
7.2.3 - Factor de relaxação .....	240
7.2.4 - Critério de convergência.....	240
7.2.5 - Solução inicial.....	240
7.2.6 - A energia livre de uma espécie química .....	241
7.2.7 - O jacobiano e o hessiano .....	242
7.2.8 - Códigos computacionais .....	242

7.3 - Métodos auxiliares e complementares .....	243
7.4 - Resultados .....	243
7.4.1 - Equilíbrio químico homogéneo .....	243
7.4.2 - Equilíbrio químico heterogéneo .....	243
7.5 - Distribuição de produtos azotados durante a gasificação do carvão .....	245
Nomenclatura do Capítulo 7 .....	249
Referências do Capítulo 7 .....	250
Anexo 7.1 - Jacobiano e hessiano .....	251
Capítulo 8 - Resultados experimentais e sua análise .....	253
8.1 - Mecanismos de reacção e equações cinéticas .....	253
8.2 - Reacção química heterogénea em superfícies sólidas .....	256
8.3 - Reactores e a determinação das características cinéticas .....	258
8.3.1 - Reactor homogéneo .....	258
8.3.2 - Reactor heterogéneo de leito fluidizado .....	259
8.4 - Reacções homogéneas .....	260
8.4.1 - Reacções de decomposição homogénea do $N_2O$ .....	260
8.4.2 - Reacção homogénea do $NO+CO$ .....	263
8.4.3 - Reacção homogénea do $N_2O$ com o $CO$ .....	265
8.4.4 - Reacção homogénea do $O_2$ com o $CO$ .....	266
8.5 - Reacções catalíticas sobre quartzo .....	271
8.5.1 - Reacção catalítica de decomposição do $N_2O$ sobre quartzo .....	271
8.5.2 - Reacção catalítica do $N_2O+CO$ sobre quartzo .....	274
8.5.3 - Reacção catalítica do $NO$ com o $CO$ sobre quartzo .....	276
8.5.4 - Reacção catalítica do $O_2$ com o $CO$ sobre quartzo .....	277
8.6 - Reacção heterogénea do $NO$ com o coque .....	278
8.6.1 - Modelo de reacção heterogénea do $NO$ com o coque .....	278
8.6.2 - Reacção heterogénea do $NO$ e coque de antracite (P0) .....	280
8.6.3 - Reacção heterogénea do $NO$ e coque de carvão vegetal (M2) .....	282
8.6.4 - Reacção heterogénea do $NO$ e coque de carvão activado (A1) .....	285
8.6.5 - Reacção heterogénea do $NO$ e grafite (G5) .....	287
8.6.6 - Conclusões gerais da reacção heterogénea do $NO$ com partículas de coque .....	289
8.7 - Reacção heterogénea do $O_2$ com o coque .....	291
8.7.1 - Modelo de reacção heterogénea do $O_2$ com o coque .....	292
8.7.2 - Reacção heterogénea do $O_2$ com o coque de antracite (P0) .....	294
8.7.3 - Reacção heterogénea do $O_2$ com o coque de carvão activado (A1) .....	296
8.7.4 - Reacção heterogénea do $O_2$ com a grafite (G5) .....	298
8.7.5 Conclusões sobre a reacção do $O_2$ com o coque .....	299
8.8 - Reacção heterogénea do $N_2O$ com o coque .....	300
8.9 - Conclusões .....	303

Nomenclatura do Capítulo 8 .....	304
Referências do Capítulo 8.....	306
Anexo A8.1 - Mecanismos detalhados vs mecanismos globais para reacções químicas.....	307
Capítulo 9 - Conclusões .....	311
9.1 - Do equipamento .....	311
9.2 - Dos modelos de leito fluidizado.....	311
9.3 - Da cinética das reacções.....	312
9.4 - Das restrições e limitações .....	313
Capítulo 10 - Sugestões e recomendações .....	315
10.1 - Esforço de análise.....	315
10.2 - A humidade em coques .....	315
10.3 - Modelização de escoamentos em leito fluidizado.....	315
10.4 - Modelos de leitos fluidizados.....	316
10.5 - Análise XPS .....	316
10.6 - Variável de processo .....	316
10.7 - O papel do CO no ambiente de combustão .....	316
10.8 - O vapor de água na combustão do coque.....	317
10.9 - Recomendações e sugestões finais .....	317
Apêndice A - Descrição dos recursos de suporte utilizados .....	318



## Lista de Figuras

Figura 1.1 – Utilização de energia primária em Portugal (AIE/OCDE, 1971-1993).....	2
Figura 1.2 - Mecanismos de formação e destruição dos óxidos de azoto a partir do carvão .....	9
Figura 1.3 – Representação esquemática dos mecanismos de redução de NO pelo coque e CO .....	19
Figura 2.1 – Reactor laboratorial de leito fluidizado (RLFZ).....	38
Figura 2.2 – Reactor laboratorial de leito fixo (RLFZ).....	41
Figura 2.3 – Reactor piloto de leito fluidizado (RPFZ).....	42
Figura 2.4 – Disposição dos injectores na placa de distribuição de RPFZ .....	44
Figura 2.5 – Disposição e forma dos injectores na placa do distribuidor do reactor RPFZ.....	45
Figura 2.6 – Aspecto geral do leito fluidizado piloto (RPFZ) e seus sistemas auxiliares.....	46
Figura 2.7 – Circuito de gases da Unidade de Comando e Controlo 1 (UCC1) .....	48
Figura 2.8 – Circuito eléctrico de comando manual da Unidade de Comando e Controlo 1 (UCC1).....	49
Figura 2.9 – Circuito eléctrico de comando automático da Unidade de Comando e Controlo 1 (UCC1).....	49
Figura 2.10 – Circuito de gases da Unidade de Comando e Controlo 2 (UCC2) .....	51
Figura 2.11 – Circuito eléctrico de comando manual da Unidade de Comando e Controlo 2 (UCC2).....	52
Figura 2.12 – Circuito eléctrico de comando automático da Unidade de Comando e Controlo 2 (UCC2).....	53
Figura 2.13 – Parafuso de Arquimedes (sem-fim) de alimentação de carvão.....	54
Figura 2.14 – Aspecto geral da instalação do reactor laboratorial RLFZ, do forno e garrafas de gás.....	56
Figura 2.15 – Unidade de Comando do Forno (UCF2).....	57
Figura 2.16 – Circuito eléctrico de comando manual e remoto da Unidade de Comando do Forno 2 (UCF2) .....	57
Figura 2.17 – Sonda de amostragem, arrefecimento e injeção de gás .....	59
Figura 2.18 – Circuito de água de arrefecimento .....	60
Figura 2.19 – Sistema reaccional com o reactor laboratorial de leito fluidizado.....	61
Figura 2.20 – Sistema reaccional com o reactor laboratorial de leito fixo.....	62
Figura 2.21 – Sistema reaccional com o reactor piloto de leito fluidizado .....	62
Figura 2.22 – Sistema de amostragem e análise gasosa .....	63
Figura 2.23 – Aspecto geral do sistema de amostragem e análise gasosa, e do sistema de aquisição de dados e controlo automático.....	64
Figura 2.24 – Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 1 (UCD1).....	67
Figura 2.25 – Circuito eléctrico de comando manual da Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 1 (UCD1) .....	68

Figura 2.26 – Circuito eléctrico de comando automático da Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 1 (UCD1).....	68
Figura 2.27 – Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 2 (UCD2).....	69
Figura 2.28 – Circuito eléctrico de comando manual da Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 2 (UCD2).....	70
Figura 2.29 – Circuito eléctrico de comando automático da Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 2 (UCD2).....	70
Figura 2.30 – Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 3 (UCD3).....	71
Figura 2.31 – Circuito eléctrico de comando manual da Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 3 (UCD3).....	72
Figura 2.32 – Circuito eléctrico de comando automático da Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 3 (UCD3).....	72
Figura 2.33 – Sistema de aquisição e controlo automáticos dos sistemas reaccionais de laboratório.....	75
Figura 2.34 – Sistema de aquisição e controlo automáticos do sistema reaccional piloto .....	76
Figura 2.35 – Unidade de Comando Electrónico 1 (UCE1) .....	77
Figura 2.36 – Unidade de Comando Electrónico 2 UCE2.....	78
Figura 3.1 - Porosimetria de mercúrio de coques de vários carvões (curvas de intrusão).....	106
Figura 3.2 – Coque de antracite (P0D).....	109
Figura 3.3 – Coque de antracite gasificado à superfície com NO (P0DNO). Pormenor de fractura. ....	109
Figura 3.4 – Coque de carvão vegetal (M2D) .....	110
Figura 3.5 – Coque de carvão vegetal gasificado à superfície com NO (M2DNO). Pormenor de fractura. .	110
Figura 3.6 – Coque de carvão activado (A1D).....	111
Figura 3.7 – Grafite (desvolatilizada) (G5D).....	112
Figura 3.8 – Grafite gasificada com NO (G5DNO). Pormenor de fractura.....	112
Figura 3.9 – Coque de antracite P0D atacado com 5000 ppm de oxigénio .....	113
Figura 3.10 – Processamento numérico do pico referente ao azoto de uma partícula de coque atacada com NO 5000 ppm .....	114
Figura 3.11 a,b,c – Espectro de energias XPS (survey) da superfície de G5, A1 e P0.....	116
Figura 3.12 a,b,c– Espectro de energias XPS (survey) da superfície de M2, hulha e P0D.....	116
Figura 3.13 a,b,c –Espectro de energias XPS (survey) da superfície de M2D, M2DNO interior e M2DNO exterior.....	116
Figura 3.14 – Espectro de energias XPS da superfície (exterior) de G5 para os elementos C,N,O .....	117
Figura 3.15 – Espectro de energias XPS da superfície (interior) de M2 para os elementos C,N,O .....	117
Figura 3.16 – Espectro de energias XPS da superfície interior de M2D para os elementos C,N,O .....	117
Figura 3.17 – Espectro de energias XPS da superfície exterior de M2D para os elementos C,N,O .....	118
Figura 3.18 – Espectro de energias XPS da superfície exterior de M2DNO para os elementos C,N,O.....	118

Figura 3.19 – Espectro de energias XPS da superfície interior de M2DNO para os elementos C,N,O.....	118
Figura 3.20 -Análise por difracção de raios-X de coques tratados sob partículas de 1400-2000 $\mu\text{m}$ .....	120
Figura 3.21 – Aspecto das partículas contaminadas de leito do reactor RLFZ.....	122
Figura 4.1 – Caudal de descarga do medidor de orifício MO-ARL/1 em função da perda de carga.....	146
Figura 5.1 – Regimes de escoamento quando um caudal de gás flui através de um leito de partículas sólidas .....	167
Figura 5.2 – Principais regimes em que decorre uma reacção heterogénea.....	172
Figura 5.3 – Diagrama dos diversos regimes de escoamento vertical de gás através de leitos de partículas sólidas. Extraído de Grace (1986b) com adaptações .....	182
Figura 5.4 – Desenho esquemático das várias regiões envolvidas na modelização da reacção do NO com o coque.....	190
Figura 5.5 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética $k_1$ .....	194
Figura 5.6 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética $k$ .....	194
Figura 5.7 – Área interna $S_v$ de coque de antracite calculada a partir dos dados cinéticos.....	195
Figura 6.1 – Diagrama de blocos ilustrando a articulação de sistemas que envolvem a desconvolução do bloco R1 .....	206
Figura 6.2 – Representação e articulação das várias unidades do sistema.....	222
Figura 6.3 – Curvas de resposta observadas $E_{Ao}(t)$ e $E_{Bo}(t)$ , modelos gama de regressão $E_{Ag}(t)$ e $E_{Bg}(t)$ , função densidade de tempos de residência num leito fluidizado obtida por desconvolução $E_d(t)$ e após filtragem $E_f(t)$ e curva $E_{Ac}(t)$ esperada por convolução, para um caudal de $116.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .....	225
Figura 6.4 – Curvas de resposta observadas $E_{Ao}(t)$ e $E_{Bo}(t)$ , modelos gama de regressão $E_{Ag}(t)$ e $E_{Bg}(t)$ , função densidade de tempos de residência num leito fluidizado obtida por desconvolução $E_d(t)$ e após filtragem $E_f(t)$ e curva $E_{Ac}(t)$ esperada por convolução, para um caudal de $76.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .....	226
Figura 6.5 – Curva de desconvolução $E_d(t)$ e curvas de resposta previstas pelos modelos de Grace $E_G(t)$ e de Davidson and Harrison CSTR-PFR $E_D(t)$ e PFR-PFR $E_H(t)$ para um caudal de $116.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (ver Tabela.6.2). .....	228
Figura 6.6– Curva de desconvolução $E_d(t)$ e curvas de resposta previstas pelos modelos de Grace $E_G(t)$ e de Davidson and Harrison CSTR-PFR $E_D(t)$ e PFR-PFR $E_H(t)$ para um caudal de $76.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (ver Tabela.6.2). .....	228
Figura 6.7 – Curva de desconvolução $E_d(t)$ e curvas de resposta previstas pelos modelos de Grace $E_G(t)$ e de Davidson and Harrison CSTR-PFR $E_D(t)$ e PFR-PFR $E_H(t)$ para um caudal de $116.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , com ajuste de $\epsilon_b$ e $\beta$ .....	229
Figura 6.8 – Curva de desconvolução $E_d(t)$ e curvas de resposta previstas pelos modelos de Grace $E_G(t)$ e de Davidson and Harrison CSTR-PFR $E_D(t)$ e PFR-PFR $E_H(t)$ para um caudal de $76.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ com ajuste de $\epsilon_b$ e $\beta$ . .....	229
Figura 6.9– Fracção de volume do leito fluidizado ocupado com bolhas.....	232
Figura 7.1 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono para CHON (moles) 0.1/0.0001/0.005/0.01 .....	245
Figura 7.2 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono para CHON (moles) 0.0051/0.0001/0.005/0.01 .....	245

Figura 7.3 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono CHON (moles) 0.0049/0.0001/0.005/0.01	246
Figura 7.4 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono para CHON (moles) 0.0035/0.0001/0.005/0.01	246
Figura 7.5 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono CHON (moles) 0.0026/0.0001/0.005/0.1247	
Figura 7.6 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono CHON (moles) 0.0024/0.0001/0.005/0.01	247
Figura 7.7 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono CHON (moles) 0.0024/0.0001/0.005/0.1247	
Figura 8.1 – Perfis de concentração de N <sub>2</sub> O no reactor para 1000 ppm de N <sub>2</sub> O em árgon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de 2.4 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.N2O12801	262
Figura 8.2 – Perfis de concentração de N <sub>2</sub> O no reactor para 2000 ppm de N <sub>2</sub> O em árgon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de 2.5 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.N2O22801	262
Figura 8.3 – Perfil de concentração de NO do reactor para 1000 ppm de N <sub>2</sub> O em árgon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de 2.4 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.N2O12801	262
Figura 8.4 – Perfil de concentração de O <sub>2</sub> no reactor para 2000 ppm de N <sub>2</sub> O em árgon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de 2.5 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.N2O22801	262
Figura 8.5 – Perfis de concentração de CO do reactor para uma mistura estequiométrica de NO+CO a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de cerca de 2.4 LPTN.min <sup>-1</sup> (Ref.NOCO1209)	265
Figura 8.6 – Perfis de concentração de NO do reactor para uma mistura estequiométrica de NO+CO a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de cerca de 2.4 LPTN.min <sup>-1</sup> (Ref.NOCO1209).	265
Figura 8.7– Perfis de concentração de N <sub>2</sub> O no reactor para uma mistura de cerca 990 ppmCO+1050 ppmN <sub>2</sub> O em árgon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica, para um caudal de cerca de 2.7 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.N2OCO149	266
Figura 8.8 – Perfis de concentração de CO do reactor uma mistura de cerca 990 ppmCO+1050 ppmN <sub>2</sub> O em árgon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica, para um caudal de cerca de 2.7 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.N2OCO149	266
Figura 8.9– Perfis de concentração de CO do reactor para uma mistura sobre-estequiométrica de O <sub>2</sub> +CO a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de cerca de 2.4 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.COO22181	268
Figura 8.10– Perfis de concentração de O <sub>2</sub> do reactor para uma mistura sobre-estequiométrica de O <sub>2</sub> +CO a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de cerca de 2.4 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.COO22181	268
Figura 8.11– Perfis de concentração de CO do reactor para uma mistura estequiométrica de O <sub>2</sub> +CO a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de cerca de 2.4 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.COO21181	269
Figura 8.12 – Perfis de concentração de O <sub>2</sub> do reactor para uma mistura estequiométrica de O <sub>2</sub> +CO a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de cerca de 2.4 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.COO21181.	269
Figura 8.13 – Conversão de N <sub>2</sub> O em leito fluidizado de quartzo puro de uma mistura com cerca de 1800 ppm em árgon, à pressão atmosférica. N2OL2009	273

Figura 8.14 – Gráfico de Arrhenius relativo à constante de velocidade de reacção catalítica de primeira ordem para a decomposição de $N_2O$ sobre quartzo $k_{12}$ .....	273
Figura 8.15 – Perfis de concentração de $N_2O$ no reactor para uma mistura de cerca 1830ppm $N_2O$ +1700 ppm CO em árgon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica, para um caudal de cerca de 2.6 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.N2OCOR82.....	275
Figura 8.16 – Dependência da constante de velocidade da reacção catalítica $N_2O$ +CO em árgon sobre quartzo em relação à temperatura à pressão atmosférica, para um caudal de cerca de 2.7 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.N2OCOR82.....	275
Figura 8.17 – Perfis de concentração de NO para uma mistura de cerca 1900 ppmNO+1700 ppmCO em árgon a diferentes temperaturas, para um caudal de cerca de 2.6 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.NOCOL209.....	277
Figura 8.18 – Dependência da constante de velocidade de velocidade de reacção catalítica de segunda ordem para a reacção de NO+CO sobre quartzo $k_7$ .....	277
Figura 8.19 – Perfis de concentração de CO no reactor para uma mistura de cerca 1070 ppm $O_2$ +1950 ppm CO em árgon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica, para um caudal de cerca de 2.7 LPTN.min <sup>-1</sup> Ref.O2COR802.....	278
Figura 8.20 – Conversão de NO na reacção com coque de antracite sob a forma de partículas de diferentes granulometrias. ....	281
Figura 8.21 – Distribuição dos produtos de reacção do NO com o coque de antracite para diferentes temperaturas e granulometrias. ....	281
Figura 8.22 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+P0 (por unidade de massa).....	282
Figura 8.23 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+P0 (área total).....	282
Figura 8.24 – Conversão de NO na reacção com coque de carvão vegetal sob a forma de partículas de diferentes granulometrias.....	283
Figura 8.25 – Distribuição dos produtos de reacção do NO com o coque de carvão vegetal para diferentes temperaturas e granulometrias. ....	284
Figura 8.26 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+M2 (por unidade de massa).....	285
Figura 8.27 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+M2 (área total).....	285
Figura 8.28 – Conversão de NO na reacção com coque de carvão activado sob a forma de partículas de diferentes granulometrias.....	286
Figura 8.29 – Distribuição dos produtos de reacção do NO com o coque de carvão activado para diferentes temperaturas e granulometrias. ....	286
Figura 8.30 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+A1 (por unidade de massa).....	287
Figura 8.31 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+A1 (área total).....	287
Figura 8.32 – Conversão de NO na reacção com grafite G5 sob a forma de partículas de diferentes granulometrias. ....	288

Figura 8.33 – Distribuição dos produtos de reacção do NO com partículas de grafite a diferentes temperaturas e granulometrias.....	288
Figura 8.34 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+G5 (por unidade de massa).....	289
Figura 8.35 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+G5 (área total).....	289
Figura 8.36 – Conversão de O <sub>2</sub> na reacção com coque de antracite sob a forma de partículas de diferentes granulometrias.....	295
Figura 8.37 – Distribuição dos produtos de reacção de O <sub>2</sub> com o coque de antracite para diferentes temperaturas e granulometrias.....	295
Figura 8.38 – Conversão de O <sub>2</sub> na reacção com coque de carvão activado sob a forma de partículas de diferentes granulometrias.....	297
Figura 8.39– Distribuição dos produtos de reacção do O <sub>2</sub> com o coque de carvão activado para diferentes temperaturas e granulometrias.....	297
Figura 8.40 – Conversão de O <sub>2</sub> na reacção com grafite sob a forma de partículas de diferentes granulometrias.....	298
Figura 8.41 – Distribuição dos produtos de reacção do O <sub>2</sub> com a grafite para diferentes temperaturas e granulometrias.....	299
Figura 8.42 – Conversão de N <sub>2</sub> O na reacção com grafite sob a forma de partículas de diferentes granulometrias.....	301
Figura 8.43 – Distribuição dos produtos de reacção do N <sub>2</sub> O com a grafite para diferentes temperaturas e granulometrias.....	301
Figura 8.44 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do N <sub>2</sub> O+G5 (por unidade de massa).....	302
Figura 8.45 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do N <sub>2</sub> O+G5 (área total).....	302

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Composição e poder calorífico superior (PCS) médio de alguns combustíveis sólidos, em base seca sem cinzas (humidade em base tal e qual).....	3
Tabela 1.2 – Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a dissociação térmica do N <sub>2</sub> O em diferentes gases de arraste.....	15
Tabela 1.3 – Constantes de velocidade de primeira ordem para a dissociação térmica do N <sub>2</sub> O em azoto sobre diferentes sólidos .....	16
Tabela 1.4 – Constantes de velocidade para a redução heterogénea do N <sub>2</sub> O pelo coque .....	16
Tabela 1.5 - Constantes de velocidade de primeira ordem para a redução heterogénea do NO pelo coque (na ausência de CO como reagente).....	20
Tabela 2.1 – Dimensionamento do distribuidor do leito fluidizado piloto e efeito da dimensão das partículas do enchimento.....	44
Tabela 2.2 – Funções operatórias associadas ao byte de 8 bits de saída/entrada da porta 1 .....	73
Tabela 2.3 – Funções operatórias associadas ao byte de 8 bits de saída (output) da porta 0 .....	74
Tabela 2.4 – Características comerciais dos carvões usados.....	80
Tabela 2.5 – Características comerciais dos gases usados .....	82
Tabela 3.1 – Composição ponderal imediata e elementar do coque.....	102
Tabela 3.2 – Parâmetros da distribuição raiz normal para os vários carvões .....	103
Tabela 3.3 – Diâmetros médios dos vários coques para as várias classes de tamanho (µm).....	104
Tabela 3.4 – Densidades das partículas de carvão e coque usando a água como fluido de deslocamento ....	104
Tabela 3.5 – Áreas BET das partículas de coque.....	105
Tabela 3.6 – Porosidade e área de poros das partículas de coque 1400-2000 µm, usando Hg como fluido de deslocamento .....	106
Tabela 3.7 – Coeficientes de regressão da capacidade calorífica a pressão constante de alguns materiais sólidos do reactor .....	121
Tabela 3.8 – Parâmetros de regressão da condutibilidade térmica de vários materiais sólidos que constituem o leito .....	121
Tabela 3.9 – Propriedades das partículas de enchimento dos reactores RLFZ, RLFX e RPFZ .....	123
Tabela 3.10 – Coeficientes de regressão da capacidade calorífica a pressão constante de alguns gases (Eq. 3.10).....	125
Tabela 3.11 – Parâmetros de regressão da viscosidade dinâmica de alguns gases puros (Eq. 3.11) .....	126
Tabela 3.12 – Parâmetros de regressão da condutibilidade térmica de alguns gases puros (Eq. 3.12).....	127
Tabela 3.13 – Coeficientes da função de regressão múltipla do integral de colisão.....	128
Tabela 3.14 – Tabela de constantes críticas de várias substâncias .....	129

Tabela 4.1 – Parâmetros de regressão das curvas de calibração dos rotâmetros presentes na UCC1 às condições de referência .....	145
Tabela 4.2 – Parâmetros de regressão das curvas de calibração dos rotâmetros presentes na UCC2 às condições de referência .....	146
Tabela 4.3 – Parâmetros da equação de regressão da temperatura absoluta [K] em função da força electromotriz [mV], referidos a um termopar tipo K com junção de referência a 0 °C.....	147
Tabela 4.4 – Parâmetros das equações de regressão da força electromotriz [mV] em função da temperatura absoluta [K], referidas a um termopar tipo K com junção de referência a 0 °C.....	148
Tabela 4.5 – Parâmetros da equação de regressão da pressão absoluta (Pa) em função da força electromotriz (volts) gerada por um sensor de pressão absoluta (calibração) 0-1bar (Eq. 4.9).....	149
Tabela 4.6 – Parâmetros de regressão relativos ao controlador electrónico do alimentador de carvão (Eq. 4.10).....	149
Tabela 4.7 – Parâmetros de regressão relativos a velocidade de rotação do alimentador de carvão (Eq. 4.11) .....	150
Tabela 4.8 – Parâmetros de regressão relativos ao caudal mássico do alimentador de carvão .....	150
Tabela 4.9 – Fracção mássica de antracite triturada por transporte através do parafuso sem-fim.....	151
Tabela 4.10 – Composição ponderal da fracção triturada por transporte por parafuso sem-fim.....	151
Tabela 4.11 – Parâmetros de regressão das curvas de calibração para os vários analisadores de gás.....	153
Tabela 4.12 – Quadro de interferências dos gases para os vários analisadores de gás.....	154
Tabela 4.13 – Parâmetros de interferência para os vários analisadores de gás (Eq. 4.14).....	154
Tabela 5.1 – Velocidade mínima de fluidização do reactor RLFZ .....	182
Tabela 5.2 – Velocidade mínima de fluidização do reactor RPFZ (Tarelho, 1994).....	182
Tabela 6.1 – Parâmetros das curvas de densidade de tempos de residência num sistema laboratorial que inclui um reactor de leito fluidizado laboratorial com 5.2 cm de diâmetro, 150 gramas de leito de quartzo de 125-180 µm, com árgon à temperatura ambiente .....	225
Tabela 6.2 – Parâmetros dos modelos de Grace $E_G(t)$ e de Davidson and Harrison CSTR-PFR $E_D(t)$ de leito fluidizado para vários caudais .....	229
Tabela 6.3 – Características observadas do leito fluidizado para vários caudais .....	231
Tabela 7.1 – Energia livre de uma espécie gasosa ideal ou sólida, pura ou em mistura .....	241
Tabela 7.2 – Composição de equilíbrio (moles) resultante da combustão sub-estequiométrica do coque em ar a 900 K e a 1 atm (CHONS (moles) 1/.0739/1.0389/7.5247/.005).....	244
Tabela 8.1 – Reacções químicas globais do O <sub>2</sub> , NO e N <sub>2</sub> O em árgon durante a combustão de coque em leito fluidizado de partículas de quartzo.....	255
Tabela 8.2 – Constante de velocidade de primeira ordem da reacção homogénea de decomposição do N <sub>2</sub> O em árgon ( $k_{11}$ ).....	263
Tabela 8.3 – Constante de velocidade da reacção homogénea de decomposição do N <sub>2</sub> O em árgon com formação de NO ( $k_{19}$ ) .....	263
Tabela 8.4 – Constante de velocidade da reacção homogénea N <sub>2</sub> O+CO em árgon ( $k_{14}$ ).....	266

Tabela 8.5 – Constante de velocidade de primeira ordem parcial da reacção homogénea $O_2+CO$ em árgon ( $k_{1a}$ ) .....	269
Tabela 8.6 – Constante de velocidade da reacção homogénea $O_2+CO$ em árgon ( $k_{1b}$ ) .....	270
Tabela 8.7 – Reacções químicas elementares do sistema $O_2-CO$ no gás de arraste M (extraído de Westbrook and Dryer, 1981) .....	270
Tabela 8.8 – Constante de velocidade da reacção heterogénea de primeira ordem de decomposição do $N_2O$ sobre quartzo ( $k_{12}$ ).....	274
Tabela 8.9 – Constante de velocidade de reacção heterogénea sobre quartzo de $N_2O+CO$ em árgon ( $k_{15}$ ) ..	276
Tabela 8.10 – Constante de velocidade de reacção heterogénea sobre quartzo de $NO+CO$ em árgon ( $k_7$ )...	276
Tabela 8.11 – Constantes de velocidade de primeira ordem para a redução heterogénea do $NO$ pelo coque referida a unidade de massa (na ausência de $CO$ como reagente) ( $k_9+k_{10}$ ).....	290
Tabela 8.12 – Constantes de velocidade de primeira ordem para a redução heterogénea do $NO$ pelo coque por unidade de área (na ausência de $CO$ como reagente) .....	291
Tabela 8.13 – Constantes de velocidade de primeira ordem para a redução heterogénea do $N_2O$ pelo coque referida à unidade de massa (na ausência de $CO$ como reagente) ( $k_{17}+k_{18}$ ) .....	302



## Capítulo 1 - Introdução

Formada por seres vivos e inanimados, a Terra regista à superfície uma contínua troca de materiais e energia. Os processos naturais, ainda que decorrendo largamente fora de qualquer controlo, têm vindo a ser alterados pela acção persistente e continuada do HOMO SAPIENS, a uma escala de tempo cada vez mais curta, originando situações alarmantes: a poluição do ar, a delapidação de recursos renováveis e não renováveis, a contaminação dos solos e recursos hídricos, a eliminação da biodiversidade e a alteração do clima. Espelho destas preocupações são os fóruns patrocinados pela comunidade internacional nos últimos anos, tais como o de Montreal em 1987 sobre o ozono, a conferência do Rio de Janeiro em 1992 sobre o desenvolvimento sustentado e, mais recentemente, a conferência de Berlim em 1995 sobre o aumento do CO<sub>2</sub> na atmosfera - que deram origem a protocolos de intenção subscritos pela maioria dos países do mundo.

Uma das actividades humanas de maior impacto em termos de qualidade de ambiente são as da conversão de energia. A energia é um dos recursos principais de que a nossa sociedade tecnológica se serve. Esta energia resulta na sua larga maioria da conversão dos recursos energéticos fósseis, de natureza não renovável e com potencial finito quanto a reservas.

### 1.1 - Os recursos energéticos

As formas principais dos recursos energéticos não renováveis incluem: o carvão, o petróleo bruto e o gás natural, alguns dos quais com idades de muitos milhões de anos. É preocupante que, num quadro que se pretende vir a ser de desenvolvimento sustentado, se continue a usar a larga maioria destes recursos fósseis não renováveis directamente para produzir energia térmica. O ideal seria que a cadeia de transformação energética não fosse tão curta, devendo procurar-se que os recursos energéticos fósseis fossem antes uma matéria prima para a indústria de transformação, para produção de novos materiais (plásticos, fibras, fertilizantes, ferro, etc.), de forma a que só as formas materiais mais degradadas e de pior qualidade fossem utilizadas na produção directa de energia, mas que coloca certamente problemas económicos, operacionais e ambientais importantes.

Apesar da tecnologia de transformação energética do petróleo bruto só haver conhecido desenvolvimento significativo após os anos 50, sob vários pontos de vista, não parece haver dúvida de que este é o recurso energético fóssil mais importante. É curioso constatar, contudo, que as tecnologias de transformação energética do carvão são as mais antigas: desde a utilização directa como combustível que parece remontar à antiguidade, passando pela produção de "gás-de-cidade" por gasificação, até aos processos de liquefacção, mais recentes, com os quais se produzem combustíveis de síntese. Desde há alguns anos que se reconheceu no gás natural uma fonte de energia limpa e abundante, que vinha sendo desperdiçada, mas que necessita de uma infra-estrutura de gasodutos de distribuição.

O Clube de Roma, através do estudo encomendado ao MIT em 1972 relativo às perspectivas futuras da humanidade, apontou como uma das suas condicionantes de desenvolvimento o limite dos recursos exploráveis economicamente, nomeadamente os energéticos, com particular atenção para o petróleo bruto. As crises petrolíferas de 1973 e 1979, não propriamente de existência de recursos mas de abastecimento e, logo, de preços, sensibilizaram os organismos governamentais, os sectores industriais e domésticos, e tem levado a um esforço importante de racionalização da utilização dos recursos energéticos não-renováveis, que

passa pela diversificação das fontes, pela maximização da exploração dos recursos renováveis e pelo aumento da investigação na utilização do carvão de uma forma mais adequada em termos ambientais e energéticos.

## 1.2 - Portugal e o carvão

Apesar das reservas mundiais de carvão se encontrarem na União Soviética (64 %), nos Estados Unidos da América (17 %) e na China (12 %), as restantes reservas encontram-se distribuídas por um conjunto de países de quadrantes políticos bastante diverso. Parece assim assegurado o abastecimento do mercado internacional ainda por largos anos, se pensarmos que até ao presente ter-se-ão consumido cerca de 1.7 % de todas as reservas, que se pensa poderem atingir  $7.6 \times 10^{12}$  toneladas, segundo estimativas do U.S. Geological Survey, calculadas na base da actual tecnologia de extracção do carvão e sem considerar os jazigos muito profundos ou pouco espessos (Probstein and Hicks, 1982).

Em Portugal, e como resposta às crises petrolíferas, nasceu o PEN (Plano Energético Nacional) e foi criado o Livro Branco sobre a Energia Nuclear, foram reconvertidos alguns grandes consumidores de derivados do petróleo para carvão (cimenteiras) e até biomassa (papeleiras), foram construídas novas centrais termoeléctricas a carvão, foram criados programas financeiros de incentivos à utilização racional da energia (SIURE) e apoiados organismos de investigação no domínio de novas fontes de energia, nomeadamente as renováveis (biomassa e outras) e do carvão. Neste quadro, tem vindo a ser instalada uma infra-estrutura de distribuição de gás natural destinada à indústria ligeira e ao sector doméstico, com entrada em funcionamento prevista para 1997.

Na Figura 1.1 apresenta-se a utilização de energia primária em Portugal relativa aos últimos anos e a distribuição pelas várias formas energéticas (petróleo, electricidade hídrica e carvão).

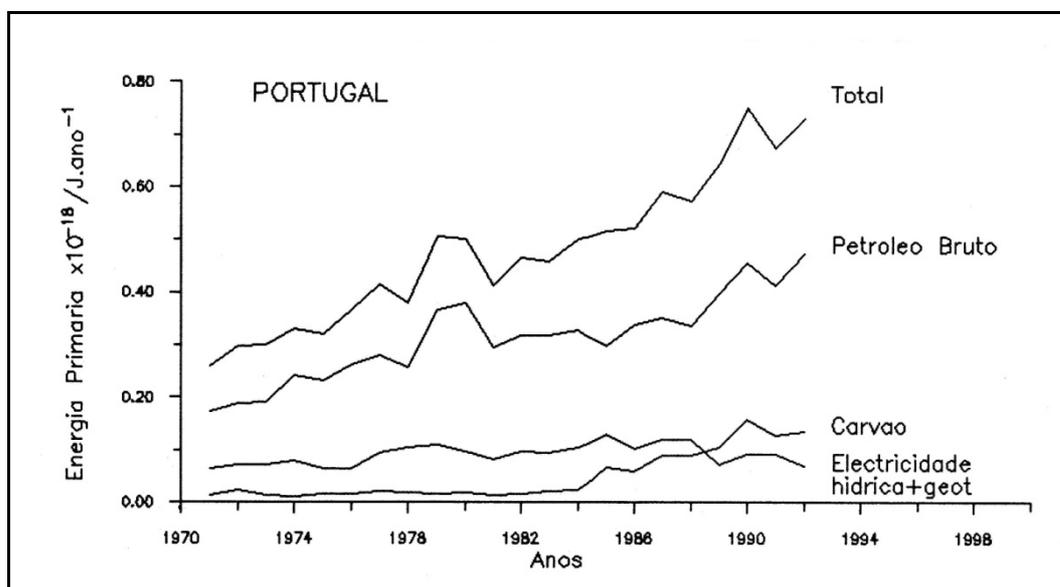


Figura 1.1 – Utilização de energia primária em Portugal (AIE/OCDE, 1971-1993)

A análise da Figura 1.1 torna claro que o crescimento da utilização de energia primária se tem exercido à custa de carvão e petróleo importados, agravado pela seca que tem caracterizado os últimos anos e que tem pautado por uma clara redução da produção hidroeléctrica. A utilização do carvão nacional para produção de energia eléctrica era feita na central termoeléctrica da Tapada do Outeiro (3x50 MW) junto ao rio Douro, onde vinha consumindo antracite das minas do Pejão, de má qualidade (cerca 40% de cinzas), auxiliado com fuelóleo. O arranque das novas unidades em Sines a partir de 1985 e depois em Abrantes a partir de 1992, modificaram completamente o panorama de consumo de carvão em Portugal.

Numa perspectiva de diversificação energética, a utilização do carvão apresenta um interesse óbvio para Portugal, apesar dos poucos recursos nacionais conhecidos terem deixado de ser explorados (antracite das minas do Pejão) pela fraca qualidade e falta de perspectivas desta indústria face aos preços correntemente praticados.

### 1.3 - A utilização do carvão como recurso energético

O carvão é uma rocha sedimentar com origem em materiais orgânicos vegetais e até animais que sofreram um processo de metamorfismo mais ou menos intenso, envolvendo pressão e temperatura, acompanhado de transformações químicas conducentes ao enriquecimento em carbono e perda de voláteis (hidrogénio, oxigénio), processo designado de incarbonização. De acordo com a intensidade do processo sofrido, do tempo e do material original, assim é possível encontrar diversos tipos de carvão que ordinariamente se classificam em quatro grupos ("ranks" ou idades), com um conjunto de características típicas indicadas na Tabela 1.1, livremente adaptadas da literatura.

Tabela 1.1 - Composição e poder calorífico superior (PCS) médio de alguns combustíveis sólidos, em base seca sem cinzas (humidade em base tal e qual)

Tipo	Composição elementar [%]					Voláteis [%]	PCS [MJ/kg]	Humidade [%]
	Carbono	Hidrogénio	Azoto	Enxofre	Oxigénio			
Antracite	91-95	3.0-3.7	0.2-1.5	0.7	0.9-1.0	2-8	36	1
Hulha	91-80	4.0-5.5	0.6-2.8	0.7-1.0	1.7-11	8-42	35	3
Lenhite	70	5	0.4-2.5	1	23	42-53	27	50
Turfa	58	5.5	0.7-3.4	1	35	68	21	93
Carvão veg.	93	2.5	1.0-2.0	0.7-1.0	3	10	35	-
Madeira	50	6	0.7-1.0	1	43	80	19	20

O carvão é utilizado fundamentalmente como fonte de energia térmica, pois reage exotermicamente com o oxigénio, num processo conduzido a temperaturas tipicamente superiores a 650°C. No entanto, o carvão é ainda utilizado como matéria-prima na produção de combustíveis derivados (sólidos e gases) destinados à metalurgia, à produção de gás de cidade, etc.

A combustão de carvão dá-se em três fases: a primeira corresponde à libertação de humidade natural (até temperaturas de cerca de 350 °C), a segunda corresponde à libertação de compostos voláteis (gases e condensáveis, ricos em hidrogénio e oxigénio) até temperaturas de cerca de 650 °C, e finalmente a última fase em que o derivado sólido desvolatilizado do carvão, que denominaremos de coque, é gasificado (acima de 550°C).

O conteúdo em humidade é importante em carvões recentes; o conteúdo em cinzas é fortemente variável depende da localização e processo de génese e é uma condicionante importante do poder calorífico do carvão; o conteúdo em voláteis afecta significativamente a reactividade do carvão; uma importante condicionante da utilização do carvão como combustível é o seu conteúdo em enxofre.

O carvão é um combustível "sujo" pois emite poluentes a todo momento da sua manipulação, razão pela qual a sua utilização dá origem a um impacto ambiental muito importante: liberta partículas de carvão e cinzas (volantes e escória), emite poluentes gasosos (óxidos de enxofre e de azoto durante a sua combustão). O conhecimento da fenomenologia dos vários processos envolvidos na combustão e na formação/destruição de poluentes, o desenvolvimento e aperfeiçoamento das tecnologias de combustão ao nível do equipamento e da sua operação, a aplicação das técnicas de tratamento ao carvão para remoção de inorgânicos (cascalho e pirite), a aplicação adequada das técnicas de despoeiramento e limpeza de gases e a solução do problema de destino final para as escórias - poderão modificar o quadro traçado, mas para o que é necessário prosseguir com as investigações nos vários domínios da ciência e tecnologia do carvão.

As questões atrás abordadas justificam o interesse da comunidade científica internacional avaliada quer pelo número de publicações periódicas quer das conferências internacionais regulares que são

dedicadas à ciência do carvão, e que são espelho do número de grupos de investigação que por todo o mundo se dedicam às variadas questões relacionadas com a sua utilização e do muito que há para fazer.

#### 1.4 - A combustão de carvão em leito fluidizado atmosférico (AFBC)

As tecnologias convencionais de queima de carvão incluem a combustão em grelha para "partículas" de carvão com alguns centímetros de diâmetro e a combustão na forma pulverizada (ou em suspensão) para partículas de carvão de dimensões inferiores a 0.075 mm. Mais recentemente têm vindo a ser comercializados sistemas de combustão de carvão em leito fluidizado atmosférico que operam com granulometrias de carvão entre estes dois extremos; em fase de demonstração encontram-se algumas variantes tais como o leito fluidizado pressurizado e o leito fluidizado circulante.

A tecnologia de combustão de carvão em leito fluidizado apresenta algumas vantagens em relação aos sistemas de convencionais:

- permite a utilização de combustíveis de má qualidade, com teor de cinzas elevado, baixo teor de voláteis;
- opera com a presença de adsorventes sólidos (CaO ou MgO) destinados a controlar as emissões de SO<sub>2</sub>;
- apresenta coeficientes de transferência de calor elevados devido à presença do leito (300-800 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>), o que permite a utilização de permutadores de área mais reduzida e a compactação da caldeira tornando possível extrair até 3 MW.m<sup>-2</sup> para um leito fluidizado atmosférico); com leitos pressurizados é possível compactar ainda mais o leito (Radovanovic, 1986);
- funciona a temperaturas compreendidas entre 800 e 950 °C, o que se traduz em reduções apreciáveis de NO<sub>x</sub>-térmico, relativamente aos sistemas convencionais; pela mesma razão são reduzidas as possibilidades de fusão e colmatação dos permutadores por cinzas fundidas;
- a presença de um contacto íntimo com o enchimento adsorvente ou o próprio carvão pode reduzir de modo importante as emissões de óxidos de azoto (Petrill, 1985);
- é um incinerador de boas características 3T (tempo, temperatura e turbulência);
- opera com partículas até cerca de 1cm, exigindo menos energia de trituração que a combustão pulverizada.

A tecnologia de combustão de carvão em leito fluidizado apresenta algumas desvantagens:

- exige uma potência de ventilação apreciável para vencer as perdas de carga do distribuidor e do leito;
- apresenta uma pequena margem de controlo na produção de vapor;
- está sujeito a erosão e corrosão nos permutadores que estão mergulhados no leito (Stringer, 1986);
- requer um eficiente sistema de despoeiramento, pois os gases de combustão transportam quantidades importantes de partículas finas, incluindo o próprio carvão;
- emite níveis de N<sub>2</sub>O superiores aos verificados nos outros sistemas de combustão de carvão.

O aperfeiçoamento quer das vantagens quer a minimização dos inconvenientes, têm vindo a ser activamente investigados; pretende-se dar mais um modesto contributo com este trabalho, nomeadamente no que concerne à modelização e a compreensão dos aspectos da emissão e redução de óxidos de azoto durante a combustão de coque em leito fluidizado.

#### 1.5 - O controlo da emissão de óxidos de azoto na combustão de carvão

Os óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>=NO+NO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O) são gases poluentes originados pelos processos da combustão (na produção de energia e nos incêndios), por alguns processos industriais e, em larga medida, pelos processos naturais. A emissão de NO<sub>x</sub> para a atmosfera reveste-se de vários problemas de carácter ambiental, conhecidos que são os seus efeitos de toxicidade directa, e especialmente indirecta relacionada com a produção de outros poluentes de natureza fotoquímica, o seu contributo para as chuvas ácidas e o

efeito de estufa; por outro lado a emissão de óxido nitroso ( $N_2O$ ), a que só recentemente foi dada importância, contribui para o efeito de estufa e para a depleção da camada de ozono. Ver Anexo A1.1.

O óxido nítrico (NO) que acompanha os efluentes produzidos pelas reacções de combustão usando ar como fonte de comburente, apresenta três origens possíveis: uma que resulta da oxidação dos compostos orgânicos azotados presentes no combustível (NO-fuel), outra que resulta da oxidação directa do azoto atmosférico pelo oxigénio a alta temperatura (NO-térmico) e outra resultante do ataque ao azoto atmosférico pelos radicais dos hidrocarbonetos existentes nas frentes de chamas de difusão a alta temperatura seguidos de posterior oxidação a NO (NO-prompt ou precoce). O dióxido de azoto ( $NO_2$ ) resulta da oxidação do NO pelo oxigénio do ar, mas só tem condições termodinâmicas para ocorrer a baixa temperatura ( $<125\text{ }^\circ\text{C}$ ). As emissões de  $N_2O$  resultam directa ou indirectamente da oxidação do N-fuel.

A emissão de NO-térmico é particularmente importante no caso nos motores de combustão interna e de explosão e, de um modo geral, nos sistemas de combustão operando a temperaturas acima dos  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Verifica-se que a quantidade de  $NO_x$  emitido por sistemas de combustão aumenta com o excesso de ar e com a temperatura. O NO-precoce apresenta alguma importância no caso da combustão de hidrocarbonetos em chamas de difusão.

O NO-fuel apresenta especial relevância no caso da combustão de carvão, se se atender ao facto de que possui um teor de azoto superior aos outros combustíveis, virtualmente orgânico e portanto não diferenciado. Ao contrário do azoto, o enxofre presente no carvão para além de ocorrer na forma orgânica e portanto indiferenciado, ocorre também na forma mineral ( $FeS_2$ =pirite) por vezes bem diferenciada; deste modo, e ao contrário do azoto, a remoção do enxofre pode fazer-se removendo a pirite por tratamento físico-mecânico do carvão. O enxofre que permanece, ao sofrer combustão é virtualmente convertido a  $SO_2$ ; ao contrário, o azoto orgânico é oxidado em óxidos de azoto, mas uma parte significativa é convertida a azoto atmosférico pelos compostos redutores presentes no meio de reacção (coque, CO) e numa extensão que é fortemente dependente das condições operacionais.

As estratégias usadas para o controlo das emissões de  $NO_x$  actuam, por um lado, ao nível do controlo da sua formação na câmara de combustão, e por outro, ao nível do tratamento dos efluentes.

As medidas que evitam a formação de óxidos de azoto passam pela implementação de modificações do desenho do equipamento de combustão e pela adopção de condições operatórias que passam pela limitação da temperatura de chama e/ou pela redução do excesso de ar (permitido a presença de quantidades significativas de espécies redutoras). A implementação destas medidas pode ser efectuada por modificações no equipamento queimador (mistura controlada de ar e combustível, queimadores multi-orifícios permitindo a coexistência de zonas de mistura rica e pobre) ou ao nível da operação do equipamento de combustão recirculação de gases de combustão (com ou sem "reburning"), dividindo o ar de combustão em ar primário e secundário ("air-staging") e/ou adicionando combustíveis secundários ou outros agentes redutores ("fuel-staging"). Estas estratégias são comuns quer à combustão homogénea (gases e líquidos) quer heterogénea (carvão).

A combustão de carvão em leito fluidizado realiza-se a temperaturas típicas de  $850^\circ\text{C}$ , o que garante a minimização da produção de NO-térmico e torna fundamental o esclarecimento do mecanismo de como o NO se produz a partir da oxidação do carvão, já que se verificam diferenças significativas entre o comportamento dos vários carvões que é necessário compreender ainda.

A admissão de ar por estágios é considerada a técnica mais promissora para o controlo de NO a partir da operação do leito em condições ligeiramente sub-estequiométricas. Ao nível da legislação europeia, está amplamente provado que é possível satisfazer os limites legais para o  $NO_x$  e  $SO_x$ , com base na adição de ar em dois estágios (ar primário através do leito e ar secundário acima do leito).

Nas fontes fixas, o tratamento dos efluentes para remoção dos gases ácidos dos efluentes de combustão ( $NO_x$  e  $SO_x$ ) é feito correntemente por lavagem húmida, por adsorção seca com adsorventes alcalinos (CaO e MgO preparados *in situ* a partir da adição de calcário e/ou dolomito) ou ainda por redução catalítica ou não catalítica. No Japão, em que as normas de emissão de  $NO_x$  são mais restritivas que as europeias, têm vindo a ser activamente desenvolvidos processos de redução que incluem a adição de  $NH_3$  e

ureia aos efluentes para reduzir o NO e dar origem a azoto molecular. Este processo de remoção de NO dos efluentes pode ser feito quer por via catalítica (na presença de óxidos metálicos de vanádio e titânio) e designada de redução catalítica selectiva (SCR), a temperaturas entre 350-450 °C, (Maxwell, 1983), quer não catalítica (SNCR) a temperaturas entre 900-1000 °C (Brown, 1986). Outras espécies com capacidade redutora incluem o CO, hidrocarbonetos, H<sub>2</sub> e o próprio carbono (coque); o uso do NH<sub>3</sub> para redução do NO a N<sub>2</sub> compete com a sua própria oxidação a NO a baixa pressão mas não a elevada pressão (Wallman, 1993). Mais recentemente, tem vindo a ser estudado um outro processo de redução catalítica do NO pelo NH<sub>3</sub> sobre carvão activado a baixa temperatura (<250 °C) e na presença de oxigénio, tendo-se verificado que são mais importantes os óxidos superficiais e a matéria mineral que a área BET ou a estrutura de poros (Ahmed, 1993). Uma espécie intermediária de grande importância nestas reacções catalíticas parece ser o NO<sub>2</sub> que apresenta muito maior actividade em relação ao carvão activado que o NO ou o O<sub>2</sub> (Yamashita, 1993). O interesse destes catalisadores baseados em carvões activados está relacionada com o seu baixo custo e actividade catalítica mesmo a baixas temperaturas e na presença de oxigénio. A adsorção simultânea de SO<sub>2</sub>, e apesar da pequena capacidade de adsorção do SO<sub>2</sub> pelo carvão activado, tem vindo ser tentada impregnando-o com metais como o cobre ou magnésio.

Nas fontes móveis, as tecnologias activas de eliminação de NO<sub>x</sub> dos gases de combustão incluem o uso de catalisadores de platina e o controlo apertado do excesso de ar de forma a permitir a existência de quantidade suficiente de CO para reduzir o NO; nestas circunstâncias é curioso verificar contudo que este dispositivo faz aumentar as emissões de N<sub>2</sub>O cerca de 3 vezes (Hayhurst, 1992).

As condições operatórias recomendadas para a combustão de carvão em leito fluidizado apontam para excessos de ar entre 10 a 40 %, temperaturas próximas de 850 °C, relação de adição Ca/S de 1.5 a 3, relação ar primário/secundário 70/30 e 4 a 6 % de O<sub>2</sub> nos gases de exaustão. Khan and Gibbs (1991) recomendam que a operação otimizada da combustão de carvão num leito fluidizado atmosférico na presença de CaO tendo em vista a redução simultânea de NO<sub>x</sub> e SO<sub>2</sub>, deve ser deduzida a partir do ensaio do leito e análise gráfica do SO<sub>2</sub> e do NO<sub>x</sub> como variáveis e a distribuição de ar primário/secundário e temperatura do leito como parâmetros; nas condições indicadas, as emissões de SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> atingem os 500 e os 300 ppm respectivamente; á temperaturas superiores a redução da retenção do SO<sub>2</sub> é dramática.

É necessário acrescentar em contraponto, que a optimização de um sistema de combustão sob o ponto de vista da emissão de poluentes coloca alguns problemas ao nível da maximização da eficiência energética. Assim o controlo da emissão de SO<sub>2</sub> com calcário e/ou dolomito faz aumentar as emissões de CO<sub>2</sub> devido à sua calcinação a CaO/MgO, provoca ainda mais poeiras e mais cinzas e acarreta a diminuição da eficiência energética (devido a perdas de calor sensível, perdas com a reacção de calcinação que é endotérmica). O controlo de NO<sub>x</sub>, pelo seu lado obriga a operar em condições de baixa temperatura próximas da estequiometria (para poder manter condições redutoras) o que é também, em primeira aproximação, incompatível com a maximização da eficiência energética.

As emissões de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e partículas durante a combustão de carvão e outros combustíveis fósseis já estão regulamentadas em Portugal pelo Decreto-Lei nº352/90 de 9 de Novembro e pela Portaria nº286/93 de 12 de Março, que transcreve normas comunitárias na matéria. Interessante é ainda verificar que a mesma regulamentação aplicada aos sistemas de incineração de resíduos sólidos urbanos e de resíduos tóxico-perigosos, especifica claramente as condições a que a operação deve respeitar, impõe normas de emissão para vários parâmetros incluindo SO<sub>2</sub> e poeiras, mas é omissa em relação aos óxidos de azoto!

A operação otimizada de um sistema de combustão tendo em conta os vários pontos de vista referidos e em particular a minimização da emissão dos óxidos de azoto, passa certamente ainda por um maior esclarecimento do mecanismo de como estes são originados a partir da oxidação do carvão.

## **1.6 - As emissões de óxidos de azoto na combustão de carvão em leito fluidizado**

A emissão de óxidos de azoto durante a combustão de carvão em leito fluidizado é o resultado do balanço entre as reacções de formação por um lado e de destruição pelo outro. As reacções de formação de óxidos de azoto dizem respeito às reacções de oxidação dos compostos azotados presentes nos voláteis

(reacção rápida) e à oxidação do azoto presente na matriz carbonácea (reacção lenta que se dá concomitantemente com a gasificação do coque); as reacções de destruição dizem respeito ao facto dos óxidos de azoto produzidos poderem reagir com os compostos redutores presentes no ambiente de reacção (reacções de redução), ou se decomporem a alta temperatura ( $N_2O$ ), para dar  $N_2$ . Naturalmente a distinção entre reacções de formação e de destruição é um assunto cujo discernimento não se espera fácil, dado por um lado a complexidade do sistema e por outro o facto de apenas se poder observar o resultado final; o respectivo entendimento certamente muito ajudaria à previsão de emissões e à tomada de medidas cautelares de minimização dessas emissões.

Este conjunto de reacções efectua-se de forma homogénea e heterogénea, envolvendo um largo número de espécies gasosas, a larga maioria em concentrações muito baixas (radicais e iões) com abundância e composição mal conhecidas, um pequeno número de espécies gasosas de composição bem definida que compõem o balanço mássico em certamente mais de 99 %, e um pequeno número de espécies sólidas, contaminadas com diversas impurezas, intervindo nas reacções através das suas superfícies de contacto com o gás, e de composição desconhecida. Nestas circunstâncias compreende-se a incerteza e até o antagonismo de alguns resultados determinados a partir de observações *in situ*; por outro lado as observações efectuadas em ambientes laboratoriais mais controlados podem dar visões redutoras da realidade pois não permite os sinergismos e antagonismos dos sistemas complexos.

As interpretações das observações estão normalmente associadas a escolhas o que torna mais difícil a comparação de dados. Independentemente dos mecanismos de reacção possíveis, existe contudo um conjunto de factores operacionais que deverão ser adequadamente quantificados e analisados antes de se estabelecer cinéticas, mecanismos, correlações, etc. Estes factores operacionais são os seguintes:

- abundância de oxigénio e hidrogénio no ambiente de reacção;
- temperatura;
- natureza e concentração de carvão e respectivo conteúdo em azoto;
- teor de humidade e de voláteis (idade do carvão);
- presença de catalisadores (coque,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ , cinzas).

A conjugação destes factores favorece certas vias de reacção em detrimento de outras. Daqui a multiplicidade de observações e até disparidade de conclusões e de mecanismos que vem proliferando na literatura.

De acordo com Petrill *et al.* (1985), as emissões de  $NO_x$  em fornalhas de carvão pulverizado apontam para valores entre 400 a 1000 ppm  $NO_x$ , contra 200 a 500 ppm para o mesmo tipo de sistema mas dotados de queimadores de jactos múltiplos; para os leitos fluidizados borbulantes são apontados valores entre 100 a 250 ppm de  $NO_x$ , e entre 50 a 300 ppm para os leitos circulantes.

Para Gavin *et al.* (1991) não existem mesmo valores típicos para a emissão de óxidos de azoto durante a combustão de carvão em leitos fluidizados, pois estes dependem das condições de combustão e da presença de  $CaO$ ; em todo o caso aponta para valores de cerca de 760 e 55  $mg.m^{-3}$  de  $NO$  e  $N_2O$ , respectivamente, em leito fluidizado atmosférico e 490 e 105  $mg.m^{-3}$  para leitos fluidizados circulantes. O mesmo autor determinou ainda valores de cerca de 50 % para a conversão do azoto de diversos tipos de carvão no conjunto dos óxidos de azoto ( $NO+N_2O$ ) durante a combustão em leito fluidizado de areia e crescendo ligeiramente com a temperatura; nestas circunstâncias observou que a conversão em  $NO$  aumentava linearmente com a temperatura enquanto que a de  $N_2O$  diminuía de forma igualmente linear, na gama de temperaturas entre 750 a 950°C, em 6 % de  $O_2$ . O aumento da concentração de  $O_2$  traduz-se no aumento na conversão de fuel-N em  $NO$  e  $N_2O$ . A presença de  $CaO$  faz aumentar a conversão fuel-N para  $NO$  para valores de cerca de 80 % e de forma quase independente da temperatura; o contrário acontece ao  $N_2O$  que representa apenas cerca de 5 % do N-fuel decrescendo ligeiramente com a temperatura.

De um modo geral pode concluir-se que as aplicações convencionais emitem baixos níveis de  $N_2O$  (<30  $mg.m^{-3}$ ), ao contrário dos leitos fluidizados circulantes que podem atingir 380  $mg.m^{-3}$ , enquanto que os leitos fluidizados borbulhantes se ficam até aos 108  $mg.m^{-3}$  (Bonn, 1995).

Os estudos das reacções de formação e destruição dos óxidos de azoto têm como referências de base os trabalhos de Beér nos EUA e UK, Furusawa no Japão e de de Soete na França nos anos setenta e oitenta.

No final dos anos oitenta recrudescceu o interesse pelo seu estudo devido a ter sido concluído que um dos óxidos de azoto tradicionalmente considerado de pouca importância ambiental, o  $N_2O$ , apresentar um papel importante na depleção do ozono estratosférico. Actualmente a liderança desta investigação pertence aos nórdicos.

### 1.7 - A libertação de compostos azotados na combustão do carvão em leito fluidizado

Os compostos azotados presentes nos carvões têm origem nos aminoácidos vegetais e/ou animais, na clorofila, e certamente na lenhina que impregna a celulose na madeira. O carvão apresenta em média 10 a 30 vezes mais azoto que a madeira devido às perdas de  $CO_2$  e  $H_2O$  durante a incarbonização. O azoto dos carvões aparece exclusivamente na forma orgânica em estruturas aromáticas (piridinas e pirróis) e eventualmente, nos carvões mais jovens, em pequena quantidade em formas aminadas. Os estudos recentes usando a técnica de XPS confirmaram a presença do azoto fundamentalmente em estruturas piridínicas e pirrólicas, indiciando ainda uma terceira estrutura (menos abundante) mas que dificilmente poderá corresponder a estruturas aminadas (Kelly, 1991).

A libertação de compostos azotados durante a combustão de carvão dá-se em duas fases:

- a primeira acontece durante a libertação de voláteis (N-volátil), isto é, acompanhando os alcatrões e com a duração de alguns segundos, conforme observa Pereira (1975), Essenhigh (1981), Radovanovic (1986);
- a segunda fase, cerca de duas ordens de grandeza mais lenta, segundo refere Beér *et al.* (1980a), dá-se concomitantemente com a gasificação da matriz sólida residual (N-fixa), como resultado do ataque pelo oxigénio ou outro agente ( $CO$ ,  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $H_2O$ , etc.).

O processo de desvolatilização é muito complexo; a composição dos voláteis e do coque depende de entre outros factores: da composição e tipo de carvão, da taxa de aquecimento, da temperatura final, do tempo de desvolatilização, da dimensão das partículas e da natureza da matéria mineral presente, entre outros.

Nas condições do leito fluidizado, em que as taxas de aquecimento das partículas podem atingir  $1000 K.s^{-1}$ , a desvolatilização ocorre antes da combustão (Essenhigh, 1981). Os voláteis que se libertam incluem gases, vapores orgânicos simples, alcatrões e água. Os primeiros são constituídos de  $CO$ ,  $CO_2$ , algum  $H_2$  e hidrocarbonetos para além de traços de compostos azotados incluindo  $HCN$ ,  $N_2$  e  $NH_3$ . Os líquidos orgânicos e alcatrões são pirolisados a carbono e gases, às condições de operação do leito fluidizado segundo refere Hebden (1981). Os alcatrões são misturas complexas de compostos orgânicos com estruturas cíclicas (benzeno) e heterocíclicas (piridinas e pirróis). A desintegração térmica da matriz sólida do carvão durante a desvolatilização dá origem a estruturas que se libertam em bloco, e que ao sofrer pirólise dão origem fundamentalmente  $HCN$  e muito pouco  $NH_3$ . Ver Figura 1.2.

O  $HCN$  é assim o produto final de degradação dos anéis aromáticos em detrimento do  $NH_3$  que pode resultar apenas das cadeias alifáticas em formas aminadas (Kirner, 1945). As observações de Baumann *et al.* (1991) para além de confirmar o comportamento atrás referido, mostraram que, durante a pirólise de vários carvões, o  $HCN$  é o produto primário obtido a partir da pirólise das formas azotadas presentes nos voláteis, mas a presença de  $H_2$  dá origem à formação de  $NH_3$ . A presença de formas aminadas ou amino substituídas parece apenas existir em turfas; nos carvões mais antigos não há razões que evidenciem a sua presença como tal (Kelly, 1991).

A fracção do azoto total que acompanha os voláteis durante a pirólise a alta temperatura depende da idade do carvão; de um modo geral nos carvões mais antigos o azoto é mais estável e permanece no coque (Kirner, 1945); estes mesmos carvões apresentam um conteúdo inferior em oxigénio e portanto forma-se menos água pelo que o aparecimento de  $NH_3$  por gasificação do coque com  $H_2O$  é inibido (o vapor de água protege a decomposição da amónia tal como os ácidos  $HCl$  e  $H_2S$ , ao contrário do  $O_2$  que decompõe o  $NH_3$ ).

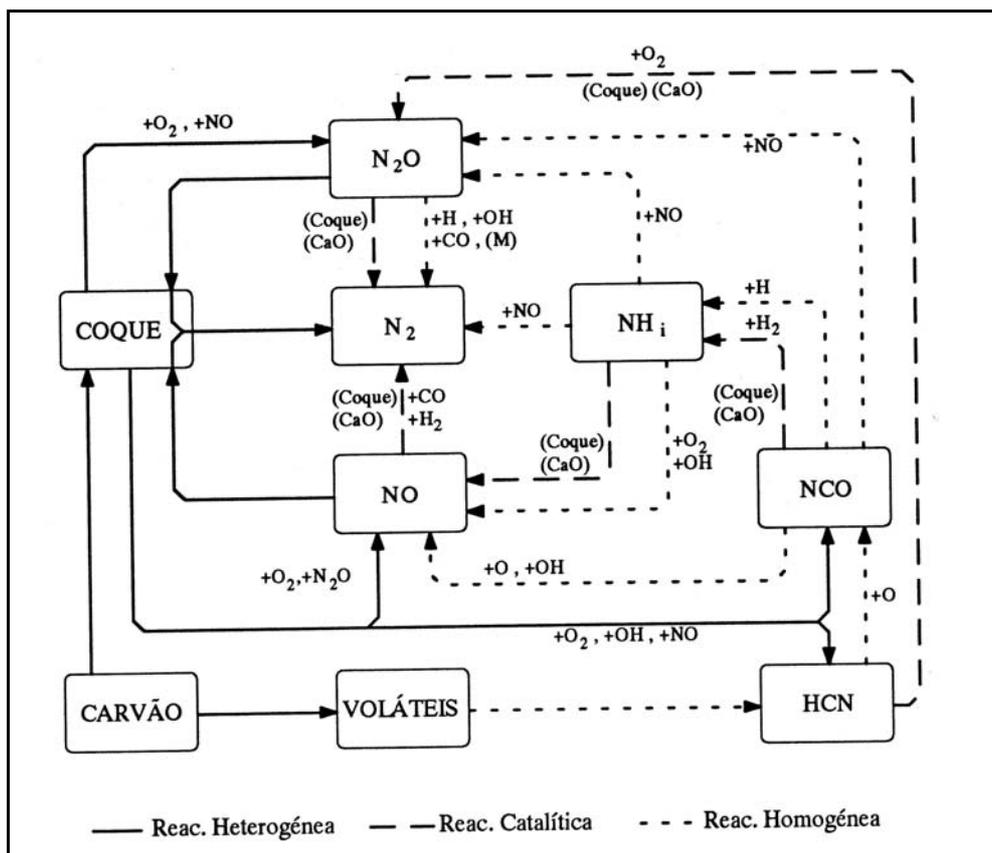


Figura 1.2 - Mecanismos de formação e destruição dos óxidos de nitrogénio a partir do carvão

Aparentemente a contrastar com o que atrás ficou referido em relação à distribuição de produtos finais de degradação do azoto a partir dos voláteis, Aho *et al.* (1993) mostraram a presença de largas quantidades de  $N_2$ , e de  $NH_3$  em comparação com HCN, para a pirólise conduzida com turfas e com hulhas de elevado teor em voláteis. A explicação para esta observação parece estar no facto de que nas condições de pirólise o HCN é susceptível de ser hidrolisado a  $NH_3$  por  $H_2O$  e  $H_2$ ; a alta pressão forma-se mais  $NH_3$  que HCN



Os estudos de Pohl and Sarofim (1976) sobre o comportamento dos componentes azotados do carvão por pirólise até se atingir peso constante (cerca de 20 minutos a 2100 K e 12 horas a 600 K, para partículas com 0.030-0.070 mm) - levaram Beér *et al.* (1980a) a concluir que para temperaturas típicas da combustão de carvão em leito fluidizado (1000-1200 K) a fracção de azoto libertado corresponde a 18-35 % para carvões betuminosos e 10-25 % para as lenhites; mostrou ainda que em mistura rica, o azoto tende a ficar retido na fracção carbonácea residual.

Os trabalhos posteriores de Solomon and Colket (1978), para tempos mais curtos (18-80 s), taxas de aquecimento de  $600 \text{ K.s}^{-1}$ , e partículas com cerca de 0.200 mm, permitiram-lhes concluir que o azoto se encontra fortemente ligado nas estruturas moleculares cíclicas que compõem o carvão. Quando é degradado termicamente, estas estruturas libertam-se em bloco, fazendo parte dos alcatrões já que se verificou que a composição dos alcatrões em termos de azoto era constante. Constatou-se ainda no mesmo trabalho que os alcatrões representavam uma fracção da massa total sensivelmente constante a temperaturas de desvolatilização superiores a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . O mesmo trabalho de Solomon mostrou que as formas gasosas de azoto, libertam-se em quantidades mais significativas às temperaturas mais elevadas, aparentemente à custa da decomposição directa do coque; o facto do azoto presente no coque e nos alcatrões parecer possuir a mesma estrutura química, levou à conclusão de que a diferença na eficiência de conversão de azoto deve-se apenas às condições de combustão. A temperaturas superiores a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  a composição em azoto da fracção residual sólida parece diminuir definitivamente, pelo menos para tempos de residência grandes.

Fine *et al.* (1974) concluiu que a eficiência de conversão de fuel-N em NO é consideravelmente maior em chamas de pré-mistura que em chamas de difusão. Para o caso da combustão de carvão pulverizado, a maior parte do fuel-N é volatilizado antes que aconteça a combustão da partícula e arde em chamas com as mesmas características de chama de difusão. Quando a desvolatilização não é suficientemente rápida, os voláteis ardem à superfície externa das partículas. Baixas conversões de fuel-N para NO são esperadas para rápidas e completas desvolatilizações do carvão, condições que são favorecidas pelos carvões com bastantes voláteis, ar primário escasso e altas taxas de aquecimento das partículas. A influência do tamanho das partículas, nomeadamente na velocidade de perda de voláteis, é notória no que respeita ao tempo necessário para atingir equilíbrio térmico. Para o caso do carvão pulverizado em que o efeito de radiação e recirculação de gases provoca taxas de aquecimento da ordem de  $10^4$ - $10^5$  K.s<sup>-1</sup>, uma partícula de 0.001 mm fica em equilíbrio térmico num milionésimo de segundo enquanto que para uma de 0.100 mm são necessários dez segundos (Fine *et al.*, 1974).

Os estudos de combustão homogénea de Fenimore (1972), evidenciaram que a formação de óxidos de azoto é insensível à estrutura molecular dos compostos de azoto ensaiados. A combustão catalítica de hidrocarbonetos dopados com NH<sub>3</sub> ou metilamina permitiu chegar à mesma conclusão Chu *et al.* (1981). Svoboda and Hartman (1991) estudando a combustão de misturas de líquidos orgânicos contendo azoto sob várias ligações, permitiu-lhe concluir que o tipo de ligações era de menor importância com a excepção dos compostos do tipo nitrobenzeno que conduziam a um aumento da conversão em NO<sub>x</sub>; a conversão de fuel-N em NO<sub>x</sub> é tanto menor quanto maior for o conteúdo em azoto do combustível.

De um modo geral a desvolatilização de carvão às temperaturas de combustão dá origem a um sólido que tende a reter o azoto sob compostos termicamente muito estáveis (nitrilos orgânicos), e que só se decompõem a partir de temperaturas superiores a 950 °C. Baumann *et al.* (1991) realizou a pirólise de carvões a temperaturas compreendidas entre 700 e 1000 °C, mostrou que a larga maioria do azoto, cerca de 70 a 90 %, permanece no coque.

No caso do azoto presente no coque, e nas condições de temperatura típicas de um leito fluidizado, o azoto da matriz de coque só é libertado por gasificação concomitante do carbono. Na combustão, o agente de gasificação por excelência é o O<sub>2</sub>, mas existem outros tais como o vapor de água, o CO<sub>2</sub> (reação de Boudouard), ou os óxidos de azoto (NO e N<sub>2</sub>O). As reacções envolvidas são heterogéneas e os mecanismos são mais difíceis de estabelecer. Para o efeito, as variáveis operacionais que afectam a velocidade de reacção química incluem: a temperatura, o diâmetro das partículas e a sua reactividade; tradicionalmente, consideram-se ainda a área interna BET e a porosidade do coque. A libertação de compostos azotados por gasificação do sólido, dá origem a azoto molecular (N<sub>2</sub>) e a óxidos de azoto (NO e N<sub>2</sub>O).

Em leito fluidizado, embora os tempos de desvolatilização sejam curtos, esses valores são comparáveis com os tempos de circulação de sólidos, pelo que a destruição de voláteis depende da posição do local de alimentação de carvão e da velocidade de circulação de sólidos (Beér, 1980a). Aparentemente, para carvões que apresentem humidade e voláteis em quantidade significativa, às taxas de aquecimento típicas de leitos fluidizados, a quantidade de voláteis que se liberta faz com que as partículas flutuem à superfície do leito, e só quando esse processo se esgota é que elas são arrastadas para o seu interior. Nestas condições os voláteis são oxidados no "freeboard" e o coque é gasificado no meio das partículas do leito.

Na revisão que faz a este assunto, Johnsson (1994) indica que se pode tirar as seguintes conclusões:

- a libertação de NH<sub>3</sub> a partir de carvões mais recentes é maior ou igual aos mais antigos (hulhas e antracites); o inverso verifica-se para o HCN;
- o HCN é o produto de pirólise mais importante a elevada temperatura.

## 1.8 - Origem de óxidos de azoto na combustão de carvão em leito fluidizado

Os óxidos de azoto que se formam durante a combustão, têm origem quer na oxidação homogénea e heterogénea do HCN e NH<sub>3</sub> produzidos a partir da degradação dos voláteis, quer da oxidação heterogénea do N-coque. Felizmente, nas condições de operação da combustão de carvão em leito fluidizado, para além dos

óxidos de azoto, uma parte substancial do azoto é convertido também a  $N_2$  directamente ou indirectamente através das reacções de redução dos óxidos de azoto como se verá adiante.

As reacções homogéneas e heterogéneas envolvendo os compostos azotados do carvão no ambiente de combustão local são certamente marcadas pelos vários factores tais como a temperatura, o tipo de coque, a fracção ponderal de azoto no carvão, a presença de superfícies catalíticas e o potencial redox local (ou seja pela composição do meio gasoso junto à interface em termos das várias espécies químicas, e em particular pela abundância de oxigénio e hidrogénio). A complexidade destas condições justifica o facto de os mecanismos de formação e redução dos óxidos de azoto deverem ser entendidos como observações ou aproximações pontuais (por exemplo em condições homogéneas), faltando ainda uma visão clara do conjunto.

O HCN é a forma volátil azotada resultante da pirólise dos alcatrões produzidos por pirólise de carvão; de acordo com Hupa and Kilpinen (1992) o mecanismo de oxidação homogénea do HCN a óxidos de azoto está relativamente bem estabelecido, admitindo-se que numa primeira fase é facilmente oxidado a NCO, cuja oxidação posterior está muito dependente das condições de combustão locais. A alta temperatura o NCO é preferencialmente atacado pelos radicais H e OH para dar  $N_2$  e NO; á temperaturas mais baixas (c.a. 825 °C), as mais baixas concentrações daqueles radicais permite o aparecimento de quantidades significativas de  $N_2O$ ,  $N_2$  e NO. Ver Figura 1.2. Apesar disto, verifica-se a presença nos produtos de pirólise de quantidades importantes de  $NH_3$  cuja origem é difícil de explicar (Nelson *et al.*, 1992); estes autores mostraram que a pirólise de carvões betuminosos dá origem à presença quer de HCN quer de  $NH_3$  a partir de 500 °C, mas que o primeiro exhibia uma tendência claramente crescente até 1000°C enquanto que o  $NH_3$  exhibia um máximo algures a cerca de 800°C. Nas condições de combustão em leito fluidizado, o HCN reage muito rapidamente de forma homogénea ou catalítica, e isto poderá explicar as baixas concentrações de HCN medidas *in situ*. De acordo com Hupa and Kilpinen (1992), nas condições de um leito fluidizado, as reacções de formação do  $N_2O$  de maior interesse envolvem o NO e o NCO. O HCN é o precursor principal da formação de  $N_2O$ , em detrimento do  $NH_3$  cuja oxidação origina principalmente NO.

A cinética das reacções elementares homogéneas encontra-se relativamente bem estabelecida; Miller & Bowman (1989) fizeram uma revisão da química do azoto, que incluiu uma extensa lista de reacções homogéneas e suas constantes de velocidade; a inclusão destes dados em determinados códigos computacionais tais como SENKIN e CHEMKIM (Kee *et al.*, 1989) tem permitido modelizar estes sistemas reactivos no sentido de prever a distribuição de produtos e nomeadamente de compostos de azoto.

A oxidação do coque acarreta a libertação do N-coque sob a forma de NO,  $N_2O$  e  $N_2$ , embora se admita a formação de  $NH_3$  e HCN. A gasificação do coque com vapor de água ou hidrogénio converte o azoto presente quantitativamente em amónia; na ausência de vapor de água não há lugar para a formação de amónia (Kirner, 1945). Nas condições de combustão, a conversão de N-coque a NO varia entre 20 a 80 % e de 1.5 a 16 % para o  $N_2O$ , verificando-se um aumento da conversão em óxidos de azoto com a extensão da combustão de partículas. A conversão final em óxidos de azoto é o resultado final da acção de vários factores (temperatura de combustão, idade, concentração de  $O_2$ , tamanho de partícula e conteúdo em azoto do coque) e ainda da redução dos óxidos de azoto pelo coque.

A presença de certas substâncias sólidas como o CaO induz grandes modificações devido ao efeito catalítico perpetrado pelas suas superfícies. É sabido desde há algum tempo (Tsujiura, 1983), que o CaO catalisava a redução do NO a  $NH_3$  na presença de hidrogénio; nestas condições a oxidação posterior do  $NH_3$  daria origem a NO em detrimento de  $N_2O$ .

Leppälahti and Kurkela (1991) mostraram que na ausência de  $O_2$  e na presença de CaO durante a pirólise, as formas hidrogenadas ( $H_2$  e  $H_2O$ ) dão lugar ao aumento da formação  $NH_3$  e diminuição de HCN, devido presumivelmente à redução da formação de alcatrões e ao facto do intermediário HCN dar origem a  $NH_3$ : aliás o próprio NO, nas mesmas condições, é cataliticamente reduzido pelo  $H_2$  a  $NH_3$ . A oxidação posterior desta mistura justifica que os níveis de emissão de NO sejam superiores aos de na ausência de CaO (este catalisa a formação e oxidação do  $NH_3$ ) e pequenas as emissões de  $N_2O$  que resultam essencialmente da oxidação do HCN.

A oxidação do NH<sub>3</sub> dá origem a NO na presença do O<sub>2</sub> catalisada pelo CaO, que é também um catalisador da decomposição do N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub>. Por outro lado os valores elevados que se observam de NH<sub>3</sub> na combustão de carvão, e que não encontram justificação nos compostos aminados do carvão, poderão estar relacionados com a hidrólise do HCN pelo vapor de água sobre a superfície do CaO (c.a.700 °C).

Lohuis *et al.* (1992) estudando a formação de N<sub>2</sub>O por combustão de diversos carvões em leito fluidizado laboratorial de quartzo (enchimento em SiC) mostrou que a fracção de conversão do fuel-N em NO crescia com a temperatura e a de N<sub>2</sub>O diminuía, e da mesma forma sucedia com os respectivos coques; neste último caso a conversão em NO é ainda idêntica à do carvão, mas a conversão N-coque em N<sub>2</sub>O, embora diminua com a temperatura, é significativamente inferior.

Esta mesma tendência foi observada por Gavin and Dorrington (1991) que acrescentou que este comportamento é linear e que a soma NO+N<sub>2</sub>O é quase constante; a presença de CaO faz diminuir substancialmente as emissões de N<sub>2</sub>O mas incrementa as de NO, tornando-as quase constantes com a temperatura. Este autor interpreta este comportamento sugerindo que se deve ao facto do CaO catalisar a oxidação do CO pelo O<sub>2</sub>, formado preferencialmente a alta temperatura, diminuindo a concentração local de CO e conseqüentemente a velocidade de redução do NO pelo CO.

As reacções de gasificação de um sólido como o coque por um gás envolve um conjunto de espécies de transição à superfície, isto é na interface gás-sólido, comumente designados por complexos de superfície, os mais importantes dos quais derivam do oxigénio. Os complexos oxigenados de superfície são um conceito comum a todos quantos pretendem interpretar a gasificação do coque pelo oxigénio, e corresponde a uma espécie em que o oxigénio se encontra quimicamente ligado aos átomos de carbono superficiais do sólido, aqui representados por (-CO); uma superfície limpa de óxidos representa-se por (-C); outros complexos de superfície são possíveis (ex: (-CN), (-CNO), etc.), no entanto, tal como nos casos anteriores, a sua caracterização termodinâmica ainda está por fazer; a caracterização da sua abundância na superfície já é possível por técnicas espectrofotométricas de raios X (XPS). A estabilidade e abundância dos complexos de superfície estão intimamente ligadas com a temperatura e a reactividade do coque (Puri, 1970 e Essenhigh, 1981). A reactividade do coque é um conceito que pretende traduzir a facilidade com que determinado coque intervém numa reacção, quando comparado com outro nas mesmas condições operacionais; admite-se que um coque é mais reactivo que outro se dispuser de maior número de átomos de carbono por unidade de superfície sob certa orientação (vértices e arestas das cristalites) contra os carbonos em posição basal; a corroborar esta visão aparecem os carbonos amorfos (isotrópicos) que são muito mais reactivos que as grafites (anisotrópicas); uma estimativa da maior ou menor reactividade dos coques pode ser efectuada através da medida da área disponível para adsorção física de certos gases como o N<sub>2</sub> (BET) ou CO<sub>2</sub> (DR).

O mecanismo de Soete (1989a) para a oxidação do N-coque pelo O<sub>2</sub> passa pela sua quimiadsorção dissociativa à superfície do carbono



e desadsorção de NO e N<sub>2</sub>O através de



e



acompanhadas de gasificação da superfície através reacções(ver adiante) R8, R10, R12, R13 e R17.

A formação heterogénea de N<sub>2</sub>O a partir da oxidação do N-coque é sem dúvida uma questão importante e parece dar-se através do ataque à superfície pelo NO da fase gasosa. Efectivamente, a presença de NO adicional dá um pequeno aumento de N<sub>2</sub>O (Dam-Johansen *et al.*, 1993); na presença 2 % de O<sub>2</sub> Kramer and Sarofim (1994) observaram uma conversão de N-coque a N<sub>2</sub>O de 8 %, aumentando até 20 %

por aumento da concentração de NO de 0 para 723 ppm. De Soete (1989a) propôs o seguinte mecanismo para o fenómeno



embora Kramer and Sarofim(1994) proponham um grupo superficial dado por (-N) em vez de (-CNO). Este mecanismo oferece uma boa explicação para este aumento da formação de N<sub>2</sub>O quando aumenta o NO. Com o consumo de coque vai diminuindo a produção de N<sub>2</sub>O face à de NO. A alta temperatura (ex. 1073 K) o N<sub>2</sub>O decompõe-se homoganeamente e cataliticamente (na presença de areia de quartzo atinge 20 %); a presença de O<sub>2</sub> (2 % ou mais) inibe significativamente esta decomposição.

O destino final das formas azotadas provenientes do carvão depende em larga medida da acessibilidade das várias espécies às superfícies redutoras e catalíticas e da composição gasosa e sólida local. A combustão de material carbonáceo num leito fluidizado decorre na presença de oxigénio, em ambiente pobre de espécies hidrogenadas e, portanto, certamente muito diferente do ambiente das chamas de hidrocarbonetos e dos próprios gases presentes no "freeboard", havendo indicações de que o material desvolatilizado (coque) apresenta uma composição elementar muito semelhante e independente do carvão de origem (com a excepção das cinzas). Isto permite compreender a facilidade com que o leito fluidizado opera com os carvões das mais diversas origens (incluindo os mais pobres em voláteis). A presença de voláteis (formas hidrogenadas) no seio do leito só é possível se o carvão for aí introduzido directamente; o carvão que é lançado sobre o leito perde os seus voláteis em contacto com os primeiros centímetros do leito e, enquanto não é desgasificado, dificilmente entra em contacto com o interior do leito pelo que os voláteis tenderão a reagir em fase gasosa. Assim, e de um modo geral, a partição do N-coque em NO, N<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub> durante a combustão em leito fluidizado é um processo complexo envolvendo não só a cinética mas também a transferência de massa, reconhecendo-se que os respectivos mecanismos de formação são ainda mal conhecidos.

## 1.9 - A destruição dos óxidos de azoto na combustão de carvão em leito fluidizado

Uma vez formados, os óxidos de azoto são susceptíveis de intervir ainda em reacções subsequentes, cujos produtos dependem da temperatura, da distribuição de espécies gasosas, da presença de superfícies catalíticas e do coque. Naturalmente aquelas que mais interessaria otimizar dizem respeito à conversão dos óxidos de azoto em azoto molecular; este efeito é conseguido parcialmente nas condições típicas da combustão de carvão em leito fluidizado, promovendo o contacto dos óxidos de azoto com as espécies redutoras presentes (CO, coque, etc.) ou simplesmente favorecendo a sua decomposição térmica, o que explica que as emissões de óxidos de azoto sejam inferiores (cerca de um terço) do que se esperaria de uma conversão quantitativa.

### 1.9.1 - Alguns aspectos fenomenológicos

É largamente reconhecido o efeito redutor do leito sobre o NO na combustão em leito fluidizado. As observações de Pereira (1975) do perfil de NO num leito fluidizado durante a combustão de carvão, mostrou o rápido aparecimento de NO na zona mais rica de oxigénio, perto da placa de distribuição e a diminuição da concentração de NO quer no próprio leito quer na zona livre acima do leito ("freeboard"). Este comportamento tem vindo a ser confirmado por vários autores conforme refere Furusawa *et al.* (1985). O mecanismo global para estas reacções envolvendo o fuel-N já havia sido proposto por de Soete (1973), em que se considera a formação de NO a partir de voláteis-N (consideradas como NH<sub>3</sub>) e que estes podem ser oxidados pelo NO com produção de azoto molecular. A conclusão de que o próprio coque intervém na redução do NO aparece mais tarde no modelo de emissão de NO de Beér *et al.* (1980a) em combustão de carvão em leito fluidizado.

Beér *et al.* (1980b) explicou que a redução de NO na zona livre acima do leito se deve à presença de partículas de coque lançadas pelo rebentamento das bolhas à superfície do leito. Sabe-se que o diâmetro das partículas de coque influencia este fenómeno, mas também acontece que as partículas muito pequenas são

elutriadas pela corrente gasosa pelo que a eficiência da combustão vem diminuída tal como a redução de NO. Assim, o mesmo estudo aponta para que as granulometrias de carvão entre 0.8-2.0 mm optimizem a eficiência da combustão e reduzam o máximo de NO.

Furusawa *et al.* (1983,1985) para além de estudar a reacção do NO com o coque, analisou ainda o papel de outros agentes redutores e superfícies catalíticas, e concluiu que a temperaturas inferiores a 800 °C o NO era cataliticamente consumido por quantidades estequiométricas de CO para dar CO<sub>2</sub> na presença de coque, e que a redução heterogénea do NO pelo coque era negligenciável; à temperaturas superiores a 840 °C a quantidade de CO<sub>2</sub> formada era inferior à quantidade estimada estequiometricamente, significando que nestas condições há ataque do NO ao próprio coque. Os estudos comparativos de redução de NO em leito fluidizado na presença de coque e calcário calcinado, permitiram a Furusawa *et al.* (1985) verificar que esta reacção era muito mais rápida com H<sub>2</sub> e CO a baixa temperatura (<800 °C) do que com o coque e concluiu que se tratava de uma reacção catalisada por qualquer dos sólidos (coque e CaO).

Mais recentemente, e por razões atrás apontadas, o interesse pelos óxidos de azoto recrudescceu e particular atenção foi prestada ao N<sub>2</sub>O e, por arraste, ao NO. Verificou-se que, ao contrário do NO, a combustão de carvão em leito fluidizado é uma fonte importante de N<sub>2</sub>O, o que não sucede com outras tecnologias de combustão.

De Soete (1989a) e Rodriguez-Mirasol (1994) mostraram que o N<sub>2</sub>O é mais rapidamente reduzido na superfície do coque que o NO; a velocidade de redução de NO e N<sub>2</sub>O na superfície do coque depende da sua estrutura (natureza). A velocidade de redução de NO na presença de coque é fortemente reforçada quer pelo CO quer pelo N<sub>2</sub>O, de forma especialmente notória a baixa temperatura. O CO, o O<sub>2</sub> e o NO não afectam a decomposição do N<sub>2</sub>O. Os produtos de reacção quer do N<sub>2</sub>O quer do NO com o coque incluem o CO<sub>2</sub> e o CO.

Admite-se correntemente (Johnsson *et al.*, 1994) que a maioria do N-coque é inicialmente oxidada a NO e este, subsequentemente, parcialmente reduzido a N<sub>2</sub> e talvez N<sub>2</sub>O. Uma vez formados, a redução do NO e N<sub>2</sub>O pode dar-se imediatamente na superfície da própria partícula, ou, se conseguirem escapar-se, na superfície de outras partículas de coque.

A presença de O<sub>2</sub> é alvo de observações contraditórias conforme refere Chan (1980). Parece no entanto concluir-se que essas diferenças se devem mais a causas físicas relacionadas com a resistência à transferência de massa, do que com as causas cinéticas. De facto, as experiências de Kunii (1980) mostraram que mesmo na presença de O<sub>2</sub> a redução de NO em leito fluidizado dá-se com o aumento da temperatura até 750 °C, e não é significativamente inibida até cerca de 800 °C.

A presença de O<sub>2</sub> na combustão de carvão tem um efeito atenuador sobre a emissão de NO às temperaturas mais baixas (>600 °C) mas deixa de ter efeito às temperaturas mais elevadas, embora a magnitude do efeito esteja relacionada com o tipo de carvão (Furusawa *et al.*,1983). Parece que isto está relacionado com a estabilidade ou renovação dos complexos oxigenados de superfície; de facto na presença de excesso de CO às temperaturas mais baixas (<800 °C) a redução de NO pelo CO é catalisada pelo coque; a alta temperatura a redução heterogénea do NO com consumo de carbono quase obvia o efeito do CO.

Na superfície e na presença de O<sub>2</sub>, a oxidação do N-coque dá origem a N<sub>2</sub>O e NO que por sua vez reagem para dar N<sub>2</sub> em grande medida; a presença de NO adicional dá um pequeno aumento de N<sub>2</sub>O (Dam-Johansen *et al.*, 1993).

A presença de vapor de água junto ao carbono incandescente promove a sua gasificação para dar CO e H<sub>2</sub> (a temperaturas superiores a 900 °C). Nestas circunstâncias a presença de compostos redutores aumenta e é de esperar uma redução das emissões de NO. Curiosamente a água, que é um constituinte da humidade do carvão e resulta da oxidação do hidrogénio orgânico presente nos voláteis e no coque pelo oxigénio do ar, não aparece normalmente na lista das espécies em estudo...

Em ambiente redutor e na presença de radicais de hidrogénio, o N<sub>2</sub>O dá origem muito facilmente a NO (Lohuis *et al.*, 1992). As emissões de NO+N<sub>2</sub>O aumentam com o conteúdo em azoto e a idade do carvão. A presença de certos óxidos metálicos no leito ou nas cinzas, nomeadamente CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

promovem cataliticamente várias reacções homogéneas envolvendo certos gases redutores tais como o CO e o H<sub>2</sub>.

O CaO na presença de oxigénio durante a combustão de carvão em leito fluidizado promove activamente a oxidação do CO, vindo acompanhado de concentrações mais elevadas de NO que terão possivelmente mais a ver com as reacções heterogéneas atrás indicadas do que com o suporte catalítico eventualmente propiciado pelo CaO; por outro lado a sulfatação das partículas de CaO é acompanhada da diminuição do referido efeito (Dam-Johansen *et al.*, 1993). Tsujimura *et al.* (1983) mostrou que o CaO tem uma elevada actividade catalítica para a redução do NO pelo CO (superior ao coque), embora na ausência de O<sub>2</sub>. Se se tratar de H<sub>2</sub>, essa actividade é ainda superior ao CO e dá origem a NH<sub>3</sub>; sob pressão aumenta ainda mais a formação de NH<sub>3</sub>.

### 1.9.2 - Decomposição térmica homogénea e catalítica do N<sub>2</sub>O

Homogeneamente, o N<sub>2</sub>O é rapidamente atacado pelos radicais livres H, OH e O (em particular pelo primeiro) para dar N<sub>2</sub> (Hupa and Kilpinen, 1992) ou simplesmente dissocia-se termicamente a alta temperatura por colisão (Hayhurst, 1992 e Dam-Johansen *et al.*, 1992). Glarborg *et al.* (1994) sumariza a decomposição térmica homogénea do N<sub>2</sub>O em diversos gases de arraste ("third-body")



em termos das constantes cinéticas pseudo-primeira ordem presentes na Tabela 1.2. A decomposição térmica homogénea do N<sub>2</sub>O só se revela significativa a temperaturas superiores a cerca de 820 °C, verificando-se ainda que a molécula de H<sub>2</sub>O é bastante mais eficiente no papel de "third body" (cerca de 12 vezes em relação ao argon).

Por outro lado a presença de certas superfícies (coque, areia de sílica, e em particular cinza e CaO) contribuem de forma muito mais significativa para essa decomposição. Reportando-se a dados da literatura, Hayhurst and Lawrence (1992) indicam que a 600 °C na presença de quartzo o efeito é praticamente negligenciável, mas na presença de apenas 5 % de CaO ou cinzas, a decomposição do N<sub>2</sub>O é de 80 e 40 % respectivamente. Este efeito é corroborado por Johnsson *et al.* (1992).

Tabela 1.2 – Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a dissociação térmica do N<sub>2</sub>O em diferentes gases de arraste

Gás de arraste	Temperatura [K]	Factor pré-exponencial [k <sub>0</sub> /s <sup>-1</sup> ]	Energia de activação [E <sub>a</sub> /kJ.mol <sup>-1</sup> ]	Ordem de reacção n	Ref.
Árgon	970-1200	4.9x10 <sup>10</sup>	255	1	(a)
Azoto	970-1200	4.2x10 <sup>9</sup>	225	1	(a)
Oxigénio	970-1200	1.4x10 <sup>9</sup>	215	1	(a)
Dióxido de carbono	970-1200	3.1x10 <sup>9</sup>	218	1	(a)
Vapor de água	970-1200	1.2x10 <sup>11</sup>	245	1	(a)

(a) Adaptado de Glarborg *et al.* (1994)

Equação cinética:

Equação de Arrhenius :

$$(-r)_{\text{N}_2\text{O}} = k C_{\text{N}_2\text{O}}$$

$$k = k_0 \exp(-E_A/RT)$$

$$[\text{mol N}_2\text{O.m}_f^{-3}.\text{s}^{-1}]$$

$$[\text{s}^{-1}]$$

Iisa *et al.* (1991) analisou a decomposição térmica do N<sub>2</sub>O em leito fluidizado tendo em conta a decomposição catalítica pelo CaO e pelo quartzo e a decomposição homogénea, e concluiu que em qualquer dos casos a reacção era de primeira ordem em relação ao N<sub>2</sub>O; esta autora propôs ainda que a constante de decomposição num dado leito poderia ser calculada como uma combinação linear (soma algébrica) das constantes de velocidade de cada enchimento (sólido) puro pesadas pela respectiva fracção mássica do sólido no leito da Tabela 1.3 e da constante de velocidade da reacção homogénea da Tabela 1.2 pesada por um factor dado pelo quociente entre o volume do reactor vazio e a massa de mistura de sólidos. Esta autora indica ainda valores para a energia de activação de 59 kJ.mol<sup>-1</sup> e 190 kJ.mol<sup>-1</sup> para a decomposição catalítica do N<sub>2</sub>O sobre o CaO e de decomposição térmica homogénea que corroboram os valores da Tabela 1.3, mas

apresenta um valor de 110 kJ.mol<sup>-1</sup> para a decomposição do N<sub>2</sub>O sobre o quartzo em manifesto desacordo com o valor tabelado.

Tabela 1.3 – Constantes de velocidade de primeira ordem para a dissociação térmica do N<sub>2</sub>O em azoto sobre diferentes sólidos

Gás de arraste	Temperatura [K]	Factor pre-exponencial [k <sub>0</sub> /s <sup>-1</sup> ]	Energia de activação [E <sub>a</sub> /kJ.mol <sup>-1</sup> ]	Ordem de reacção n	Ref.
Leito de quartzo (0.2-0.3mm)	1073-1173	3.3x10 <sup>5</sup>	192	1	(a)
Cinza volante	973-1173	7.9x10 <sup>3</sup>	122	1	(a)
Cinza volante, 6.4%C	973-1173	6.8x10 <sup>3</sup>	99	1	(a)
CaSO <sub>4</sub>	873-1173	6.2x10 <sup>3</sup>	93	1	(a)
Cinza do leito	873-1173	3.2x10 <sup>1</sup>	57	1	(a)
Coque de 'Gaskohle'	873-1173	8.4x10 <sup>4</sup>	114	1	(a)

(a) Adaptado de Bonn(1995)

Equação cinética:

$$(-r)_{N_2O} = k C_{N_2O}$$

Equação de Arrhenius :

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

$$[\text{mol N}_2\text{O.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}]$$

$$[\text{m}^3.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-1}]$$

Nas condições típicas de leito fluidizado, Glarborg *et al.* (1994) mostraram que a dissociação térmica motivada pelos sólidos é o principal mecanismo de destruição de N<sub>2</sub>O e que a decomposição homogénea é uma parte muito modesta dessa reacção, mesmo na presença de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

### 1.9.3 - Redução heterogénea do N<sub>2</sub>O pelo coque

A redução heterogénea do N<sub>2</sub>O pelo coque faz-se a uma velocidade superior à do NO (cerca de uma ordem de grandeza), sem deixar azoto adsorvido (de Soete, 1989a), por qualquer das vias



e/ou



não se observando qualquer efeito promotor da velocidade de reacção por parte do CO; o mesmo autor admite que esta reacção seja de primeira ordem global em relação ao N<sub>2</sub>O, com valores da constante de velocidade heterogénea dados na Tabela 1.4, a partir de ensaios efectuados em leito fixo de partículas de quartzo, operado de forma integral (de Soete, 1989b). No entanto, nos trabalhos deste autor não é referido o papel da decomposição térmica de N<sub>2</sub>O pelo que se coloca a dúvida de se o efeito referido foi tomado em consideração ou não.

Tabela 1.4 – Constantes de velocidade para a redução heterogénea do N<sub>2</sub>O pelo coque

Gás de arraste	Temperatura [K]	Factor pré-exponencial [k <sub>0</sub> /s <sup>-1</sup> ]	Energia de activação [E <sub>a</sub> /kJ.mol <sup>-1</sup> ]	Ordem de reacção n	Ref.
Grafite (25 μm)	1000-1300	6.9x10 <sup>5</sup>	136	1	(a)
Hulha lv Cedar Grove (35-50 μm)	1000-1300	7.8x10 <sup>4</sup>	116	1	(a)
Hulha hv Prosper (35-50 μm)	1000-1300	5.9x10 <sup>4</sup>	101	1	(a)
Coque Eschweiler (35-50 μm)	1000-1300	1.2x10 <sup>4</sup>	83	1	(a)

(a) Adaptado de de Soete (1989a)

$$k_0 = 101.3 k_{0 \text{ Soete}}$$

Equação cinética:

$$(-r)_{N_2O} = k C_{N_2O}$$

Equação de Arrhenius :

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

$$[\text{mol N}_2\text{O.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}]$$

$$[\text{m}^3.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-1}]$$

Os trabalhos de Rodriguez-Mirasol *et al.* (1994) sobre o mesmo assunto, fazendo uso de um reactor de leito fixo com partículas de coque em SiC operando na forma diferencial, mostraram uma ordem de reacção de cerca de 0.6 para os vários coques estudados e energias de activação entre 65 a 105 kJ.mol<sup>-1</sup>; no

entanto a análise da extensão da conversão mostra que alguns dos valores medidos excedem 80 %, o que não é propriamente adequado para considerar um reactor a operar na forma diferencial (max. 20 %).

#### 1.9.4 - Redução homogénea do NO

O NO é muito estável termicamente, mas na qualidade de oxidante pode servir para reagir com espécies gasosas reduzidas do meio (CO, HCN, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, HC), competindo com outras espécies oxidantes presentes tais como o O<sub>2</sub>. Aparentemente, em fase homogénea, estas reacções parecem ser relativamente lentas às temperaturas típicas dos leitos fluidizados, mas são notavelmente incrementadas pela presença de superfícies catalíticas (CaO, cinzas, coque, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.).

#### 1.9.5 - Redução catalítica do NO

O ambiente de combustão em leito fluidizado caracteriza-se pela presença de diversos tipos de sólidos e espécies gasosas redutoras (em especial quando operado por estágios). Às superfícies de alguns destes sólidos é reconhecido o papel de catalisador, isto é, o de baixar a energia de activação de algumas das reacções homogéneas e permitirem assim que elas se desenrolem a velocidades apreciáveis a temperaturas mais baixas, o que altera os mecanismos de reacção preferencial (e de distribuição de produtos finais). As espécies redutoras mais abundantes durante a combustão de carvão em leito fluidizado são o coque e o CO; a nível vestigial, é possível encontrar ainda o H<sub>2</sub>, o HCN e NH<sub>3</sub>.

A baixa temperatura (<800 °C) é reconhecido ao CO a capacidade de reduzir o NO quantitativamente e de acordo com a reacção global



enquanto que a alta temperatura, só na presença de largo excesso CO é que a quantidade de CO<sub>2</sub> é quantitativamente equivalente à de NO que desaparece (por exemplo, a 920 °C, razão molar de CO/NO à entrada superior a 15) (Furusawa *et al.*, 1985).

Esta reacção quando realizada num reactor com enchimento de quartzo, apresenta velocidades de reacção muito inferiores às comparadas na presença de coque. Admite-se, de acordo com Chan (1980) e Furusawa *et al.* (1985), que este comportamento se deve à acção catalítica da superfície do coque ou, talvez melhor, dos complexos oxigenados à superfície do carvão



e



em que (-CO) designa um complexo oxigenado de superfície e (-C) designa um local activo na superfície do carbono.

Na presença de quantidades limitadas de CO, o efeito decresce com o aumento da temperatura (Chan *et al.*, 1983) devido ao aumento da instabilidade dos complexos de superfície, que se decompõem termicamente para dar



o que aumenta a concentração de locais activos e as possibilidades de ocorrer o ataque heterogéneo do NO à superfície directamente.

Este mecanismo recolhe alguma simpatia, admitindo-se mecanismos formalmente semelhantes para a acção de agentes redutores do NO como o H<sub>2</sub> e o NH<sub>3</sub>, e explica ainda o reforço da velocidade de redução do NO apresentado pelo O<sub>2</sub>, pois reagindo com a superfície dá origem a CO e complexos de superfície que

fazem o seu papel como referido. Tsujimura *et al.* (1983) demonstrou que o H<sub>2</sub> é ainda mais eficiente que o CO a reduzir o NO.

Para este mecanismo (reacções elementares R10, R11 e R12), Chan (1980) desenvolveu uma expressão para a velocidade global de reacção baseada no modelo de adsorção/reacção/desadsorção de Langmuir-Hinshelwood e determinou o valor das três constantes de velocidade.

A expressão da velocidade de reacção mais simples é dada por uma cinética de primeira ordem em relação ao NO e ao CO (ou outro gás redutor) que se converte em pseudoprimeira ordem se qualquer deles se encontrar em concentrações suficientemente superiores às estequiométricas (Furusawa *et al.*, 1985).

A presença de óxido de ferro favorece selectivamente a reacção NO com CO mesmo na presença de coque e O<sub>2</sub> (Shelef and Otto, 1969). Ao quartzo não é atribuído qualquer papel catalítico, mas o mesmo não sucede com as cinzas (Hayhurst and Lawrence, 1992). A presença de CaO para adsorver SO<sub>2</sub> acarreta um aumento das emissões de NO e uma diminuição de N<sub>2</sub>O desde que o estado de sulfatação seja pequeno. Efectivamente reconhece-se que o CaO catalisa a oxidação de CO, cuja remoção impede a redução catalítica do NO sobre o coque. Em contrapartida e nas mesmas condições, e ao contrário do NO, é favorecido o desaparecimento de N<sub>2</sub>O. Isto mesmo pode ser comprovado comparando um leito com CaO com um leito de areia, em que o primeiro aumenta as emissões de NO e reduz as de N<sub>2</sub>O (Gavin and Dorrington, 1991).

#### 1.9.6 - Redução heterogénea do NO pelo coque

A redução do NO feita por intervenção directa do sólido, isto é por gasificação do coque, é uma reacção heterogénea gás-sólido. Chan (1980) estudou a reacção do NO com o coque e mostrou que a reacção é de primeira ordem na gama de 500 a 850 °C, mas que a energia de activação aumenta enormemente nessa gama de temperaturas; a baixa temperatura (<680 °C), a reacção dá origem a N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>; acima de 680 °C começa a aparecer CO numa proporção que, em relação ao CO<sub>2</sub>, aumenta com a temperatura. Furusawa *et al.* (1983) já havia relatado o mesmo fenómeno, isto é a presença de um grande aumento da energia de activação a temperaturas superiores a 680 °C, e admitiu que, a baixa temperatura, a velocidade de reacção é controlada pela desadsorção dos complexos oxigenados de superfície e susceptível de ser aumentada pela presença de CO ou outros agentes redutores, mantendo a energia de activação. Estas conclusões têm sido corroboradas pelos vários autores. É curioso constatar que este comportamento é exactamente o oposto do que se verificaria se se desse uma transição entre o controlo da velocidade global de reacção química da cinética para a transferência de massa, de acordo com Walker *et al.* (1959).

De acordo com Furusawa *et al.* (1985), o mecanismo que explica a redução de NO pela superfície do coque e que possui um tão original comportamento com a temperatura deve-se à competição de duas reacções em paralelo. A baixa temperatura a superfície está coberta de uma camada de oxigénio quimiadsorvido estável; a presença de NO permite ir atacando a superfície, de cuja reacção global se liberta CO<sub>2</sub> quantitativamente, ou seja



A elevada temperatura os complexos oxigenados de superfície perdem a sua estabilidade e tendem a libertar-se na forma de CO, conforme a reacção (R12), deixando livres os locais activos da superfície, tornando possível o ataque heterogéneo pelo próprio NO com quimiadsorção dissociativa (R11).

A adição de CO aos gases permite libertar mais rapidamente o oxigénio da superfície e permite que o NO aceda à superfície limpa. Outros gases redutores, que eliminam os complexos oxigenados de superfície promovem o mesmo efeito sobre o NO. A dependência destes mecanismos de reacção química heterogénea e catalítica em relação à temperatura foi explicado por Furusawa (1983) de acordo com a Figura 1.3.

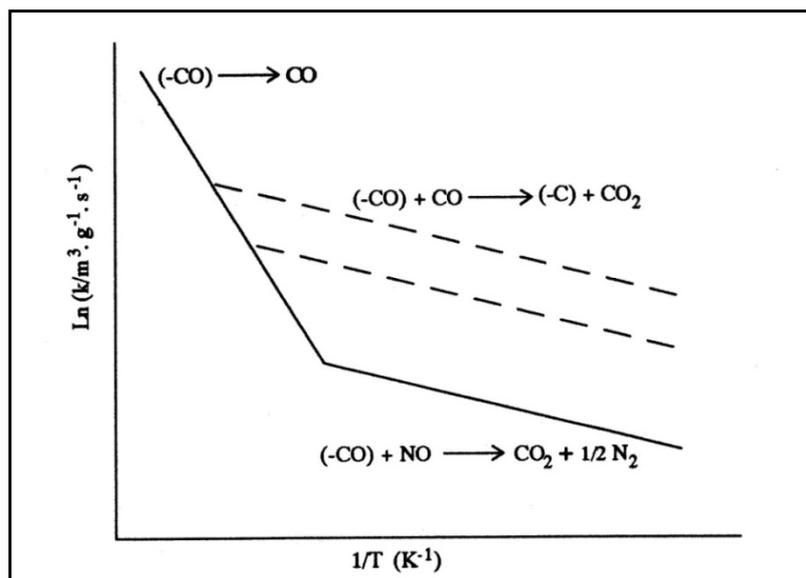


Figura 1.3 – Representação esquemática dos mecanismos de redução de NO pelo coque e CO

Ao contrário da redução do  $N_2O$  pelo coque, que parece ser uma reacção intrinsecamente mais simples, o mecanismo de redução do NO envolve um número de passos mais extenso entre os quais a quimiadsorção efectiva na superfície do coque (de Soete, 1989a e Teng *et al.*, 1992) envolvendo o complexo de superfície (-CN) e talvez (-CNO).

De Soete (1989a) sustenta que a quimiadsorção dissociativa do NO na superfície do coque dá origem a um complexo oxigenado de superfície (-CO) e um complexo azotado superficial fracamente ligado e portanto susceptível de migração superficial



contudo, Teng *et al.* (1992) fizeram estudos detalhados sobre o mecanismo da reacção do NO com o coque, sustentam uma quimiadsorção do átomo de azoto, cuja libertação de azoto molecular a baixa temperatura é governada por uma distribuição de energias de activação.

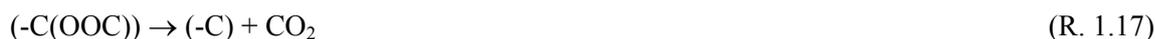
A reacção (R8) não se dá num único passo mas antes se inicia por



ou



resultando o CO e o  $CO_2$  da dissociação dos óxidos de superfície com consumo de carbono, como se admite correntemente na gasificação do carbono pelo oxigénio (Essenhigh, 1981), dada pela reacção R12 e por



Naturalmente, o mecanismo de formação de azoto através da reacção (R13) parece não ser suficientemente convincente, antes devendo estar relacionado certamente com os mecanismos de oxidação do N-coque à superfície durante a gasificação concomitante do carbono. Aliás é curioso constatar que os mecanismos referidos para a redução do NO não incluem pelo menos uma das espécies nitrogenadas quimiadsorvidas do mecanismo de formação de óxidos de azoto (-CNO).

De um modo geral, a emissão de NO é inversamente proporcional à concentração de coque no reactor, observando-se ainda diferenças bastante importantes na velocidade de reacção relacionadas com a

sua origem; o uso de indicadores de reactividade dos coques tais como a área específica (BET ou outra) podem dar indicações com interesse, de acordo com Jonhsson (1994).

Estudos de redução de NO pelo coque com e sem cinza mostraram que o efeito catalítico desta é negligenciável (Furusawa *et al.*, 1983)

A reacção de redução do NO pelo coque é considerada normalmente como de primeira ordem em relação ao NO, no entanto outros autores (Sprouse, 1977, Johnsson *et al.*, 1992, Rodriguez-Mirasol *et al.*, 1994), usando reactores diferenciais, estudaram a dependência da conversão com a concentração de entrada e apontaram para ordens de reacção entre 0.4 a 0.7.

A alta temperatura dá-se o ataque directo do NO à superfície. Contudo, a velocidade de redução do NO nestas condições é fortemente dependente da natureza do coque e apesar das discrepâncias encontradas na energia de activação da reacção para os diversos coques elas poderão não ser essencialmente diferentes entre si (Chan, 1980). O factor pré-exponencial parece estar relacionado com a reactividade do coque e pode diferir substancialmente com a natureza do coque.

O estudo comparativo dos diversos trabalhos sobre a cinética da reacção do NO com o coque, aparece correntemente na forma gráfica, ou na forma tabelar em unidades que torna difícil a sua comparação. Na Tabela 1.5 retomaram-se as principais referências originais e, após a análise das condições em que foram determinadas, foram convertidas para unidades SI.

Tabela 1.5 - Constantes de velocidade de primeira ordem para a redução heterogénea do NO pelo coque (na ausência de CO como reagente)

Gás de arraste	Área BET [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	Temperatura [K]	Factor pré-exponencial [k <sub>0</sub> /s <sup>-1</sup> ]	Energia de activação [Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> ]	Ordem de reacção n	Ref.
Taiheiyo (500-710 µm)	18	775-910	3.7x10 <sup>1</sup>	68	1	(a)
Taiheiyo (500-710 µm)	18	950-1118	1.5x10 <sup>10</sup>	222	1	(a)
Carbon I (500-710 µm)	800	773-873	2.5x10 <sup>1</sup>	64	1	(a)
Carbon I (500-710 µm)	800	926-1076	2.6x10 <sup>8</sup>	188	1	(a)
Carbon II (250-300 µm)	1200	775-881	5.1x10 <sup>1</sup>	67	1	(a)
Carbon II (250-300 µm)	1200	930-1023	7.7x10 <sup>7</sup>	173	1	(a)
Grafite (40 µm)	4	970-1180	2.8x10 <sup>9</sup>	239	1	(b1)
Lenhite Montana (44-53 µm)	55	885-1180	1.4x10 <sup>2</sup>	86	1	(b1)
Lenhite Montana (44-53 µm)	55	715-870	7.8x10 <sup>7</sup>	183	1	(b1)
Lenhite Montana (44-53 µm)	46	830-920	1.2x10 <sup>2</sup>	96	1	(b2)
Lenhite Montana (44-53 µm)	46	935-1180	1.7x10 <sup>9</sup>	223	1	(b2)
Lenhite Montana (30 µm)	110	1250-1750	1.8x10 <sup>6</sup>	149	1	(c)
Grafite (25 µm)	-	1000-1300	2.8x10 <sup>9</sup>	239	1	(d)
Cedar Grove (35-50 µm)	-	1000-1300	1.6x10 <sup>5</sup>	141	1	(d)
Prosper (35-50 µm)	-	1000-1300	2.0x10 <sup>5</sup>	138	1	(d)
Eschweiler (35-50 µm)	-	1000-1300	1.0x10 <sup>6</sup>	148	1	(d)
Antracite Pejão (125-180 µm)	4	723-873	2.6x10 <sup>0</sup>	47	1	(e)
Antracite Pejão (125-180 µm)	4	873-1173	3.7x10 <sup>7</sup>	193	1	(e)

(a) Furusawa (1980). Em leito fixo de partículas de alumina (500-710 µm)

(b1) Chan (1980). Em leito fixo de partículas de alumina e lâ cerâmica

(b2) Chan (1980). Em leito fixo de partículas de alumina e lâ cerâmica; coque "deashed".

(c) Song (1978). Em reactor tubular vazio.

(d) de Soete (1989a). Em leito fixo de partículas de quartzo (60-160 µm)

(e) Matos (1988). Em leito fluidizado de partículas de quartzo (125-180 µm)

Equação cinética:

$$(-r)_{\text{NO}} = k C_{\text{NO}}$$

$$[\text{mol NO.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}]$$

Equação de Arrhenius :

$$k = k_0 \exp(-E_A/RT)$$

$$[\text{m}^3.\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-1}]$$

## 1.10 - Modelização de reacções heterogéneas

Na combustão de carvão em leito fluidizado coexistem várias fases sólidas (SiO<sub>2</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, coque, e outras) que interagem por via catalítica e heterogénea com os gases de combustão,

nomeadamente  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $CO$ . O estudo das reacções heterogéneas em que se encontram envolvidos, e a determinação dos parâmetros cinéticos é particularmente difícil dada a complexidade físico-química das reacções heterogéneas em geral e a natureza complexa dos comportamentos dos combustíveis sólidos, nomeadamente a sua gasificação.

A complexidade físico-química das reacções heterogéneas torna mais difícil avaliar os parâmetros cinéticos; efectivamente a velocidade a que uma dada reacção heterogénea evolui, é condicionada por um lado pela velocidade imposta pelo mecanismo reaccional, ou se se quiser, pela química das reacções, e por outro lado pelos processos físicos associados ao transporte dos reagentes até à superfície do sólido e ao transporte de produtos no sentido inverso.

A química das reacções heterogéneas tem a ver por um lado com os fenómenos de adsorção química dos reagentes gasosos sobre os locais activos do sólido, formando os complexos de superfície; e por outro com a desadsorção de moléculas gasosas, os produtos, desocupando simultaneamente a superfície. Dependendo da temperatura, a velocidade de reacção química pode ser controlada por qualquer dos dois processos: para avaliar qual deles limita a velocidade de reacção química e para determinar as constantes cinéticas pode ser necessário realizar ensaios em estado transiente.

Os processos físicos de transporte que podem limitar a velocidade de reacção química estão relacionados com os fluxos difusivos dentro dos poros das partículas, com os fluxos difusivos através da camada limite das partículas e com o modelo de mistura dentro do reactor. Para a avaliação do efeito do transporte através dos poros das partículas é necessário ensaiar partículas de coque de diferentes tamanhos; o efeito do transporte através da camada limite e das condições de mistura do reactor poderão ser analisadas com diferentes caudais molares de reagente e diferentes massas de sólido reactivo (Kafarov, 1976).

A metodologia a utilizar na análise das reacções dos compostos de azoto durante a combustão de coque, tem a ver com os modelos de cinética e de transferência de massa considerados, que a exemplo de trabalho anterior (Matos, 1988), aponta para a realização de ensaios com diversos agentes de gasificação em baixas concentrações em argon, essencialmente em estado estacionário e análise da composição relativa de produtos e reagentes (estequiometria); para o efeito, limitar-se-ão o número de variáveis simultâneas em jogo, usando coque em vez de carvão, sob diversas granulometrias e quantidades, diluídas num leito de partículas de quartzo puro. O reactor a usar é de leito fluidizado, certamente dos mais difíceis de modelizar em termos do modelo de mistura, mas com vantagens significativas em termos de homogeneidade de temperatura e operacionalidade.

### 1.10.1 - Estequiometria e termodinâmica

A estequiometria e a análise da distribuição dos produtos de reacção, são importantes ferramentas no que concerne ao estabelecimento dos mecanismos de reacção; a presença de misturas multicomponentes dificulta este processo e apenas permite detectar caminhos preferenciais. A termodinâmica permite prever a composição de equilíbrio de um conjunto de espécies químicas (compostos, radicais e iões) para o que é apenas necessário conhecer para além da temperatura, pressão e composição elementar da mistura, a entropia absoluta e a entalpia de formação a essa temperatura de cada espécie considerada.

A utilidade da composição de equilíbrio é escassa pois não é garantido que as misturas se encontrem permanentemente em equilíbrio (pelo contrário), nem, além disto, se encontra disponível informação termodinâmica relativa quer a sólidos amorfos (coque de carvão), quer aos complexos superficiais, e que resulta do facto de este assunto não estar suficientemente desenvolvido a nível teórico.

Classicamente os estudos de equilíbrio químico da reacção do  $NO$  com o coque referem o trabalho de Edwards (1971). As bases de dados e os meios actuais de cálculo permitem determinar a composição de equilíbrio em sistemas multifásicos envolvendo um largo número de espécies gasosas (incluindo iões e radicais) e apenas uma única espécie sólida cristalina (grafite). Dada a reactividade dos radicais e iões a alta temperatura, pode considerar-se como razoável pressupor que, ao contrário dos compostos que compõem a larga maioria das espécies do balanço mássico, aquelas espécies se encontram em concentrações próximas das de equilíbrio, e portanto possibilita antever o seu papel nos mecanismos reaccionais. Por outro lado, e é talvez a aplicação mais importante, permite prever quais as espécies que são mais e menos estáveis a uma

dada temperatura e pressão, e portanto o estado para que o sistema tende evoluir. Esta ferramenta de análise tem vindo a ser utilizada em ambientes de trabalho que envolvem reacções homogéneas; a sua utilidade na análise de reacções heterogéneas é provavelmente menor pela ausência de informação termodinâmica sobre os complexos de superfície e fases não cristalinas.

Na reacção de gasificação do coque pelo NO, as observações de que o CO se liberta de preferência a altas temperaturas e o CO<sub>2</sub> a baixas, vêm suportados termodinamicamente. A presença de radicais como o H, OH e O são extremamente importantes nos ambientes de combustão e a sua abundância pode ser estimada, em primeira aproximação, pelos modelos de equilíbrio termodinâmico.

### 1.10.2 - Cinética e mecanismos

Para uma determinada aplicação, não basta verificar que uma reacção a uma determinada temperatura é espontânea - é ainda essencial conhecer a velocidade com que ela progride. A velocidade de reacção de aparecimento ou desaparecimento de uma substância é condicionada pela abundância de reagentes (e produtos, no caso de reacções reversíveis), pela ordem de reacção e pela constante de velocidade de reacção que depende da temperatura (lei de Arrhenius).

Para a velocidade de reacção química homogénea de aparecimento e/ou desaparecimento de uma determinada espécie química, contribuem ainda as outras espécies químicas presentes no meio e que fazem o papel de "third body", servindo como activadores, inibidores ou mesmo venenos. A presença de certas superfícies sólidas em determinados estados de activação superficial (quartzo, coque, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oferecem suporte catalítico a muitas das reacções que a desenrolar-se homogeneamente seriam muito mais lentas.

A determinação das constantes de velocidade envolvendo uma determinada espécie depende do número de reacções (mecanismos) em que a espécie intervém. Existem compilações das reacções elementares em fase gasosa desenvolvidos para a combustão de hidrocarbonetos (Baulch *et al.*, 1994, Kee *et al.*, 1989). Para reacções catalíticas e heterogéneas o problema dos mecanismos é muito mais complicado. No caso da reacção do NO com o coque na presença de CO, Chan (1980) propõe um mecanismo simples, desenvolvendo uma expressão para a velocidade global de reacção envolvendo apenas três reacções elementares (R11, R12 e R10), derivando um modelo simples de Langmuir-Hinshelwood e determinando mesmo o valor das constantes de velocidade.

A ordem de reacção relaciona-se com o mecanismo elementar. Por simplicidade e pragmatismo é corrente considerar mecanismos globais de reacção química e nesta situação a "ordem" de reacção diz respeito aos compostos que compõem a larga maioria do balanço mássico, pelo que é possível encontrar ordens de reacção não inteiras.

As reacções de gasificação do coque são reacções marcadamente heterogéneas, bem como reacções resultantes da catálise de reacções homogéneas pelos sólidos. Em leito fluidizado as reacções homogéneas que efectivamente ocorrem poderão ser uma minoria a avaliar pelo papel das superfícies no papel de "third body". Um outro exemplo, mais complexo, desta situação é a reacção do NO com o CO na presença de coque, conforme já referido.

A comparação de resultados cinéticos entre os vários autores é dificultada pelo facto de se tratarem reacções heterogéneas e que resultam de serem diferentes os diversos tipos de sólidos que fazem parte do meio, para além de nem sempre serem especificadas com rigor as características do meio em que a reacção acontece - o que traz grandes dificuldades a sua comparação e utilização em modelos.

As constantes de velocidade relativas às reacções heterogéneas apresentam dimensões em que intervém a massa ou área de sólido activo. Contudo na literatura disponível sobre, por exemplo, a reacção de redução heterogénea de NO pelo coque de primeira ordem em NO, vem apresentada em unidades tais como s<sup>-1</sup> (Furusawa *et al.*, 1982), mol NO.s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>atm<sup>-1</sup> (de Soete, 1989a ou Chan, 1980), em vez de m<sub>f</sub><sup>3</sup>g<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> em unidades SI ou equivalente.

As aplicações heterogéneas geralmente escolhem granulometrias suficientemente pequenas para admitir não existirem gradientes de transferência de massa dentro das partículas e depois calculam as

constantes cinéticas por unidade de área (BET) ou por unidade de massa. Naturalmente, em leito fluidizado as partículas são uma ordem de grandeza superior, e a bibliografia disponível não discute suficientemente a diferença em termos das repercussões na velocidade de reacção efectiva.

Os modelos cinéticos envolvendo reacções heterogéneas são muito mais difíceis de elaborar, pelo grande número de parâmetros envolvidos e pela indefinição das características dos materiais sólidos. A revisão de Johnsson (1994) traz uma análise comparada bastante extensa das gamas de velocidade de reacção que se observam para os diversos compostos de azoto em diversos sólidos.

### 1.10.3 - Transferência de massa

Não basta, para que haja uma conversão apreciável, que a reacção seja possível e rápida - é necessário que os reagentes se possam encontrar em concentrações apreciáveis, ou seja que a velocidade de transferência de massa de reagentes para a zona de reacção seja grande e velocidade de remoção dos produtos também o seja.

Para o tipo de reacções em que se envolvem os óxidos de azoto e o coque (reacção heterogénea e catalíticas) e o sistema reaccional (leito fluidizado) - os mecanismos que influenciam a velocidade de transferência de massa desde a entrada no reactor até à superfície de cada partícula de coque deverão incluir:

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

A análise da literatura publicada sobre o assunto refere efectivamente a importância da difusão nos poros e do diâmetro das partículas. Chan *et al.* (1983) indica que para partículas de dimensões típicas das empregues em leitos fluidizados, a reacção entre o coque e o oxigénio se dá na periferia externa das partículas (com excepção das pequenas partículas 40 a 60  $\mu\text{m}$  ou a temperaturas de cerca de 550  $^{\circ}\text{C}$ ). No entanto modelos recentes utilizados na análise da cinética das reacções heterogéneas dão grande importância à microporosidade do coque (de Soete, 1989b).

A influência da camada limite externa é usualmente negligenciável, conforme havia concluído Beér *et al.* (1978) sobre o efeito da difusão externa na taxa global de reacção de partículas compreendidas entre 0.050 mm e 0.200 mm. Furusawa *et al.* (1978) confirmou a mesma ideia para partículas com 0.500 mm a 0.710 mm a 745  $^{\circ}\text{C}$ .

Em relação ao modelo de escoamento no reactor heterogéneo, as aproximações vão desde o modelo de leito fixo com escoamento pistão até aos modelos de leito fluidizado, com um padrão de escoamento mais complicado.

### 1.10.4 - Outras dificuldades da modelização de reacções de combustão de carvão em leito fluidizado

A aplicação de um modelo cinético de formação e destruição de óxidos de azoto em leito fluidizado, determinado a partir de ensaios laboratoriais, a um sistema real de combustão de carvão, apresenta ainda situações que dificultam a previsão daquelas emissões tais como:

- variações estruturais de um mesmo carvão;
- conteúdo inicial em humidade do carvão;
- conteúdo em voláteis do carvão;
- adição de ar por estágios e recirculação de gases;
- alteração da área superficial do coque com o decorrer das reacções;
- fractura das partículas;
- composição granulométrica das partículas de coque presentes;
- não uniformidades na temperatura nos reactores;
- conteúdo e composição das cinzas do carvão;
- reacções em série e em paralelo junto às superfícies sólidas que podem actuar como catalisadoras;
- agente de gasificação, oxigénio, em concentrações muito elevadas envolvendo grandes gradientes de concentração junto às partículas, o que dificulta o cálculo dos coeficientes de transferência de massa;

- temperatura das partículas de coque muito acima da temperatura do meio.

É necessário um esforço de sistematização destes vários efeitos num modelo efectivo de emissão de óxidos de azoto para poder actuar *à priori* nas suas causas.

### 1.11 - Experiência anterior

Nos trabalhos de Matos (1988) sobre a reacção de redução de NO pelo coque de antracite, efectuados na gama de temperaturas entre 600 e 930 °C, com granulometrias compreendidas entre 125 a 2800  $\mu\text{m}$ , num reactor laboratorial de leito fluidizado com partículas de quartzo de 125 a 180  $\mu\text{m}$ , foi possível identificar claramente a existência de uma dependência da energia de activação com a temperatura, de acordo com as observações de Furusawa *et al.* (1983) e Chan (1980).

A análise dos resultados de reacção química gás-sólido em partículas porosas foi efectuada com um modelo matemático integral, admitindo uma cinética de primeira ordem, e que incluía os vários mecanismos responsáveis pela resistência à transferência de massa. Foi concluído que o factor de eficiência calculado se aproximava da unidade para todos os diâmetros de partículas; a resistência à transferência de massa na camada limite foi determinada como muito pequena. Foram simulados vários modelos de escoamento para o reactor de leito fluidizado utilizado e concluído existir diferenças nas velocidades de reacção heterogénea que justificam o seu apuramento em trabalhos posteriores.

O referido estudo permitiu concluir que a constante de velocidade de reacção heterogénea de primeira ordem referida à unidade de massa de coque ( $k$ ,  $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), dependia da granulometria. A análise deste aspecto levou à conclusão de que a área interna interveniente na reacção química era da mesma ordem de grandeza da área externa da partícula e que a reacção com o NO se desenrolava exclusivamente à superfície externa das partículas. Por outro lado, o facto do factor de eficiência se apresentar como unitário pode sugerir que a reacção também se desenrola no interior das partículas, mas ainda assim isto pode não passar de uma contradição apenas aparente pois a partícula pode comportar-se como se fosse não porosa e nestas circunstâncias tudo estaria coerente.

Estas incertezas sugeriram desde logo a necessidade de experimentar coques mais porosos que o de antracite e fazer a análise da topografia e da composição superficiais das partículas. Mas também a necessidade de estabelecer um conhecimento mais detalhado das reacções a partir da distribuição de produtos das reacções do NO, do  $\text{N}_2\text{O}$  e do  $\text{O}_2$  com o coque, na presença e na ausência de CO.

### 1.12 - Objectivos específicos deste trabalho

O presente trabalho visa objectivamente medir e interpretar a distribuição de produtos gasosos das reacções de gasificação de coque de diversa origem, por acção de diversos agentes ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$ ) em função da temperatura, da natureza e da granulometria desse coque, num reactor de leito fluidizado laboratorial com leito de quartzo, tendo por finalidade determinar os parâmetros cinéticos dessas reacções, que se destinam a enformar um modelo cinético global a ser testado a partir de dados experimentais obtidos num reactor de leito fluidizado piloto a operar em condições típicas da combustão de carvão.

Naturalmente adoptou-se um conjunto de restrições em termos das condições operatórias de forma a poder ensaiar as diversas reacções ao nível mais elementar possível. Alguns exemplos destas restrições dizem respeito ao uso de coque e não de carvão, ao uso de baixas concentrações de reagentes, etc.

A abordagem deste tema de trabalho desenvolveu-se em duas frentes simultâneas: uma teórica e outra experimental. A frente teórica diz respeito à modelização dos fenómenos termodinâmicos, cinéticos e de transporte, desenvolvidos com base bibliográfica e análise de resultados experimentais. A frente experimental diz respeito ao desenvolvimento e operação de equipamento com que se realizaram os ensaios, fazendo uso do coque como objecto de estudo, confrontando materiais de diversas origens, várias

granulometrias, envolvendo vários agentes de gasificação, em leito fluidizado atmosférico e em leito fixo, a temperaturas compreendidas entre 600 e 930 °C.

Os trabalhos foram realizados nas instalações do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (DAOUA), e envolveram um amplo conjunto de recursos financeiros, materiais, humanos, informáticos e bibliográficos descritos no Apêndice 1. Com este trabalho pretende-se atingir os seguintes objectivos:

- (a) Construir uma infra-estrutura experimental constituída por dois sistemas reaccionais de leito fluidizado (um laboratorial e um piloto), um sistema de amostragem e análise em contínuo de diversos gases operado e controlado por um sistema de aquisição de dados e controlo automático, e um pacote de software dedicado ao efeito - tendo em vista o estudo das reacções dos óxidos de azoto durante a combustão do coque.
- (b) Desenvolver um modelo matemático para análise das reacções dos óxidos de azoto com a superfície das partículas de coque, capaz de incorporar os diversos mecanismos de transferência de massa.
- (c) Obter dados experimentais de conversão de NO, N<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> a várias temperaturas, na presença de diversos tipos de partículas de coque com diferentes tamanhos num reactor de leito fluidizado laboratorial, tendo em vista calcular os parâmetros cinéticos das reacções heterogéneas em particular.

## Referências do Capítulo 1

Aho, M.J., Hämäläinen, J.P. and Tummavuori, J.L., (1993), "Conversion of Peat and Coal Nitrogen through HCN and NH<sub>3</sub> to Nitrogen Oxides at 800°C", FUEL, **72**, 6, pp837-841.

Ahmed, S.N., Stencel, J.M., Derbyshire, F.J., and Baldwin, R.M., (1993), "Activated Carbons for the Removal of Nitric Oxide", Fuel Processing Technology, **34**, pp123-136.

AIE/OCDE., (1971-1993), Energy Statistics and Main Historical Services, Agência Internacional de Energia, Organização de Cooperação e Desenvolvimento Económico, Paris.

Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, TH., Kerr, J.A., Murrells, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W. and Warnatz, J., (1994), "Summary Table of Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement 1", Combustion and Flame, **98**, pp59-79.

Baumann, H., Kadelka, P. and Romey, I., (1991), "Experimental Investigation of NO<sub>x</sub> Formation During the Combustion of Coal Volatiles", Proceedings of the 1991 Int. Conf. on Coal Science, IEA Coal Research, Butterworth-Heinemann, pp339-342.

Beér, J.M., Sarofim, A.F., Chan, L.K. and Sprouse, A.M., (1978), "NO Reduction by Char in Fluidized Combustion", 5th Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, Washington, DC., Vol II, Mitre Corporation.

Beér, J.M., Sarofim, A.F. and Lee Y.Y., (1980a), "NO Formation and Reduction in Fluidized Bed Combustion of Coal", 6th Int. Conference on Fluidized Bed Combustion, Atlanta, USA

Beér, J.M., Sarofim A.F., Sharma, P.K., Chaung, T.Z. and Sandhu, S.S., (1980b), "Fluidized Coal Combustion: the Effect of Sorbent and Coal Feed Particle Size upon the Combustion Efficiency and NO<sub>x</sub> Emission", in Fluidization, Grace, J.R. (ed), Plenum Press, New York.

Bonn, B., Pelz, G. and Baumann, H., (1995), "Formation and Decomposition of N<sub>2</sub>O in Fluidized Bed Boilers", FUEL, **74**, 2, pp165-171.

Brown, R.C., (1986), "Pollution Control in Fluidized Bed Combustors", in Fossil Fuel Utilization - Environmental Concerns, Markuszewsky, R. (ed), ACS Symposium Series No 319.

Chan, L.K., (1980), Kinetics of the Nitric Oxide-Carbon Reaction under Fluidized Bed Combustor Conditions, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology.

Chan, L.K., Sarofim, A.F. and Beér, J.M., (1983), Kinetics of the NO-Carbon Reaction at Fluidized Bed Combustor Conditions, Combustion and Flame, **52**, pp37-45.

Chu, E.K., Seifert, K.D., Kendall, R.M. and Kesselring, J.P., (1981), Fuel NO<sub>x</sub> Control By Catalytic Combustion, EPA-600/7-81-151, Research Triangle Park, NC.

Dam-Johansen, K., Amand, L.E. and Leckner, B., (1993), "Influence of SO<sub>2</sub> on the NO/N<sub>2</sub>O Chemistry in Fluidized Bed Combustion 2. Interpretation of full-scale observations based on laboratory experiments", FUEL, **72**, 4, pp565-571.

Essenhigh, R.H., (1981), "Fundamentals of Coal Combustion", in Ch19, Chemistry of Coal Utilization, Elliot, M.A., (ed), John Wiley & Sons Inc, New York.

Fenimore, C.P., (1971), "Formation of Nitric Oxide from Fuel Nitrogen in Ethylene Flames", Combustion and Flame, **26**.

Fine, D.H., Slater, S.M., Sarofim, A.F. and Williams, G.C., (1974), "Nitrogen in Coal as a Source of Nitrogen Oxide Emission from Furnaces", Fuel, **53**, pp120-125.

Fusawa, T., Honda, T., Takano, J. and Kunii, D., (1978), "Nitric Oxide Reduction in an Experimental Fluidized-Bed Coal Combustor", in Fluidization, Cambridge University Press.

- Furusawa, T., Kunii, D., Oguma, A. and Yamada, N., (1980), "Rate of Reduction of Nitric Oxide by Char", International Chemical Engineering, **20**, 2, pp239-244.
- Furusawa, T., Kunii, D., Tsujimura, M. and Tsunoda, M., (1983), "Calcined Lime and in Situ Formed Char as Catalysts for NO reduction by Reducing Gases", Proc. 7th Int. Conf. Fluidized Bed Combustion, ASME, **1**, pp525-533.
- Furusawa, T., Tsujimura, M., Yasunaga, K. and Kojima, T., (1985), "Fate of Fuel Bond Nitrogen within Fluidized Bed Combustor under Staged Air Firing", Proc. 8th Int. Conf. Fluidized Bed Combustion, ASME, **3**, pp1095-1104.
- Furusawa, T., Tsunoda, M., Tsujimura, M. and Adschiri, T., (1985), "Nitric Oxide Reduction by Char and Carbon Monoxide - Fundamental Kinetics of Nitric Oxide Reduction in Fluidized-Bed Combustion of Coal", Fuel, **64**, pp1306-1309.
- Gavin, D.G. and Dorrington, M.A., (1991), "Factors in the Conversion of Fuel Nitrogen to Nitric Oxide and Nitrous Oxides During Fluidized Bed Combustion", Proceedings of the 1991 Int. Conf. on Coal Science, IEA Coal Research, Butterworth-Heinemann, pp347-350.
- Glarborg, P., Johsson, J.E. and Dam-Johansen, K., (1994), "Kinetics of Homogeneous Nitrous Oxide Decomposition", Combustion and Flame, **99**, pp523-532.
- Hayhurst, A.N. and Lawrence, A.D., (1992), "Emissions of Nitrous Oxide from Combustion Sources", Prog. Energy Sci, **18**, pp529-552.
- Hebden, D. and Stroud, H.J.F., (1981), "Coal Gasification Processes", Ch24, in Chemistry of Coal Utilization, Elliot, M.A., (ed), John Wiley & Sons Inc, New York.
- Huang, Z., Chen, G.T. and Wen, C.Y., (1981), Reduction of Nitric Oxide in a Fluidized Bed, DOE/MC/ 11284-1100.
- Hupa, M. and Kilpinen, P., (1992), "Gas Phase Formation and Destruction of N<sub>2</sub>O - A Short Review", 5th International WorkShop on Nitrous Oxide Emissions, NIRE/IFP/EPA/SCEJ, Tsukuba, Japan. July 1-3, pp.KL3.1-KL3.15.
- Iisa, K., Salokoski, P. and Hupa, M., (1991), "Heterogeneous Formation and Destruction of Nitrous Oxide under Fluidized Bed Combustion Conditions", Proc. 11th Int. Conf. Fluidized Bed Combustion, Anthony, E.J. (ed.), ASME, New York, pp1027-1033.
- Johnsson, J.E., Glarborg, P. and Dam-Johansen, K., (1992), 5th International WorkShop on Nitrous Oxide Emissions, NIRE/IFP/EPA/SCEJ, Tsukuba, Japan, July 1-3, pp45.1-45.6.
- Johnsson, J.E., (1994), "Formation and Reduction of Nitrogen Oxides in Fluidized-Bed Combustion", FUEL, **73**, pp1398-1415.
- Kafarov, V., (1976), Cybernetic Methods in Chemistry and Chemical Engineering, MIR, Moscovo.
- Kee, R.J., Rupley, F.M. and Miller, J.A., (1987,1989), "CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics", Sandia Report SAND87-8248, and Sandia Report SAND89-8009, Sandia National Laboratories, Livermore, CA 94550.
- Khan, W.U.Z. and Gibbs, B.M., (1991), "Optimization of Staged Combustion Conditions in a Fluidized Bed for Simultaneous Reduction in NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> Emissions", Proceedings of the 1991 Int. Conf. on Coal Science, IEA Coal Research, Butterworth-Heinemann, pp327-330.
- Kirner, W.R., (1945), "The Occurrence of Nitrogen in Coal", in Ch13 of Chemistry of Chemical Utilization, Vol II, H.H. Lowry (ed.), National Research Council, Pennsylvania, USA.
- Krammer, G.F. and Sarofim, A.F., (1994), "Reaction of Char Nitrogen During Fluidized Bed Coal Combustion-Influence of Nitric Oxide and Oxygen on Nitrous Oxide", Combustion and Flame, **97**, pp118-124.
- Kunii, D., Furusawa, T. and Wu, K.T., (1980), "NO<sub>x</sub> Emission Control by a Staged Fluidized Bed Combustor of Coal", in Fluidization, Grace, J.R. (ed), Plenum Press, New York
- Leppälähti, J. and Kurkela, E., (1991), "Behaviour of Nitrogen compounds and tars in fluided Bed Air Gasification of Peat", FUEL, **70**, pp491-497.
- Levine, J.S., (1990), "Nitrous Oxide: Sources and Impact on Atmospheric Chemistry and Global Climate", European Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Lisbon, Portugal.

Lohuis, J.A.O., Tromp, P.J.J., and Moulijn, (1992), "Parametric Study of N<sub>2</sub>O Formation in Coal Combustion", FUEL, **71**, pp9-14.

Matos, M.A.A., (1988), Cinética da Redução do Óxido Nítrico (NO) pelo Coque em Leito Fluidizado, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Maxwell, J.D. and Humphries, L.R., (1985), Economics of Nitrogen Oxides, Sulphur Oxides and Ash Systems for Coal-Fired Utility Power Plants, EPA-600/7-85-006, TVA/OP/EDT- 84/13.

Miller, J.A. and Bowman, C.T., (1989), Progress Energy Combustion Science, **15**, pp287.

Nelson, P.F., Buckley, A.N. and Kelly, M.D., (1992), "Functional Forms of Nitrogen in Coals and the release of Coal Nitrogen as NO<sub>x</sub> Precursors (HCN and NH<sub>3</sub>)", Twenty-Forth Symp. Int. on Combustion, Orleans, The Combustion Institute, pp1259-1267.

Orehowsky, G.J., Scaroni, A.W. and Derbyshire, F.J., (1987), "Factors Affecting NO<sub>x</sub> Production During Char Oxidation", in Chemistry of Acid Rain - Sources and Atmospheric Processes, Johnson, R.W. (ed), ACS Symposium Series No 349.

Pereira, F.J.M.A., (1975), Nitric Oxide Emissions from Fluidized Bed Combustion, PhD Thesis, University of Sheffield

Petrill, E.M., Howe, W.C. and Derbidge, T.C., (1985), "NO<sub>x</sub> Control and Atmospheric Fluidized-Bed Combustors", Elec. Power Res. Inst, 1985 Joint Symposium on Stationary Combustion NO<sub>x</sub> Control, Boston.

Pohl, J.H. and Sarofim, A.F., (1976), "Devolatilization and Oxidation of Coal Nitrogen", 16th Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Cambridge, Massachusetts.

Probstein, R.F. and Hicks, R.E., (1982), Synthetic Fuels, International Student Edition, McGraw Hill.

Puri, B.R., (1970), "Surface Complexes on Carbons", in Chemistry and Physics of Carbon, Walker, P.L. Jr., (ed.), Vol 6, pp191-282.

Radovanovic, M. (1986), "Combustion in Fluidized Beds", in Fluidized Bed Combustion, Radovanovic, M. (ed), Hemisphere Publishing Corporation, Washington.

Rodriguez-Mirasol, J., Ooms, A.C., Pels, J.R., Kapteijn, F. and Moulijn, J.A., (1994), "NO and N<sub>2</sub>O Decomposition over Coal Char at Fluidized-Bed Combustion Conditions", Combustion and Flame, **99**, pp499-507.

De Soete, G.G., (1989a), "Mecanismos de Formation et de Destruction des Oxydes d'Azote dans la Combustion", Rev. Gén. Therm. Fr., n°330-331, pp353-373.

De Soete, G.G., (1989b), "Formation Heterogène de Protoxide d'Azote a partir de l'Azote Constitutif de Combustibles Solides - Formation de NO et de N<sub>2</sub>O à partir de l'azote constitutif de cokes de Carbon (2ème partie)", Rapport n°36752, Institut Français du Pétrole.

Solomon, P.R. and Colket, M.B., (1978), "Evolution of Fuel Nitrogen in Coal Devolatilization", Fuel, **57**, December, pp749-755.

Song, Y.H., (1978), Fate of Fuel Nitrogen During Pulverized Coal Combustion, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts.

Shelef, M. and Otto, K., (1969), "Simultaneous Catalytic Reaction of O<sub>2</sub> and NO with CO and Solid Carbon", Journal of Colloid and Interface Science, **31**, 1, pp73-77.

Spiers, H.M., (1962), Technical Data on Fuel, British National Committee World Power Conference, 6th ed, Edinburgh.

Sprouse, A.M., (1977), Reduction of NO by Coal Char in a Fluidized Bed, MSc. Thesis, Massachusetts Institute of Technology.

Stringer, J. and Wright, I.G., (1986), "Materials Issues in Fluidized Bed Combustion", J. Material for Energy Systems, **8**, 3, pp319-331.

Svoboda, K. and Hartman, M., (1991), "Formation of NO<sub>x</sub> in Fluidized Bed Combustion of Model Mixtures of Liquid Organic Compounds Containing Nitrogen", FUEL, **70**, pp865-871.

Teng, H., Suuberg, E.M. and Calo, J.M., (1992), "Studies on the Reduction of Nitric Oxide by Carbon - The NO-Carbon Gasification Reaction", Energy & Fuels, **6**, pp398.

Tsujimura, M., Furusawa, T. and Kunii, D., (1983), "Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Carbon Monoxide over Calcined Limestone", Journal of Chemical Engineering of Japan, **16**, 2, pp132-136

Walker Jr., P.L., Rusinko Jr., F. and Austin, L.G., (1959), "Gas reactions of Carbon", Advances in Catalysis, Vol xi, pp133-221.

Wallman, P.H. and Carlsson, R.C.J., (1993), "NO<sub>x</sub> Reduction by Amonia - The Effects of Pressure and Mineral Surfaces", FUEL, **72**, pp187-191.

Yamashita, H., Tomita, A., Yamada, H., Kyotani, T. and Radovic, L.R., (1993), "Influence of Char Surface Chemistry on the Reduction of Nitric Oxide with Chars", Energy & Fuels, **7**, 1, pp85-89.

## Anexo A1.1 - Problemas ambientais dos óxidos de azoto

O ar (air) é uma mistura de gases com composição variável ao nível dos componentes menos abundantes, em particular do vapor de água e alguns poluentes. Uma atmosfera não poluída possui a seguinte composição típica, ao nível do terreno (Starkman, 1971) dada pela Tabela A1.1. O ar atmosférico é o agente de gasificação nas reacções de combustão ou incineração que decorrem nas instalações fixas e móveis de conversão de matérias combustíveis em energia térmica. A presença de alguns desses componentes gasosos na atmosfera acima dos valores tabelados está ligada à ocorrência de poluição.

Tabela A1. 1 – Composição do ar atmosférico não poluído

Nome	Concentração (unidades)	Permanência	Tempo de residência	Taxa anual de aumento [%]
N <sub>2</sub>	0.7809 v/v	p	2x10 <sup>7</sup> anos	-
O <sub>2</sub>	0.2095 v/v	p	-	-
Ar	0.0093 v/v	p	-	-
Ne	18 ppm	p	-	-
He	5.2 ppm	p	3x10 <sup>6</sup> anos	-
Kr	1.1 ppm	p	-	-
Xe	0.086 ppm	p	-	-
H <sub>2</sub> O	4-40000 ppm	p	10 dias	-
O <sub>3</sub>	5-50 ppb(a)	v	2 dias	-
H <sub>2</sub>	0.4-1 ppm	sp	-	-
CO <sub>2</sub>	350 ppm	p	104 anos	0.4
CO	25-100 ppb	p	3 meses	2-5
CH <sub>4</sub>	1.8 ppm	sp	10 anos	1-1.8
CH <sub>2</sub> O	0-10 ppb	v	-	-
N <sub>2</sub> O	0.3 ppm	sp	150 anos	0.2-0.7
NO <sub>2</sub>	0-3 ppb	v	-	-
NH <sub>3</sub>	0-20 ppb	v	-	-
SO <sub>2</sub>	0-20 ppb	v	5 dias	-
H <sub>2</sub> S	2-20 ppb	v	40 dias	-
CFCl <sub>3</sub>	0.2 ppb	v	75 anos	5
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.3 ppb	v	120 anos	5

p-permanentes, sp-semipermanentes, v-variáveis.

(a) Até 10 ppm na estratosfera; até 500 ppb numa atmosfera poluída

Fonte: Extraído de Starkman (1971) e complementado para os gases causadores de efeito de estufa e/ou interferentes com a camada de Ozono (CO<sub>2</sub>,CO,N<sub>2</sub>O,CH<sub>4</sub>,CFC's) de acordo com Levine (1990) que cita dados da WMO (1985).

### A1.1.1 - Óxido nítrico (NO)

O NO é um gás incolor, com cheiro característico, oxidante, não corrosivo. Embora considerado tóxico (limite de exposição longo (período de 8 horas, TLV ou VME) é de 25 ppmv; o limite de exposição curto (10 minutos) é de 35 ppmv), estudos de âmbito limitado mostraram que só se verificaram efeitos adversos a muito elevada concentração; a toxicidade deste gás é indirecta pois converte-se rapidamente a NO<sub>2</sub> (ANL, 1983).

O NO forma-se em condições de alta temperatura tais como a combustão de combustíveis fósseis. O NO é considerado o produto primário da oxidação dos compostos azotados do coque de carvão. O NO pode ser produzido também pela oxidação do azoto atmosférico pelo oxigénio a alta temperatura (superior a 1600 °C) desenrolando-se de acordo com o mecanismo de Zeldovitch. A produção de NO através de vários processos biológicos, embora em baixas concentrações, faz-se em muito maior quantidade. É possível

contudo observar quantidades importantes de NO às condições ordinárias porque a decomposição  $2\text{NO}=\text{N}_2+\text{O}_2$  é tão lenta que ele persiste (NATO-20, 1974). À temperatura ambiente oxida-se a  $\text{NO}_2$ , na presença de  $\text{O}_2$ , ou muito mais facilmente na presença de hidrocarbonetos reactivos fotoquimicamente (PAN) e de luz solar.

### A1.1.2 - Dióxido de azoto ( $\text{NO}_2$ )

O  $\text{NO}_2$  é um gás de cor castanha, muito comburente, muito tóxico (limite de exposição longo (período de 8 horas, TLV ou VME) é de 3 ppmv; o limite de exposição curto (10 minutos) é de 5 ppmv), corrosivo na presença de humidade, higroscópico. Dissolve-se facilmente na água fazendo baixar o seu pH.

À temperatura ambiente o dióxido de azoto nunca se apresenta como uma espécie pura: no ponto triplo (a  $-11^\circ\text{C}$ ) apresenta-se polimerizado no dímero  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; à medida que é aquecido dissocia-se tal que no ponto triplo (a  $158^\circ\text{C}$ ) só se encontra a forma monomérica  $\text{NO}_2$ . Tem aplicações industriais como catalisador, oxidante e agente de nitratação.

O  $\text{NO}_2$  resulta da oxidação reversível do NO na presença de  $\text{O}_2$ :  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ . A análise termodinâmica desta reacção mostra que a baixa temperatura o  $\text{NO}_2$  é muito mais estável que o NO, mas que a temperaturas superiores a  $150^\circ\text{C}$ , o  $\text{NO}_2$  se decompõe em NO e  $\text{O}_2$ , para a cerca de  $600^\circ\text{C}$  essa decomposição ser quase completa. Assim conclui-se que a formação de  $\text{NO}_2$  durante a combustão é diminuta. Acontece porém que a velocidade de formação de  $\text{NO}_2$  obedece a uma cinética de 3ª ordem pelo que se torna muito lenta a baixas temperaturas e concentrações

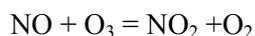
$$d\text{NO}_2/dt = k_1 [\text{O}_2] [\text{NO}]^2 \quad \text{com} \quad k_1 (@25^\circ\text{C}) = 72.6 \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

e explica porque a concentração de  $\text{NO}_2$  nos gases de escape não ultrapassa 10 % da massa de  $\text{NO}_x$  total para as centrais térmicas e 2-3 % para os transportes automóveis (Pio, 1987). A velocidade de oxidação do NO a  $\text{NO}_2$  tem a particularidade singular de diminuir com a temperatura.

Absorve intensamente a luz solar ( $\lambda < 450\text{nm}$ ) e também a luz ultravioleta ( $300 < \lambda < 450 \text{ nm}$ ), com um máximo a 400 nm, a que corresponde uma igual energia de ligação ON-O ( $71.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (NATO-15, 1973). Assim sob radiação solar o  $\text{NO}_2$  decompõe-se rapidamente:  $\text{NO}_2 + \text{luz} (400 \text{ nm}) = \text{NO} + \text{O}$ ; este radical de oxigénio é muito reactivo, combinando-se de imediato com o oxigénio molecular para dar ozono :



em que M é uma molécula ( $\text{O}_2, \text{N}_2$ ), capaz de absorver o excesso de energia gerada pela reacção. O ozono ainda é mais tóxico que o  $\text{NO}_2$ , mas sendo um oxidante poderoso intervém em possíveis outras reacções como por exemplo :



em que

$$d\text{NO}_2/dt = k_2 [\text{O}_3] [\text{NO}] \quad \text{com} \quad k_2 (@25^\circ\text{C}) = 1.08 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

o que ocasiona que nunca se encontrem concentrações significativas de NO e  $\text{O}_3$  simultaneamente (Finlayson-Pitts, 1986). O equilíbrio entre as várias espécies indicadas estabelece-se ao fim de algum tempo, mas sem que subsista qualquer efeito nas concentrações de NO e  $\text{NO}_2$ . Contudo a presença de hidrocarbonetos nesta atmosfera provoca a formação de derivados orgânicos com características oxidantes através de reacções em cadeia, envolvendo radicais e constituindo o perigoso nevoeiro fotoquímico - fazem com que a velocidade de oxidação de NO a  $\text{NO}_2$  aumente enormemente.

O  $\text{NO}_2$  é também um gás facilmente solúvel em água com formação de ácido nítrico, um dos componentes das chuvas ácidas.

### A1.1.3 - Óxido nítrico

O N<sub>2</sub>O é um gás incolor, praticamente desprovido de cheiro, sabor ligeiramente adocicado, comburente e oxidante, não tóxico mas ligeiramente narcótico, não corrosivo.

O N<sub>2</sub>O tem aplicações como gás comburente em absorção atómica (a alta temperatura decompõe-se de forma irreversível e exotérmica, originando uma mistura mais rica em oxigénio que o ar), propulsor de aerossóis e como agente de anestesia. Tem a propriedade notável de ser solúvel nos líquidos mais diversos. Denomina-se por "gás do riso", e se inalado em alta concentração durante alguns segundos, afecta o sistema nervoso central induzindo sintomas característicos da intoxicação por álcool.

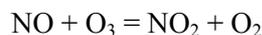
A formação de N<sub>2</sub>O resulta largamente dos processos biológicos de decomposição dos compostos azotados pelas bactérias nos solos (40 %) e nas águas (14 %); a origem antropogénica de N<sub>2</sub>O parece não só dever-se aos processos de combustão de biomassa (10 %) e combustíveis fósseis (20 %) mas também à produção e uso de fertilizantes (11 %) (Hayhurst *et al.*, 1992). Parece que a combustão de carvão em leito fluidizado é mais efectiva na produção de N<sub>2</sub>O que os outros sistemas; também se registam aumentos significativos de emissão deste gás nos veículos automóveis equipados com catalisador para o controlo da emissão do NO<sub>x</sub> em relação àqueles que não possuem tal dispositivo (Hayhurst, 1992).

Por absorver radiação infravermelha o N<sub>2</sub>O é também responsável pelo efeito de estufa: o espectro de absorção de infravermelho (obtido por FTIR) exhibe picos de absorção em 4.5, 7.8 e 17.0 μm; conjuntamente com o CH<sub>4</sub>, possui a capacidade de absorver a radiação infravermelha exactamente nas zonas espectrais onde o CO<sub>2</sub> e o vapor de água (responsáveis por cerca de 90 % do efeito de estufa) são menos "eficazes".

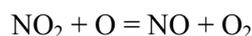
Apesar de muito inerte e não ter vindo a ser considerado um poluente, quando transportado para a estratosfera o N<sub>2</sub>O torna-se na maior fonte de NO



que, cataliticamente, promove a destruição do ozono (Montgomery, 1989 e Hayhurst, 1992) através de



e



Admite-se que a depleção global do ozono provocada pelo NO, cerca de 60 a 70 % resulte da reacção com o NO produzido localmente a partir do N<sub>2</sub>O.

Sob condições ordinárias o N<sub>2</sub>O é estável e geralmente inerte. A decomposição do gás puro na ausência de catalisadores é negligenciável a temperaturas inferiores a 650 °C.

## Referências do Anexo 1.1

ANL - Argonne National Laboratory, "NO<sub>x</sub> Information Book", (1983), DOE/NBB-044, USA.

EPA Handbook, (1979), "Continuous Air Pollution Source Monitoring Systems", EPA Technology Transfer, EPA 625/6-79-005, USA.

EPA, (1979), "Control Techniques for Carbon Monoxide Emissions", Report EPA-450/3-79-006, Research Triangle Park, NC.

Hayhurst, A.N. and Lawrence, A.D., (1992), "Emissions of Nitrous Oxide from Combustion Sources", Prog. Energy Sci, **18**, pp529-552.

Levine, J.S., (1990), "Nitrous Oxide: Sources and Impact on Atmospheric Chemistry and Global Climate", European Workshop on Nitrous Oxide Emmissions, Lisbon, Portugal.

Montgomery, T.A., Samuelsen, G.S. and Muzio, L.J., (1989), "Continuos Infrared Analysis of N<sub>2</sub>O in Combustion Products", JAPCA, **39**, pp721-726.

NATO, (1973), "Air Pollution - Air Quality Criteria for Nitrogen Oxides", No15, Committee on the Chalenges of Modern Society, NATO.

NATO, (1974), "Air Pollution - Control Techniques for Nitrogen Oxide Emissions from Stationary Sources", No20, Committee on the Chalenges of Modern Society, NATO.

Pio, C.A., (1988), Poluição Atmosférica II, Vol2, Universidade de Aveiro.

Starkman, E.S., (ed), (1971), Combustion Generated Air Pollution, Plenum Press, New York.



## Capítulo 2 - Equipamento e acessórios

O estudo dos compostos de azoto durante a gasificação do coque de carvão pelos óxidos de azoto e pelo oxigénio, nomeadamente no que respeita à determinação quantitativa dos parâmetros cinéticos das reacções, assenta num modelo físico e matemático dos fenómenos e na sua observação experimental.

A observação experimental dos fenómenos em causa exige uma infra-estrutura composta por um conjunto de equipamentos capazes de responder com rigor, reprodutibilidade e segurança nas várias condições operatórias; para além disto é desejável que essa infra-estrutura possua certas qualidades de operação adicionais tais como facilidade, comodidade, versatilidade e até capacidade de configuração. A instalação experimental que suporta este trabalho foi projectada e articulada sob esta perspectiva e construída para a realização deste trabalho. O conhecimento e experiência anteriores nesta área (Matos, 1988) foram úteis, mas um muito mais vasto conjunto de conhecimentos, técnicas e experiências foram necessários à realização da infra-estrutura de trabalho e que é objecto de descrição neste capítulo.

A composição da instalação envolve um conjunto de equipamentos que excede aqueles que foram estritamente ensaiados tendo em vista os objectivos próximos deste trabalho, que são os da análise das características cinéticas das reacções em que estão envolvidos os compostos de azoto presentes no carvão durante a sua gasificação com diversos agentes e que foi executada num reactor laboratorial de leito fluidizado. Efectivamente, tendo em vista a aplicação dos resultados cinéticos em modelos de previsão de emissões de NO<sub>x</sub> e a sua validação foi ainda construído um reactor de leito fluidizado à escala piloto que embora aqui descrito e caracterizado não foi ainda usado para o fim para que foi construído.

A instalação experimental compreende os seguintes sistemas: o sistema reaccional, o sistema de amostragem e análise gasosa, o sistema de aquisição de dados e controlo automáticos, o sistema de exaustão e segurança e o equipamento de condicionamento de gases e preparação de carvão.

### 2.1 - O desenvolvimento do equipamento

A instalação experimental usada neste trabalho partiu de uma infra-estrutura que incluía apenas um analisador de NO/NO<sub>x</sub> por quimiluminiscência e várias garrafas de gás (calibração e reacção). Numa primeira fase, o referido material/equipamento foi integrado num conjunto de várias unidades (ou módulos) especialmente concebidas e desenvolvidas para os estudos de redução de NO pelo coque: um reactor laboratorial de leito fluidizado (RLFZ), uma unidade de comando e controlo de gás (UCC1) destinada a preparar, controlar e medir misturas gasosas de reacção a admitir ao reactor, um forno vertical de aquecimento eléctrico (F1), uma unidade de controlo e medida de temperatura (UCF1). Para o estudo da hidrodinâmica do reactor RLFZ, foi construído um reactor em vidro acrílico com dimensões semelhantes.

A necessidade de alargar o conjunto de gases a ensaiar para além do NO (O<sub>2</sub>, CO, etc.) e a medir (NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>), levou à aquisição e/ou concepção e realização de um conjunto de peças de equipamento compreendendo:

- três blocos pneumáticos denominados Unidades de Comando e Distribuição (UCD1, UCD2 e UCD3) destinados ao controlo da amostragem de gases e à análise gasosa;

- dois blocos pneumáticos denominados Unidades de Comando e Controlo de Gás (UCC1 e UCC2) destinados à operação dos reactores;
- um novo forno e respectivo controlador;
- cinco analisadores automáticos de gás;
- um sistema de aquisição de dados e controlo automático;
- um reactor piloto de leito fluidizado.

A Unidade de Comando e Distribuição 3 (UCD3) permite distribuir gás AMOSTRA, gás ZERO e gás de CALIBRAÇÃO por quatro analisadores automáticos de gás em simultâneo. A Unidade de Comando e Distribuição de gás 2 (UCD2), além da função anterior dedicada a dois analisadores, suporta ainda a bomba de amostragem, o controlo da leitura da pressão, um conjunto de órgãos de condicionamento e medida de gás a amostrar e de gás ZERO (a remoção de humidade e poeira, medida de pressão e caudal de amostra). A Unidade de Comando e Distribuição de gás 1 (UCD1) destina-se a suportar a ligação das várias sondas de gás de amostragem para caracterização da composição de gás e pressão.

Foram adquiridos três analisadores automáticos de gás de CO<sub>2</sub>, CO e N<sub>2</sub>O por infravermelhos não-dispersivos (NDIR), um analisador de O<sub>2</sub> por paramagnetismo, um novo analisador de NO/NO<sub>x</sub> por quimiluminiscência, um leitor electrónico de pressão e um multiplexador de termopares - completaram o sistema de amostragem e análise gasosa. A performance do aquecimento do reactor foi significativamente melhorada com a aquisição de um novo forno (F2), dotado de um controlador de temperatura muito mais eficaz e que ficou instalado na Unidade de Comando do Forno (UCF2).

Apesar de já ter sido usado, o reactor de leito fluidizado RLFZ recebeu alterações muito significativas à sua concepção. Foi ainda projectado e realizado um reactor laboratorial de leito fixo (RLFX), de dimensões muito semelhantes ao reactor RLFZ, e operável com o mesmo equipamento, que foi essencialmente usado para a realização de testes.

A configuração final de todos os sistemas só ficou definida com as necessidades de instrumentação impostas pelo projecto de um reactor piloto de leito fluidizado (RPFZ). De facto, ao contrário dos reactores laboratoriais (RLFZ/RLFX), que possuíam apenas dois pontos de amostragem da composição gasosa e de leitura da temperatura e pressão, o reactor piloto possuía até 11 locais de amostragem de gás, temperatura e pressão.

A aquisição automática de dados foi apercebida pelo facto de ser necessário assistir a mais de um analisador de gás em simultâneo. A informação apurada para a resolução desta questão apontou para a opção aberta de placa de aquisição de dados do tipo "general purpose" a instalar no "bus" de um qualquer microcomputador pessoal operado com MS-DOS, em detrimento de placas dedicadas ou equipamentos fechados do tipo "data logger". O conjunto de funções oferecidas por esta placa permitiu usar a função de conversão analógico-digital (ADC) para aquisição dos sinais de saída dos analisadores e de termopares, os canais de entrada e saída digitais (IOD) foram usados para realizar tarefas de controlo ligadas à operação das UCD's (controlo da amostragem gasosa, composição, pressão e temperatura) num total de até 16 locais diferentes, das UCC's (controlo da operação dos reactores) e até dos sistemas de vigilância de falhas e aviso, e as funções de conversão digital-analógico (DAC) para controlo contínuo de um alimentador de carvão. Para além desta "motherboard", foi necessário adquirir ou desenvolver "hardware" de condicionamento ("daughter board's"), com o que foram montadas duas Unidades de Controlo Electrónico (UCE1 e UCE2). O "software" destinado a efectuar as operações de aquisição e controlo, isto é a operar o sistema automaticamente, foi desenvolvido especificamente para este trabalho; para o efeito usou-se uma técnica de programação estruturada em QuickBASIC, que possibilitou o desenvolvimento de aplicações com grande facilidade.

O equipamento e a programação referidos foram sendo desenvolvidos/modificados à medida que as necessidades ou limitações apresentadas assim o exigiam. Assim aconteceu em particular com o reactor RLFZ, com a UCC1 e a UCE1 que sofreram um grande número de modificações que lhe conferiram um grau de sofisticação e operacionalidade apreciáveis; o mesmo aconteceu com a UCE2, as UCC's e UCD's que inicialmente preparadas para controlo manual foram modificadas para acomodar, em alternativa, o controlo automático para algumas das suas funções; outros exemplos incluem ainda o "hardware" dedicado que passou por várias versões.

Durante a concepção e a montagem foram sempre tomadas em consideração os vários problemas de segurança existentes em virtude da manipulação de gases tóxicos como o NO e especialmente o CO. Para o efeito foram adoptadas medidas preventivas da concepção do equipamento, da adopção de protocolos de operação e adquirido equipamento de monitorização e protecção individual.

## 2.2 - Sistema reaccional

A realização dos ensaios de reacção química foi levada a efeito num reactor laboratorial de leito fluidizado (RLFZ). Um reactor de leito fixo (RLFX) com dimensões muito semelhantes ao anterior foi ensaiado para a realização de alguns testes comparativos. Por outro lado, e com vista à validação dos modelos cinéticos, foi construído um reactor de leito fluidizado à escala piloto (RPFZ).

Os materiais para a construção dos reactores foram objecto de selecção de forma a minimizar interferências sobre as reacções químicas e de resistência à oxidação pelo ar. Os materiais utilizados foram por um lado o quartzo como componente material de contacto (leitos de RLFZ e RLFX), e por outro lado o aço refractário AISI 310 (25 % crómio, 20 % níquel, 2% silício, menos de 0.2 % carbono, balanço ferro) como componente de suporte. De facto o primeiro, enquanto puro, apresenta garantias de inocuidade face às reacções em estudo (Pereira, 1975), enquanto o aço referido é altamente resistente à oxidação a alta temperatura embora seja um activo catalisador de algumas das reacções em estudo.

O sistema reaccional é composto pelo reactor propriamente dito, a unidade de alimentação de gás, a unidade de alimentação de carvão, a unidade de exaustão, a unidade de aquecimento e a unidade de arrefecimento. Nos reactores laboratoriais RLFZ/RLFX algumas destas unidades eram muito incipientes ou inexistentes.

### 2.2.1 - Reactor laboratorial de leito fluidizado (RLFZ)

A Figura 2.1 apresenta os elementos constituintes do reactor: tubo em quartzo, placa de distribuição e injectores, placa superior com três "stuffing-box" para permitir o acesso da instrumentação e a carga de carvão, a placa de purga e a câmara de arrefecimento.

A última versão apresenta vários aspectos que a diferenciam daquela que havia sido apresentada (Matos, 1988) nomeadamente no que respeita ao facto de a placa de distribuição ser arrefecida com água corrente, de os orifícios injectores estarem montados em tubos de extensão ao longo dos quais se estabelece o gradiente de temperatura minimizando o contacto entre o aço aquecido e os gases, de a vedação entre o tubo de quartzo e a placa de distribuição é feita com um anel de borracha e não de amianto, de existir uma placa de purga junto à placa superior que mantém um selo de gás inerte que evite a difusão de ar através da vedação feita com amianto entre o tubo e a placa superior.

Registaram-se dificuldades de fluidização na zona de alta temperatura (acima de 900 °C) mas que desapareciam às temperaturas mais baixas; este fenómeno parece estar relacionado com o facto do leito ficar mais sujo à medida que aumentava o seu uso, já que um leito novo não apresenta estes problemas.

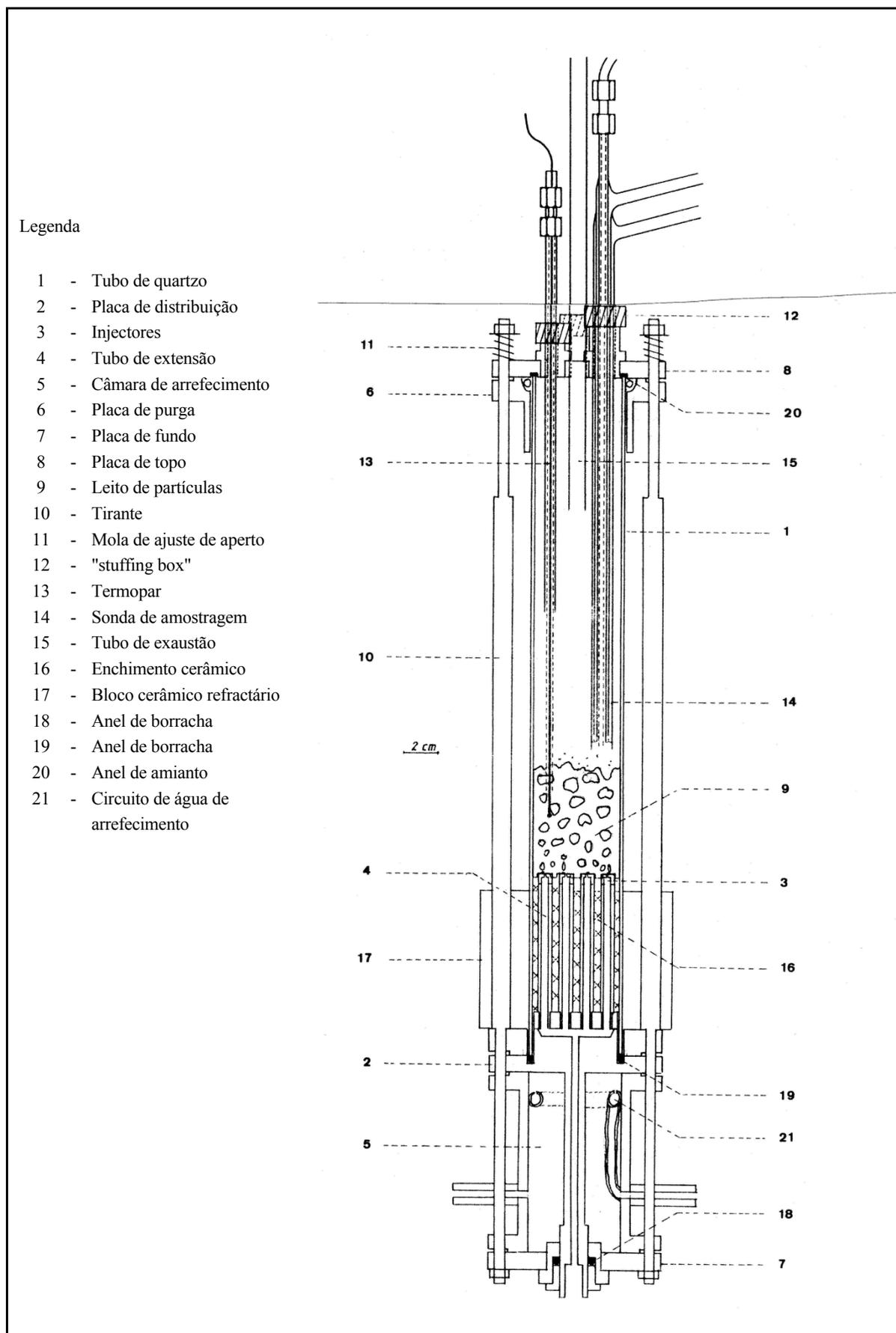


Figura 2.1 – Reactor laboratorial de leito fluidizado (RLFZ)

#### - Tubo de quartzo

O tubo de quartzo apresentava com 40cm de comprimento e cerca de 50 mm diâmetro interno com 2 mm de parede, transparente (THERMOSYNDICATE, Vitreosil) muito resistente aos choques térmicos, mas frágil ao choque mecânico e à flexão. As primeiras versões de placa distribuidora aquecida deram origem a fracturas dos tubos nesse local devido a razões de dilatação diferencial entre o quartzo e o aço. A utilização de placas distribuidoras arrefecidas e os orifícios injectores elevados obviaram a estes problemas.

#### - Placa de distribuição

Grande parte do sucesso de um leito fluidizado está dependente da concepção da placa de distribuição de gás presente no leito. De entre as várias possibilidades para os modelos experimentais são de considerar as placas de distribuição em materiais cerâmicos sinterizados, placas de aço perfuradas, e injectores de variado tipo e configuração (Kunii & Levenspiel, 1969). Foi esta última solução a adoptada pois que oferecendo uma certa possibilidade de escolha e adaptação do número e diâmetro dos furos, tornava a placa de distribuição mais versátil. Para o efeito de dimensionamento do distribuidor usou-se as equações e correlações apresentadas por Kunii & Levenspiel (1969); o programa de cálculo HYDROD ajudou na simulação do comportamento do leito e nomeadamente no dimensionamento do distribuidor, na selecção da natureza e dimensões do enchimento e no estudo da influência da temperatura e do gás agente de fluidização. A placa de distribuição usada neste trabalho, com 10 mm de espessura e 100 mm de diâmetro, possuía 12 injectores roscados em tubos de extensão com 80 mm de altura e 9 mm de diâmetro, dotados internamente de um "liner" de quartzo que evitasse reacções catalíticas durante a operação com misturas envolvendo o CO; cada injector era dotado com um orifício de 0.5 mm de diâmetro com orientação no sentido do escoamento; estes injectores eram adequados à fluidização de um enchimento constituído por partículas de quartzo com diâmetro compreendido entre 125 a 180  $\mu\text{m}$ . Os tubos de extensão permitem o estabelecimento do gradiente de temperatura entre a placa distribuidora arrefecida e o leito situado acima dos injectores às condições de operação; os vazios entre os tubos de extensão eram ocupados com lâ cerâmica que servia de suporte às partículas do leito. A placa distribuidora era protegida da radiação do forno por um bloco cerâmico.

Esta mesma placa de distribuição sem os injectores e tubos de extensão podia receber um tubo de quartzo dotado de uma placa distribuidora sintetizada soldada ao nível dos injectores, que estava disponível.

#### - Placa superior

A placa superior posiciona superiormente o tubo de quartzo num rasgo com um anel de amianto grafitado, sendo apertada sobre molas entre quatro tirantes. Possui três "stuffing box" onde se instalam as sondas de gás e de temperatura e o tubo de exaustão; a sua posição de cada um era fixada por um anel.

#### - Câmara de arrefecimento

A câmara de arrefecimento possui um tubo perfurado por onde circula água de arrefecimento, em série com o circuito de arrefecimento da sonda de amostragem, que faz o arrefecimento da placa de distribuição. Com 8 cm de altura e 7 cm de diâmetro interno é flangeada; a vedação das flanges é feita com cartão de amianto grafitado de 1.5 mm. A placa inferior do reactor, com de 10 mm de espessura, possui um acessório de vedação dotado com um anel de borracha.

#### - Placa de purga

A placa de purga foi instalada sob a placa superior, circundando a zona de ligação desta com o tubo de quartzo. A instalação desta placa no reactor teve por objectivo minimizar a influência das eventuais fugas/entradas de gás através do vedante localizado entre o topo tubo de quartzo e a placa de aço por injeção de um pequeno caudal de gás inerte.

#### - Montagem do reactor e cuidados especiais

A montagem e posicionamento dos vários elementos são feitos com quatro tirantes e quatro parafusos em aço refractário, roscados em M6. Ao nível da placa superior e com vista a compensar as diferentes dilatações do aço e do tubo de quartzo, o ajuste do aperto é feito por molas. A vedação é realizada

com amianto quer na forma de cartão aramado de 1.5 mm (entre peças de aço) quer na forma de cordão lubrificado com silicone nas "stuffing box".

O leito de RLFZ pesava cerca de 135 gramas e era composto por partículas de quartzo. A granulometria, compreendida entre 125-180  $\mu\text{m}$ , foi seleccionada de entre outras granulometrias de tal modo que o caudal de gás fosse o mais pequeno possível mas suficiente para garantir um certo excesso relativamente ao valor mínimo que o sistema amostragem e análise gasosa necessita (cerca de  $1.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), de forma a permitir uma "boa fluidização" das partículas e especialmente a operação com as granulometrias mais pequenas de carvão, sem elutriação significativa. O leito era carregado no reactor a frio.

### 2.2.2 - Reactor laboratorial de leito fixo (RLFX)

O reactor de leito fixo laboratorial é muito mais simples do que o reactor descrito anteriormente (ver Figura 2.2). Os elementos fixos de suporte do reactor são o tubo de quartzo e a caixa de suporte.

Um problema de concepção deste reactor tem a ver com o mau trato que o aquecimento/arrefecimento do reactor oferece ao termopar. Este termopar atravessa um enchimento de elementos cerâmicos, que por virtude do aquecimento/arrefecimento do leito, e as tensões mecânicas a que fica sujeito, sofre deformações que fazem com que este tenha um período de vida bastante mais curta que no reactor anterior. Este reactor era mecanicamente mais resistente que o anterior e menos susceptível a reacções catalisadas pelo aço.

#### - Tubo de quartzo

O tubo de quartzo com 40cm de comprimento com diâmetro interno de 52mm e parede de 2mm, era constituído de quartzo puro translúcido (THERMOSYNDICATE, Vitresil) mecanicamente resistente.

#### - Caixa de suporte

A caixa de suporte, feita em bronze fosforoso, era constituída de duas peças que se roscavam, esmagando entre si um anel de borracha contra o tubo de quartzo; com vista a evitar o seu sobreaquecimento e consequente deterioração, foi soldado um tubo de cobre à parede exterior para circulação de água de arrefecimento. A parede de fundo da caixa possuía dois acessórios de ligação: um deles suportava o termopar de tipo K revestido por uma manga de Inconel 250x1.5 para a leitura da temperatura da zona de reacção, e o outro destinava-se à ligação da tubagem de gás de reacção.

#### - Montagem do reactor e cuidados especiais

A montagem do reactor RLFX é simples e não necessita de cuidados especiais, tratando-se apenas de colocar o enchimento na disposição indicada na Figura 2.2. O enchimento deste leito fixo era constituído por anéis cerâmicos de 5 mm, por camadas de fibra cerâmica e por um leito de partículas de quartzo com dimensões compreendidas entre 0.50-0.71 mm. O leito de quartzo era disposto em 3 camadas: a inferior estava localizada ao nível do termopar; a intermédia continha as partículas reactivas; a superior isolava o leito reactivo dos outros materiais constituintes do enchimento.

O arrefecimento eficaz da zona de vedação por anel de borracha é muito importante; o circuito de arrefecimento da caixa de suporte foi ligado em série com o circuito de arrefecimento da sonda de amostragem. Ao contrário do reactor RLFZ, este reactor só podia receber a carga de partículas reactivas (coque) a frio, pelo que apenas possibilitava a realização de um ensaio de cada vez.

### 2.2.3 - Reactor piloto de leito fluidizado (RPFZ)

O reactor piloto de leito fluidizado (RPFZ) foi projectado especificamente para a realização de estudos de combustão de carvão envolvendo uma potência nominal de 20 kW térmicos. Este reactor, com cerca de 25 cm de diâmetro e 3 m de altura, foi construído integralmente em aço refractário AISI 310 a exemplo do reactor RLFZ. A análise da composição elementar dos materiais usados na sua construção por EDS no Centro de Estudos de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), mostrou que efectivamente a composição do aço se encontrava próxima dos valores de referência indicados. Foi prevista a possibilidade

de instalação de um tubo cerâmico entre o leito e a parede metálica do reactor. A construção do reactor RPFZ foi realizada por uma empresa de metalomecânica especializada em soldadura de aços inox, a maquinação mecânica foi realizada pelos Serviços Técnicos da Universidade de Aveiro e a instalação do reactor foi feita no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade.

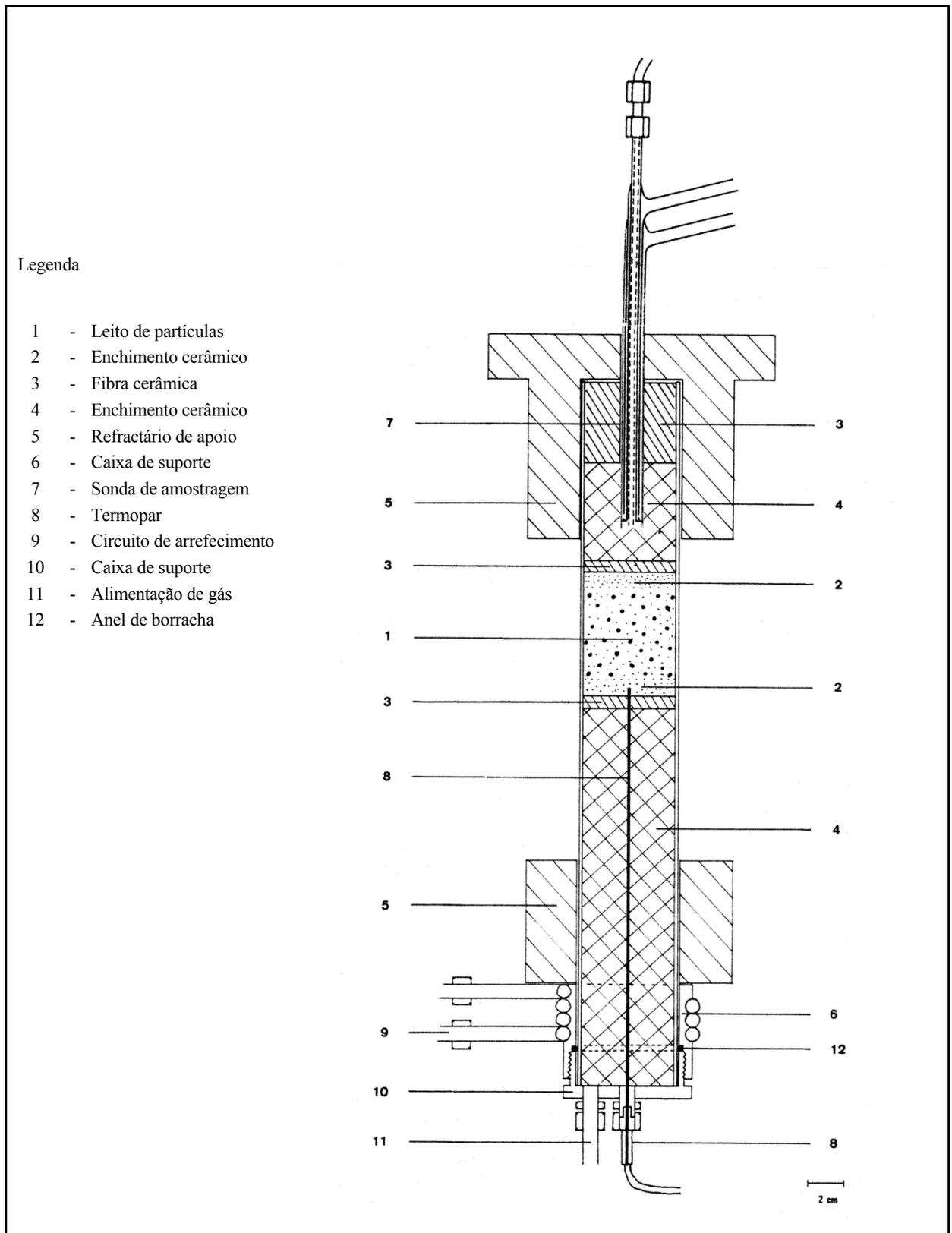


Figura 2.2 – Reactor laboratorial de leito fixo (RLFX)

O reactor piloto RPFZ é constituído por quatro corpos cilíndricos flangeados (topo, intermédio superior, intermédio inferior e fundo), vinte portos de amostragem e permuta de calor, quatro portos especiais inclinados, quatro acessos laterais, duas placas de fecho e uma placa de distribuição - conforme ilustra a Figura 2.3.

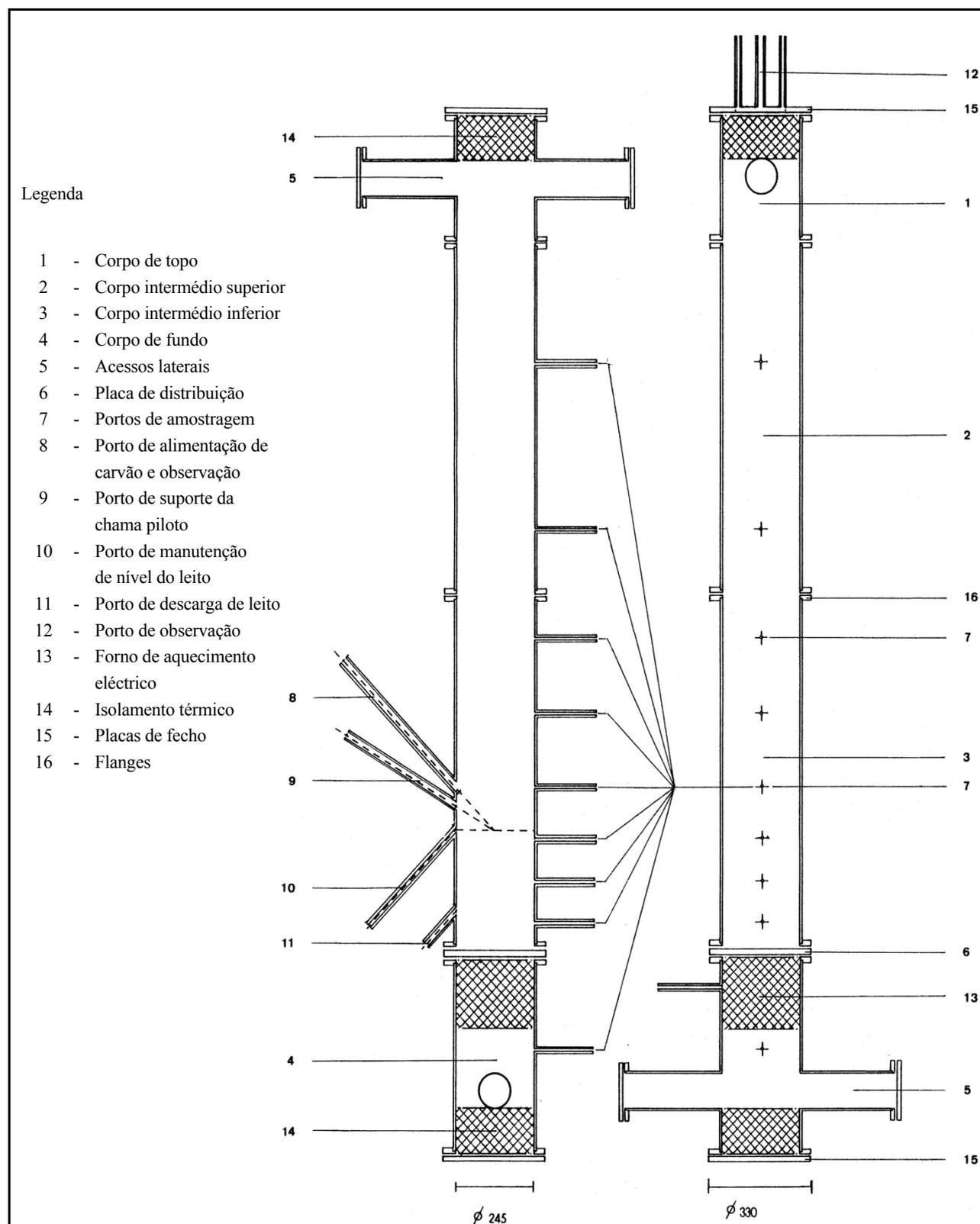


Figura 2.3 – Reactor piloto de leito fluidizado (RPFZ)

#### - Corpo de topo

O corpo de topo é a peça superior do reactor, com cerca de 350 mm de altura, diâmetro interno de 240 mm e 6 mm de espessura de parede, flangeada com diâmetro externo 330 mm e diâmetro interno de 240 mm e 12 mm de espessura, possuindo dois acessos laterais soldados em posição diametralmente oposta. Um deles destina-se a realização da exaustão dos gases e o outro ao acesso de sondas de amostragem de grande porte.

#### - Corpo intermédio superior

O corpo intermédio superior é a peça intermédia superior do reactor, com cerca de 1000 mm de altura, diâmetro interno de 240 mm e 6 mm de espessura de parede, flangeada com diâmetro externo 330 mm, diâmetro interno de 240 mm e 12 mm de espessura; possui dois portos colaterais soldados para amostragem da composição, temperatura e pressão dos gases.

#### - Corpo intermédio inferior

O corpo intermédio inferior é a peça intermédia inferior do reactor, com cerca de 1000 mm de altura, diâmetro interno de 240 mm e 6 mm de espessura de parede, flangeada com diâmetro externo 330 mm, diâmetro interno de 240 mm e 12 mm de espessura; possui seis portos colaterais alinhados com os portos do corpo intermédio superior (3 de  $\phi 20$  mm, 3 de  $\phi 25$  mm e 200 mm de comprimento) destinados à amostragem da composição, temperatura e pressão dos gases. Este corpo está ainda dotado com quatro portos colaterais diametralmente opostos aos anteriores e inclinados com  $\phi 30$  mm destinados à alimentação de carvão e vigilância, à instalação da chama piloto, à manutenção do nível de sólidos e à descarga do leito, e oito portos com 25 mm de diâmetro destinados a suportar sondas de permuta de calor e adição de gás combustível necessário ao pré-aquecimento do leito em alinhamentos diferentes dos portos anteriores mas alinhados entre si.

#### - Corpo de fundo

O corpo de fundo é a peça inferior do reactor, com cerca de 550 mm de altura, diâmetro 240 mm e 6mm de espessura de parede, flangeada com diâmetro externo 330 mm, diâmetro interno de 240 mm e 12 mm de espessura. Este corpo possui dois acessos laterais soldados em posição diametralmente oposta, um destinado à entrada do gás de fluidização do reactor e o outro destinado à passagem dos condutores eléctricos de alimentação da unidade de pré-aquecimento instalada no seu interior (F3), e ainda dois portos de 20 mm diâmetro, um destinado à instalação de uma sonda de amostragem de gás e outro à instalação do termopar de controlo da temperatura do forno F3.

#### - Placas de fecho

As placas de fecho são duas, com 330 mm de diâmetro e 12 mm de espessura, colocadas a fechar a flange superior do corpo de topo e a fechar a flange inferior do corpo de fundo. A placa destinada ao corpo de topo possui orifícios para três portos roscados: dois de amostragem ou extracção de calor (varão aço inox de  $\phi 25$  mm) e um porto de vigilância (varão aço inox de  $\phi 32$  mm).

#### - Placa de distribuição

A placa de distribuição tem 330 mm de diâmetro e 12 mm de espessura, e está instalada entre o corpo do fundo e o corpo intermédio inferior. Esta placa, que se destina a suportar o leito e os injectores de gás, é um dos órgãos mais importantes do reactor pela influência que a sua forma apresenta em termos do comportamento do leito fluidizado. A introdução de gás no leito é feita por orifícios injectores montados sobre tubos de extensão apertados na placa de distribuição (ver Figura 2.5).

O dimensionamento do número e diâmetro dos orifícios da placa distribuidora foi condicionado pela secção do leito e pela perda de carga recomendável para uma boa fluidização, o que por sua vez tem a ver com a natureza e dimensões das partículas usadas como leito. Assim, e para a combustão de um caudal de carvão correspondente a uma potência de cerca de 20 kW térmicos, é necessário um caudal ar de cerca de  $16 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ; este valor corresponde sensivelmente a três vezes a velocidade mínima de fluidização (a cerca de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para partículas de areia de quartzo com dimensões compreendidas entre 500 a 710  $\mu\text{m}$ . A

metodologia de dimensionamento usada é idêntica aquela que foi usada no dimensionamento do reactor RLFZ (ver Tabela 2.1). A potência máxima que se pode extrair do reactor depende da velocidade terminal das partículas, da capacidade de transporte do alimentador de carvão e do caudal de ar disponível.

Tabela 2.1 – Dimensionamento do distribuidor do leito fluidizado piloto e efeito da dimensão das partículas do enchimento

Pressão	1.0	1.0	1.0
Gás de fluidização	AR	AR	AR
Natureza das partículas do leito	Areia	Areia	Areia
Esfericidade das partículas [-]	0.86	0.86	0.86
Densidade das partículas [g.cm <sup>-3</sup> ]	2.65	2.65	2.65
Diâmetro médio de SAUTER [mm]	0.843	0.596	0.421
Dimensões do leito :			
diâmetro [cm]	24.5	24.5	24.5
altura em mínima fluidização [cm]	27.0	27.0	27.0
Temperatura do leito [°C]	800	800	800
Velocidade mínima de fluidização [cm.s <sup>-1</sup> ]	16.08	9.36	5.49
Factor de excesso a velocidade mínima fluidização	3	3	3
Velocidade às condições de operação [cm.s <sup>-1</sup> ]	48.2	28.1	16.5
Perda de carga máxima do leito [cm H <sub>2</sub> O]	45.4	44.3	43.1
Caudal do gás a PTN [dm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	5.79	3.37	1.98
Caudal de gás às condições do leito [dm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	22.75	13.24	1.98
Modo de fluidização	bolhas	bolhas	bolhas
Número de Froude	28637	5651	1140
Orifícios injectores da placa de distribuição:			
	Diâmetro dos orifícios [mm]	Número total de orifícios	Número total de orifícios
	0.075	560	312
	1.00	315	176
	1.25	201	112
	1.50	140	78
	1.75	103	57
	2.0	79	44
	2.5	50	28
	3.0	35	20

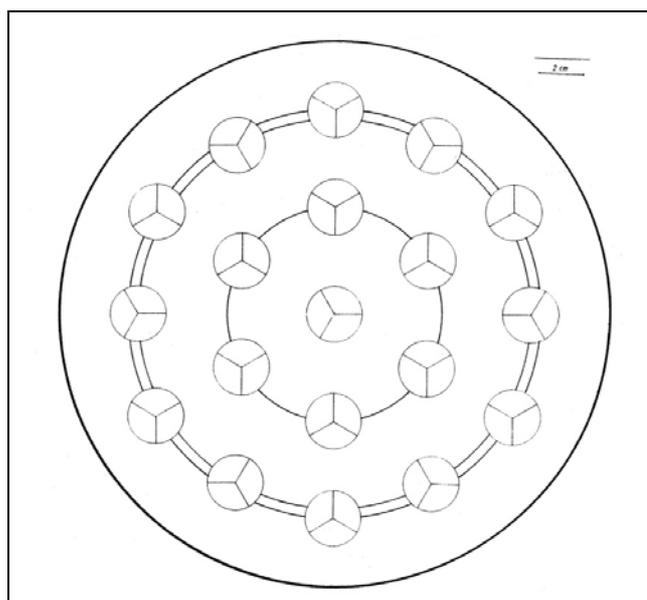


Figura 2.4 – Disposição dos injectores na placa de distribuição de RPFZ

A placa de distribuição foi assim incorporada com 19 injectores, cada qual dotado de 3 furos com 1.25 mm de diâmetro, orientados no sentido perpendicular ao escoamento (ver Figura 2.4 e Figura 2.5). Este distribuidor possibilita o aumento do número de furos ou o seu diâmetro.

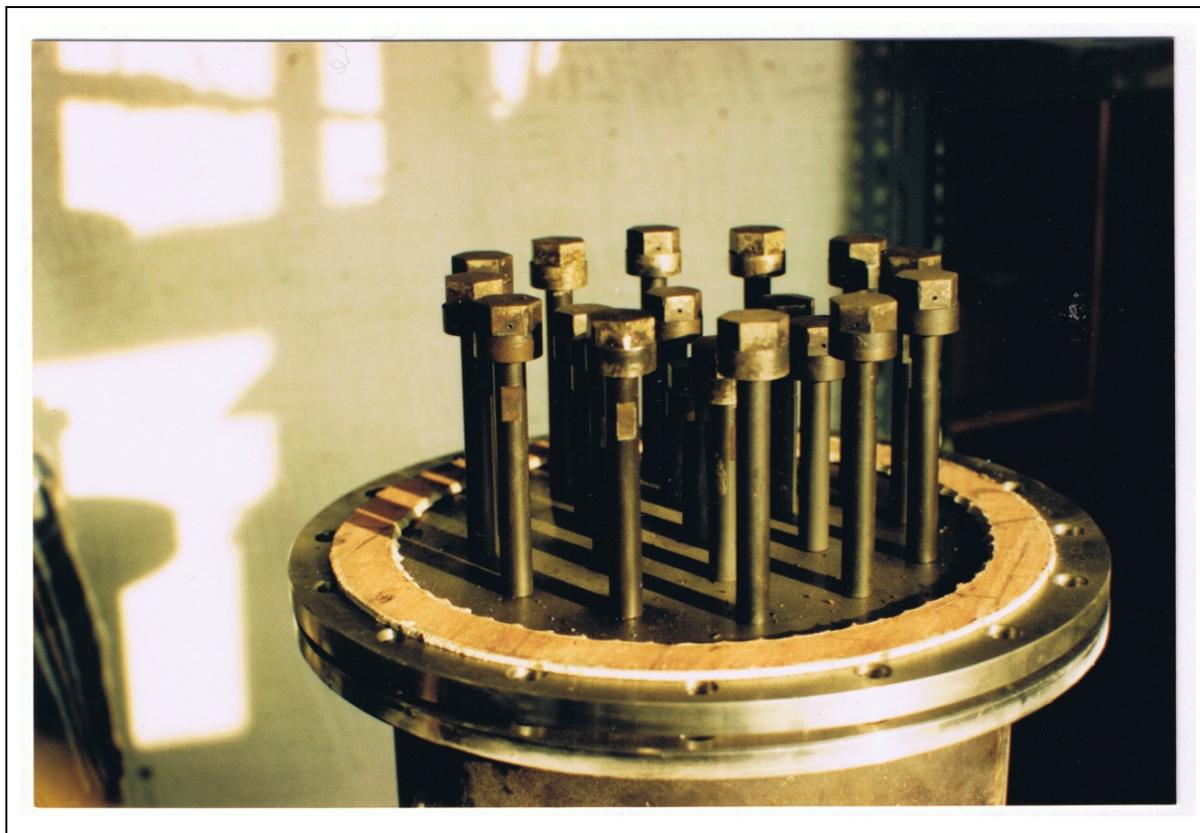


Figura 2.5 – Disposição e forma dos injectores na placa do distribuidor do reactor RPFZ

#### - Acessos laterais

Os acessos laterais superiores destinam-se a permitir a exaustão dos gases de combustão, a suportar um sistema de despoejamento; os acessos laterais inferiores suportam a admissão de gás ao reactor e a entrada do circuito eléctrico de pré-aquecimento. Apresentam 350 mm de comprimento, 100 mm de diâmetro interno e 6 mm de parede; são soldados aos corpos de topo e de fundo num extremo e flangeados no outro com 166 mm de diâmetro e 12 mm de espessura.

#### - Portos

Os portos destinam-se a suportar o acesso de sondas de amostragem de gás e permuta de calor no leito. Com 200 mm de comprimento e 20 mm de diâmetro, são reforçados na zona em contacto com o leito de areia para 25 mm de diâmetro, e apresentam-se soldados às paredes do reactor; são furados interiormente em 14 mm e 16 mm até cerca de 100 mm da parede e nos 100 mm restantes são furados em 13 mm para que a sonda funcione sem muita folga. A extremidade livre de cada porto é roscada em 1/2 BSP, recebendo uma peça em latão com a função de "stuffing box" (união fêmea 1/2BSP, 12.7 mm). A selagem da ligação entre a sonda e o porto é conseguida por meio de um anel de borracha e uma anilha de Teflon.

#### - Montagem e instalação do reactor RPFZ

A ligação entre os vários corpos de RPFZ foi efectuada unindo as flanges com pernos e porcas maquinados com aço refractário, e rosca M12. Nos entreferros das flanges, a vedação era efectuada com um anel de amianto cortado a partir de cartão com 3mm de espessura (ver Figura 2.5). Os pernos e porcas antes de serem aplicadas pela primeira vez, foram aquecidas num forno ao ar a cerca de 1000°C, com vista a criar

uma camada de oxidação superficial que evita a gripagem. A pressão de aperto das porcas foi fixada em 70N.m mediante chave dinamométrica.

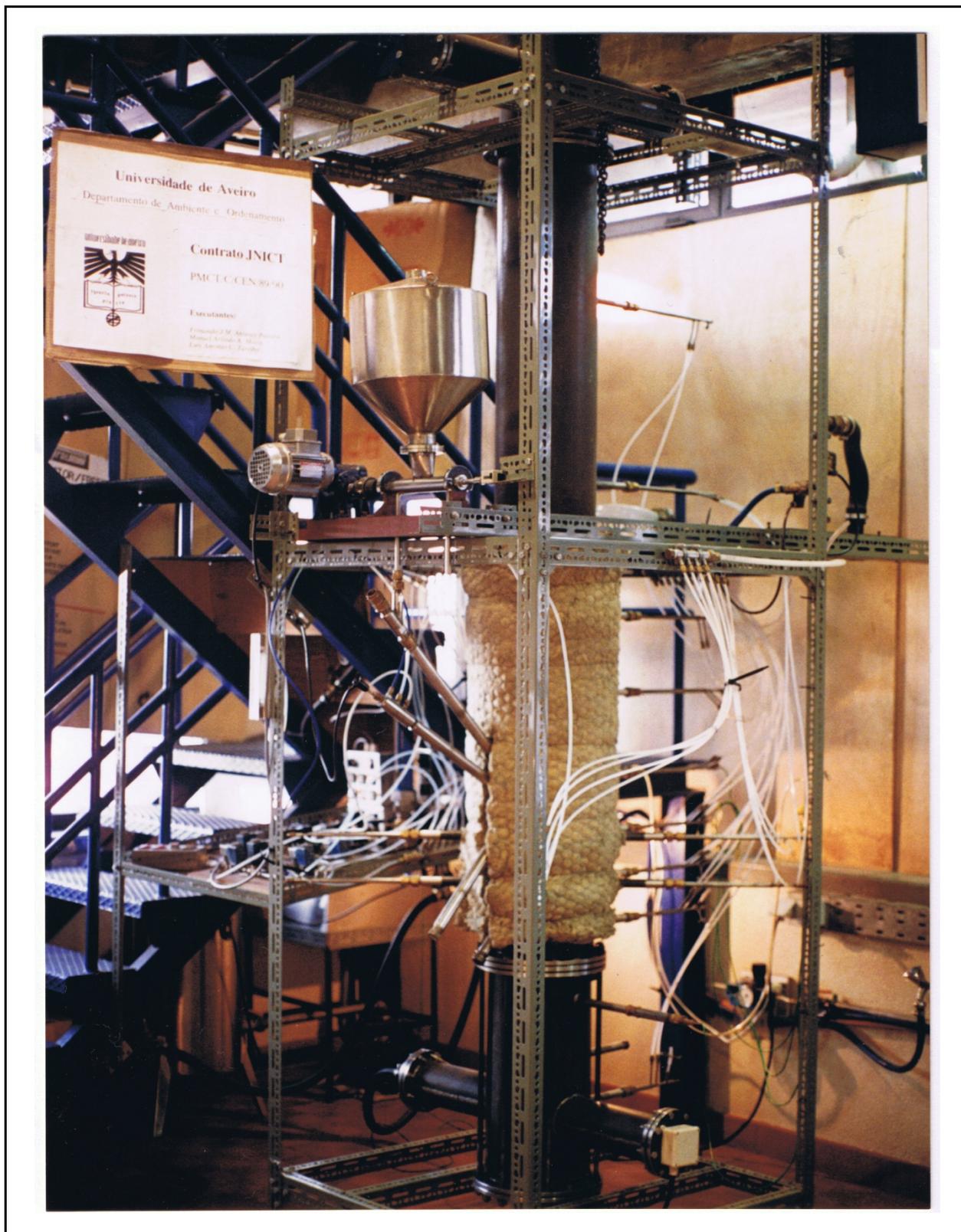


Figura 2.6 – Aspecto geral do leito fluidizado piloto (RPFZ) e seus sistemas auxiliares

A aplicação dos parafusos e porcas era precedida pela lubrificação com pasta de níquel (OKS, 255).

A montagem do reactor RPFZ foi realizada sobre um suporte metálico fixado no chão, e posicionado dentro de uma estrutura auxiliar em cantoneira perfurada, que por sua vez está fixada ao chão e a um varandim metálico. Esta estrutura auxiliar suporta ainda o permutador de calor para arrefecimento de água e a unidade de alimentação de carvão. A movimentação das diversas peças que compõem o reactor RPFZ foi feita com o auxílio de um guincho equipado com cadernal. O acesso a toda a altura do reactor era feito através quer da estrutura auxiliar quer do varandim metálico. Ver Figura 2.6.

A inspecção visual do leito podia ser feita através de dois visores: um instalado num porto roscado na placa de fecho superior (corpo de topo) e outro instalado no porto inclinado de descarga do carvão para o leito. A colocação do leito no reactor era realizada a frio através do porto inclinado que serve para alimentação de carvão; a descarga do leito pode ser efectuada pelo porto curto inclinado (ver Figura 2.3).

- Arrefecimento, limpeza e manutenção

A desmontagem do reactor era precedida pela lubrificação das roscas calcinadas com desencrustante apropriado. As roscas submetidas a alta temperatura incluem os parafusos de aperto das flanges e os injectores.

#### 2.2.4 - Unidades de alimentação de gás

As unidade de alimentação de gás destinavam-se a preparar, medir e a controlar a admissão dos reagentes gasosos necessários à realização das reacções em estudo, de uma forma rigorosa e reprodutível.

Foram concebidas duas unidade de alimentação de acordo com as especificidades e objectivos de operação dos reactores referidos anteriormente. De um modo geral cada unidade era composta por um grupo de fontes de gás comprimido, diversos acessórios pneumáticos e por uma Unidade de Comando e Controlo de Gás (UCC). Construíram-se duas Unidades de Comando e Controlo de Gás, a UCC1 e a UCC2, adequadas à operação e controlo dos reactores RLFZ/RLFX e RPFZ, respectivamente. A utilização da UCC1 necessitou ainda de um módulo de diluição primária.

- Unidade de Comando e Controlo de RLFZ/RLFX (UCC1)

A UCC1 é uma unidade de controlo pneumático que foi projectada para que as operações com os reactores RLFZ/RLFX pudessem ser feitas com o máximo de comodidade, rigor e reprodutibilidade. Os objectivos que condicionaram o projecto da UCC1 incluíram:

- propiciar o caudal de árgon necessário;
- preparar uma mistura estável em termos de caudal e concentração de NO em árgon e mais tarde de CO em árgon;
- permitir a adição do oxigénio necessário à combustão da amostra de carvão *in situ* para a realização de ensaios consecutivos (só para o caso de RLFZ);
- permitir o ajuste do caudal a introduzir no reactor e a sua caracterização (leitura da pressão de preparação de mistura, leitura dos caudais e leitura da concentração) a afinar de acordo com as condições necessárias para operar o reactor;
- manter um caudal mínimo de árgon no leito para evitar entradas de ar e reduzir o consumo de reagentes fora dos períodos de ensaio propriamente ditos (carga do reactor, aquecimento e arrefecimento) (BYPASS);
- durante a operação do reactor desviar o caudal mínimo para a placa de purga de RLFZ (REACTOR).

O circuito de gás, representado na Figura 2.7 e realizado em tubo de PTFE ( $\phi 6.35$  mm), inclui diversos elementos dinâmicos e acessórios de ligação pneumática em latão e aço inox. Os elementos dinâmicos deste circuito incluem:

(a) Electroválvulas de duas vias: sete em latão (M&M, mod.D2163) e uma especial (V1) em PTFE (GALTEK, mod.203-1414-515) destinada a contactar com concentrações mais elevadas de NO.

(b) Três rotâmetros de precisão com válvula: dois em aço inox (FISCHER & PORTER, série 10A), um para o gás de fluidização (R1, capacidade até 6 L.min<sup>-1</sup>, tubo 1/4, flutuador PP-14) e outro para a mistura Ar/NO (R2, capacidade até 0.8 L.min<sup>-1</sup>, tubo 1/8, flutuador SS-18); o outro rotâmetro (Cole-Parmer, mod.J-3227-14), para a mistura Ar/CO (R3, capacidade até 1 L.min<sup>-1</sup>, tubo 150 mm, flutuador SS-316).

(c) Uma válvula manual (V10) de ajuste de perda de carga necessária a manter o caudal de amostragem da mistura (BY-PASS); uma perda de carga fixa permite a passagem de um pequeno caudal através do leito quando se opera em BY-PASS e que é desviado para purga quando se opera em REACTOR.

(d) Um manómetro e um termopar aplicados à saída dos rotâmetros medem em permanência as condições P,T de preparação da mistura gasosa (P12,T12).

(e) Uma válvula (V9) para ajuste da pressão de preparação da mistura gasosa; inicialmente manual, esta válvula foi motorizada com um motor passo a passo, controlado a partir da pressão P12, lida no sensor electrónico de pressão.

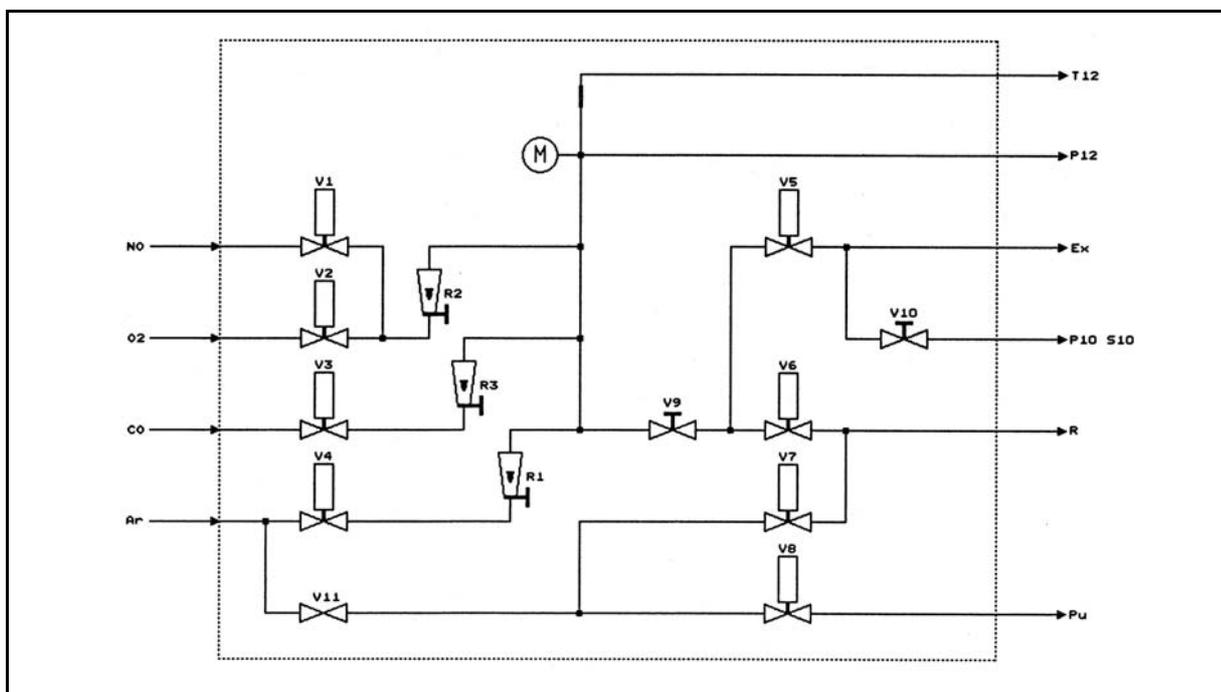


Figura 2.7 – Circuito de gases da Unidade de Comando e Controlo 1 (UCC1)

As várias acções eram desencadeadas através do simples abrir/fechar das válvulas electromagnéticas. O accionamento das electroválvulas pode ser feito manualmente com interruptores eléctricos (ver Figura 2.8) ou automaticamente (ver Figura 2.9).

Em comando automático dispõe-se de menos versatilidade que em comando manual já que não dispõe do comando individual dos vários gases reactivos que necessitam de ter sido previamente seleccionados (manualmente). Em todo o caso, e em qualquer instante, é possível comutar o funcionamento automático para funcionamento manual por intervenção manual directa.

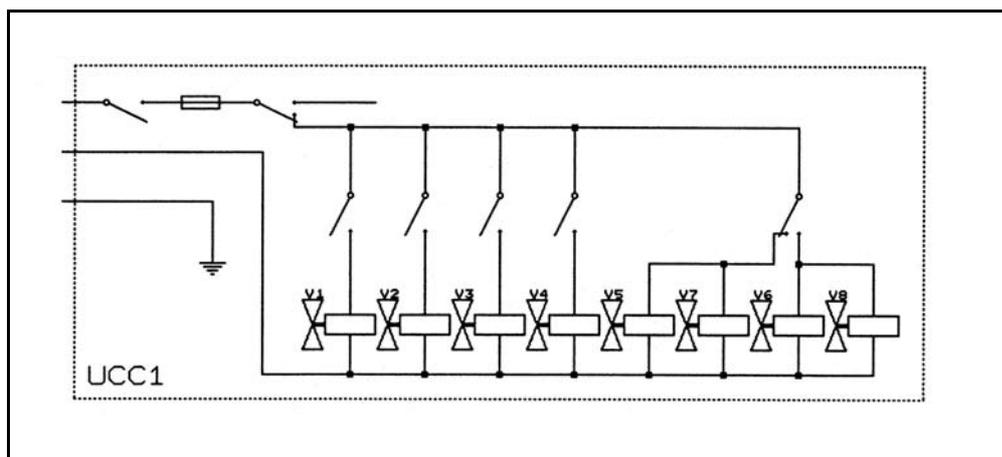


Figura 2.8 – Circuito eléctrico de comando manual da Unidade de Comando e Controlo 1 (UCC1)

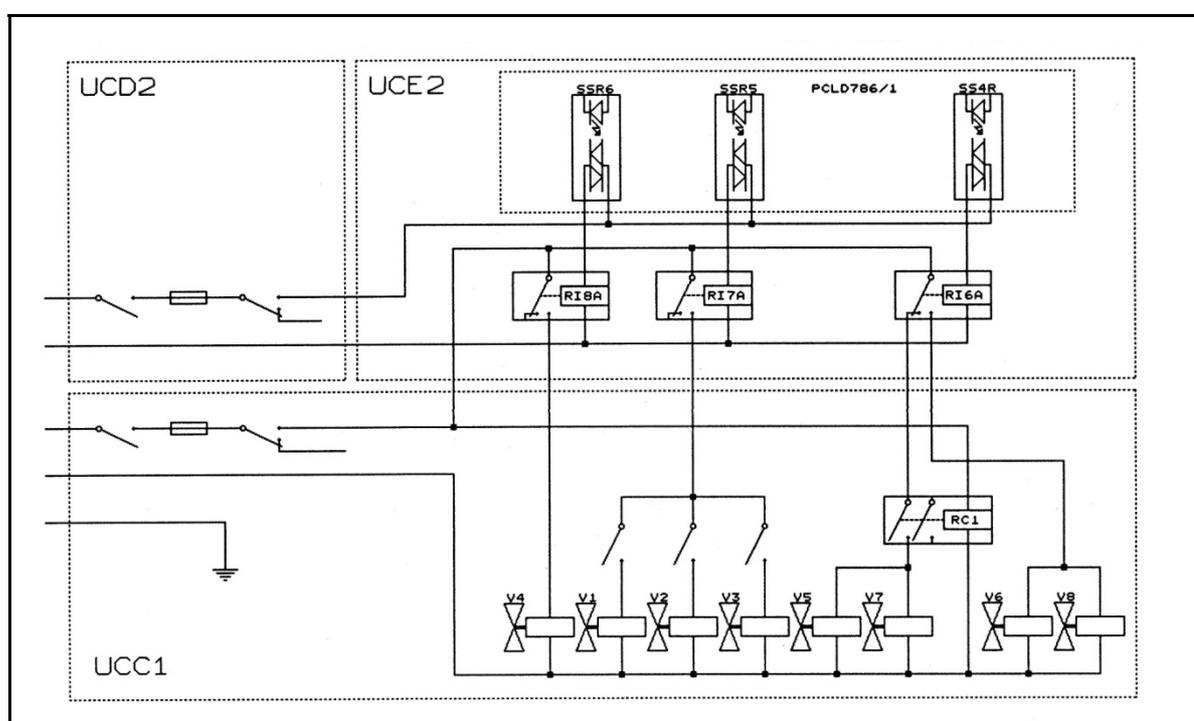


Figura 2.9 – Circuito eléctrico de comando automático da Unidade de Comando e Controlo 1 (UCC1)

- Módulo de diluição primária de NO e CO

A mistura de NO/árgon a admitir ao reactor RLFZ/RLFX era preparada em dois estágios: no primeiro era feita a diluição primária do gás reactivo puro com gás de arraste a partir de garrafas de gás comprimido; num segundo estágio faz-se uma segunda diluição de parte da mistura anterior com mais gás de arraste. O segundo estágio decorre no interior da UCC1.

A diluição primária foi realizada de acordo com o esquema da Figura 2.19. A pressão de saída do gás de arraste (árgon) era de 1 bar e a de NO de 3 bar. Um pequeno caudal de NO puro, regulado por uma válvula de agulha em aço inox (V1, AIRLIQUIDE, Milimete) era injectado (V6) numa corrente de árgon à pressão anteriormente indicada, ocasionando uma primeira diluição. Esta corrente gasosa era purgada constantemente para a atmosfera através de uma válvula de agulha em aço inox (HOOKE). Quando necessário uma fracção dessa corrente gasosa era admitida à UCC1 para controle, medida e mistura posterior. O transporte de NO e suas misturas eram feitos em tubo de PTFE de  $\square 6$  mm, envolvendo acessórios de ligação em aço inox e latão.

No caso do CO, o processo de diluição foi perfeitamente idêntico ao caso do NO, com a diferença de o material ser em latão cromado. As tubagens eram em PTFE ( $\phi$ 6 mm) e os acessórios em latão.

- Unidade de Comando e Controlo de RPFZ (UCC2)

A UCC2 é uma unidade de comando pneumático projectada para que as operações com o leito fluidizado piloto (RPFZ) pudessem ser realizadas com o máximo de comodidade, rigor, reprodutibilidade e segurança. Os objectivos que condicionaram o projecto da UCC2 foram os seguintes:

- propiciar o caudal de gás necessário ao reactor RPFZ, com a preparação de uma mistura estável em termos de caudal e concentração de ar proveniente da rede de ar comprimido e azoto comprimido em garrafa, permitindo a caracterização e ajuste das condições de preparação de caudal a introduzir no reactor (leitura da pressão de preparação de mistura, leitura do caudal e leitura da concentração) a afinar de acordo com as condições necessárias para operar o reactor (REACTOR);
- manter um caudal mínimo de azoto no leito para evitar entradas de ar e reduzir o consumo de reagentes fora dos períodos de ensaio propriamente ditos (períodos transientes, desvolatilização do carvão) (BYPASS);
- comandar a adição de carvão ao leito;
- adicionar ar secundário acima do leito;
- fazer a adição de propano e ar ao queimador piloto impondo as perdas de carga fixas necessárias à manutenção da chama piloto dentro do reactor (aquecimento do reactor);
- fazer a adição de propano e ar através dos oito portos destinados ao pré-aquecimento, localizados no corpo intermédio inferior do reactor;
- quando em situação de emergência, cortar a adição de propano e inundar o reactor de azoto quer através do circuito de alimentação ao reactor quer através dos oitos portos de pré-aquecimento;
- o comando do pré-aquecimento deverá ser exclusivamente manual através de uma unidade móvel (UMOVEL2) susceptível de accionamento se necessário durante a inspecção do leito através dos visores; esta unidade de controlo manual deve incorporar ainda um interruptor de emergência;
- comandar o pré-aquecimento de ar através do forno eléctrico F3.

O circuito de gás da UCC2, representado na Figura 2.10, inclui: o circuito de ar comprimido, realizado em tubo de poliamida ( $\phi$ 8 mm), tubo de borracha ( $\phi$ 16 mm), tubo de aço inox ( $\phi$ 8 mm), tubo Teflon ( $\phi$ 6 mm); o circuito de azoto, realizado em tubo de poliamida ( $\phi$ 8 mm) e aço inox ( $\phi$ 8 mm); o circuito de propano, realizado em tubo de borracha ( $\phi$ 8 mm), tubo inox ( $\phi$ 6 mm), tubo PVC ( $\phi$ 6 mm), tubo Teflon ( $\phi$ 6 mm). Os acessórios de ligação são em latão.

Os elementos pneumáticos dinâmicos que compõem a UCC2 incluem:

- (a) Oito electroválvulas em latão (M&M, mod.D2163) e uma de maior caudal (V1, M&M, mod.D2137).
- (b) Um rotâmetro simples para o gás de fluidização com capacidade até  $25 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (R1, KRÔNE, G21.12, flutuador AIII 21 Alu) (em alternativa poder-se-á usar um orifício calibrado para medida do caudal de gás de fluidização) e um rotâmetro para o ar secundário com capacidade até  $6 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (R2, PLATON, mod.A10HS, flutuador em aço inox);
- (c) Várias válvulas manuais de ajuste de caudal e três restrições para imposição de perdas de carga fixa para o ar e para o propano de alimentação do queimador que sustenta a chama piloto, e para o propano destinado ao pré-aquecimento.
- (d) Um manómetro e um termopar aplicados à saída dos rotâmetros medem em permanência as condições P,T de preparação da mistura gasosa.

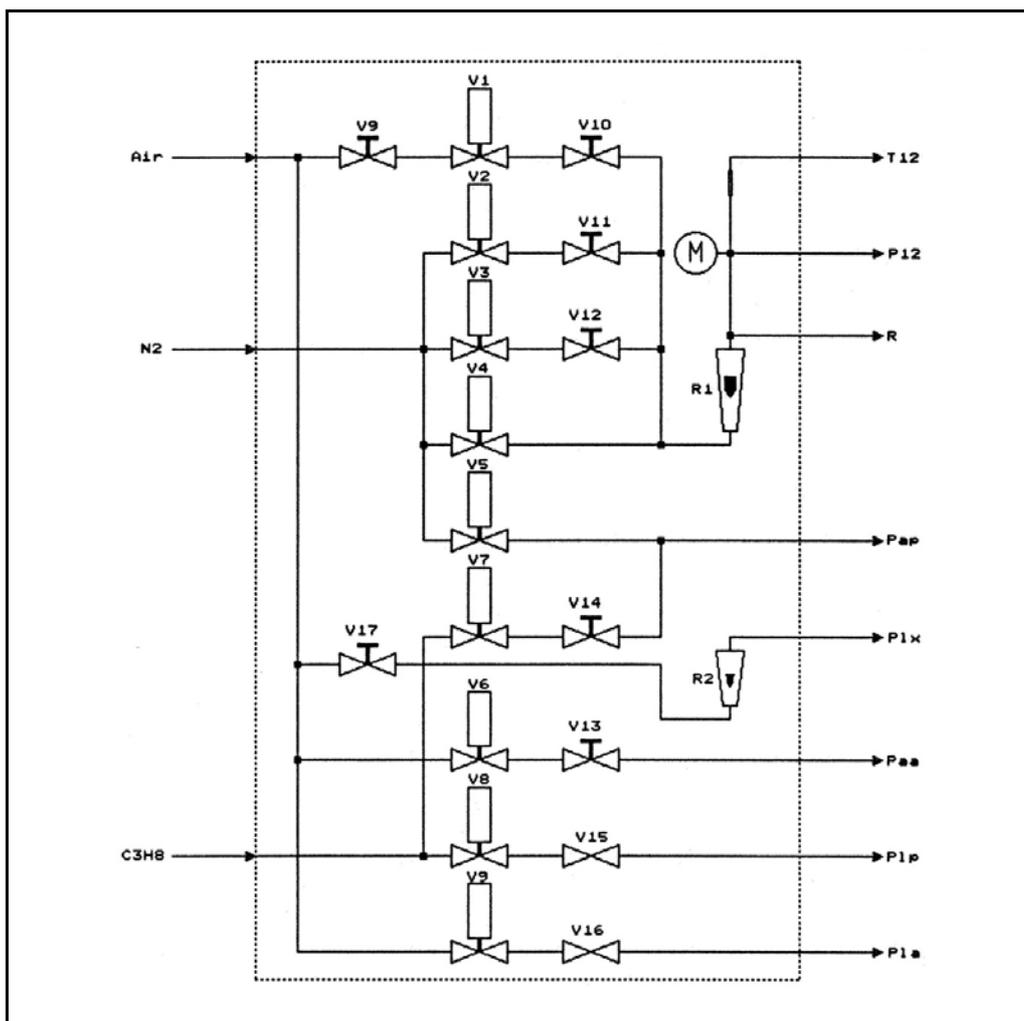


Figura 2.10 – Circuito de gases da Unidade de Comando e Controlo 2 (UCC2)

A UCC2 incluía ainda os circuitos eléctricos de comando das electroválvulas, de comando do alimentador de carvão ao leito, da bomba de recirculação, da chispa de ignição do queimador piloto, do bloco de aquecimento eléctrico e das electroválvulas de segurança do circuito de arrefecimento (ver Figura 2.11). Algumas das funções da UCC2 podem ser realizadas automaticamente (ver Figura 2.12), exceptuando-se como já referimos, o pré-aquecimento do reactor com propano que é uma tarefa de controlo exclusivamente manual e é feita com a unidade móvel de interruptores UMOVEL2.

### 2.2.5 - Unidade de alimentação de carvão

O modo de alimentação de carvão ou coque aos reactores é condicionado pelas características destes e pelos objectivos dos trabalhos. De um modo geral todos os reactores podem funcionar por partidas, isto é, com cargas lançadas descontinuamente. Pelo contrário a alimentação em contínuo é viável apenas com o reactor RPFZ. A alimentação contínuo do reactor RLFZ seria teoricamente possível se se dispusesse de um alimentador capaz de produzir os pequenos caudais com que este reactor poderia operar. A alimentação contínuo do reactor RLFX não é possível por se tratar de um leito fixo.

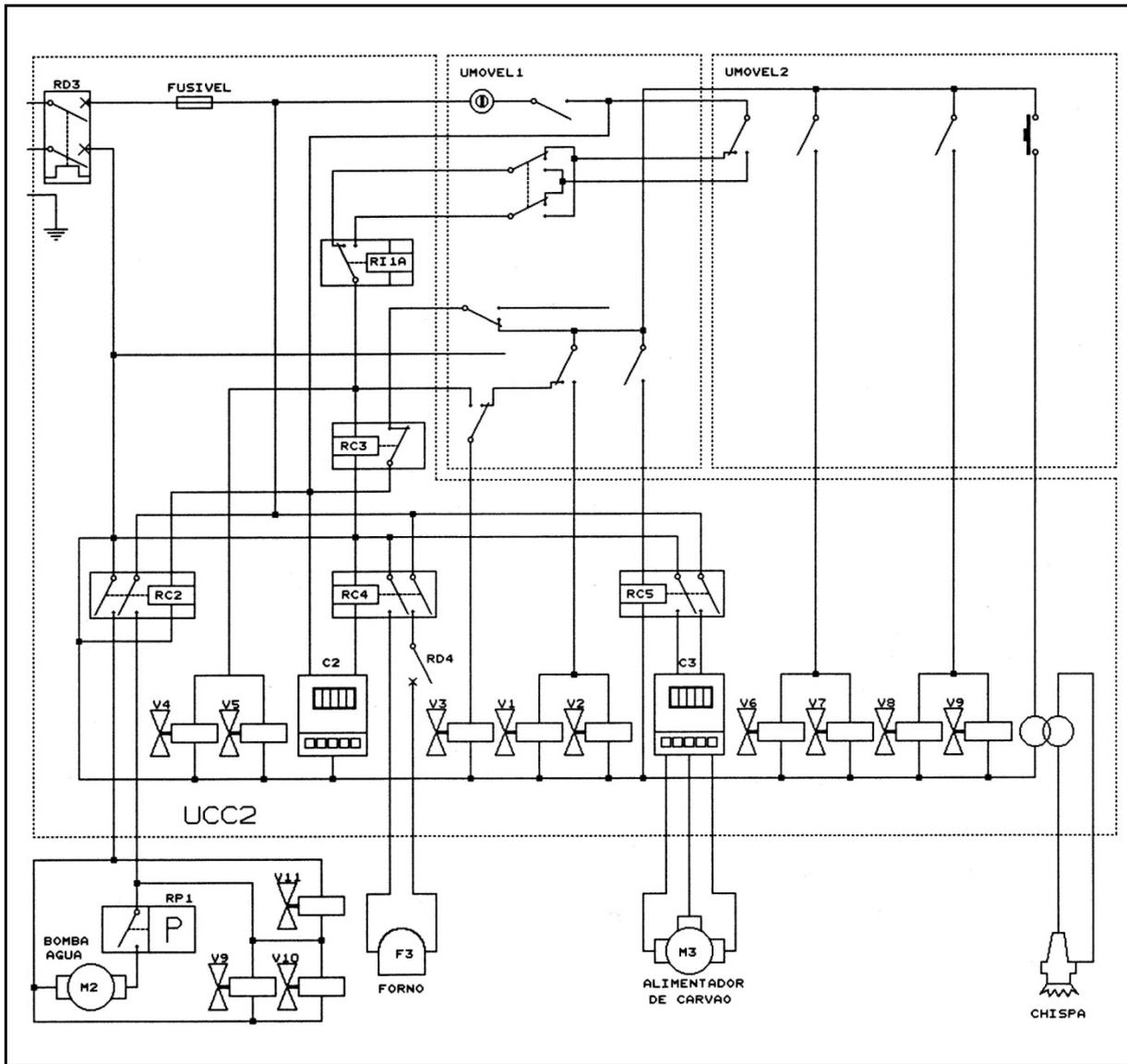


Figura 2.11 – Circuito eléctrico de comando manual da Unidade de Comando e Controlo 2 (UCC2)

- Alimentação de carvão ao reactor RLFZ

O reactor laboratorial de leito fluidizado foi sempre operado com cargas de carvão. A introdução de carvão em RLFZ era feita por lançamento em pequenas fracções de uma massa previamente pesada sobre o leito a alta temperatura sob um pequeno caudal de gás inerte. Para o efeito retirava-se a sonda de amostragem e usava-se a respectiva "stuffing-box" para instalar um funil de carga.

Este reactor permite a eliminação de uma carga de partículas de coque em qualquer instante, por adição de oxigénio, e em seguida voltar a receber uma nova carga sem ter necessidade de ser arrefecido.

- Alimentação de carvão a RPFZ

A unidade de alimentação de carvão de RPFZ tinha por objectivo dosar o carvão ao reactor com um caudal especificado regulável num contínuo de valores com controlo directo a partir de um computador. Esta unidade é composta de um silo de carvão e de um alimentador de carvão.

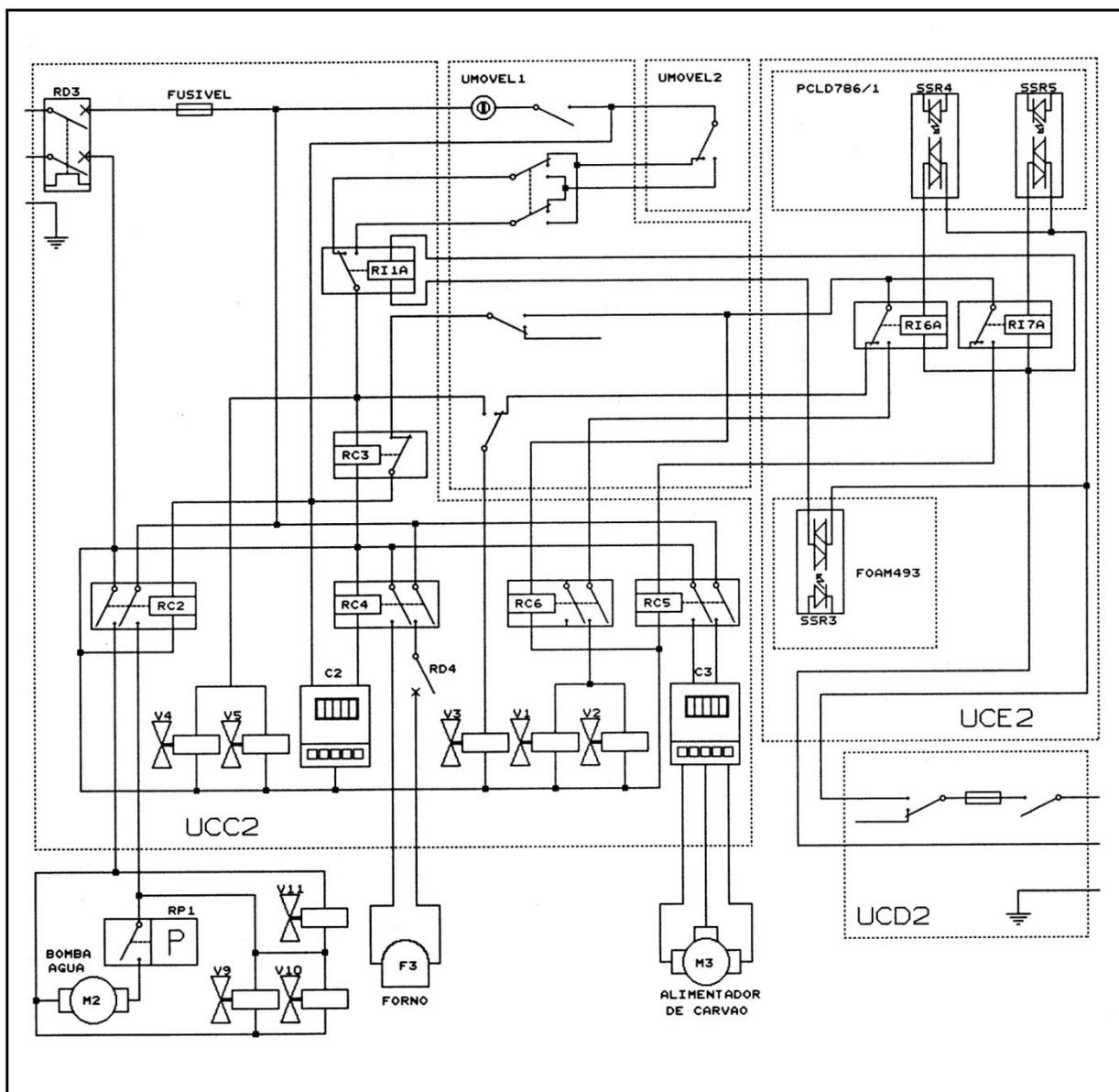


Figura 2.12 – Circuito eléctrico de comando automático da Unidade de Comando e Controlo 2 (UCC2)

O silo de carvão, com cerca 20 litros de capacidade (chapa aço AISI 304 de 1.5 mm), destina-se a armazenar e a alimentar um parafuso-sem-fim com partículas de carvão. O silo pode funcionar de forma estanque. O silo apresenta uma saída flangeada compatível com o funil flangeado do alimentador de carvão ( $\square 104 \times \square 60$  mm, em aço inox AISI-304).

O alimentador de carvão é constituído de um parafuso de Arquimedes (sem-fim) de eixo maciço ( $\phi 22$ mm e 40 cm de comprimento total em aço inox AISI-304) apoiado por rolamentos blindados numa caixa ( $\phi 35$ mm e 30 cm de comprimento total em aço inox AISI-304) e dotado com vedantes visando a estanquicidade do alimentador; a caixa possui um funil flangeado de suporte ao silo de alimentação de carvão ( $\phi 104 \times \phi 60$  mm aço inox AISI-304) soldado ao centro, e duas saídas opostas para descarga de carvão (tubo aço inox  $\phi 12.7$  mm) soldadas nas extremidades, conforme se pode observar na Figura 2.6 e na Figura 2.18. O dimensionamento deste alimentador de carvão vem descrito no Anexo-2.1. Este alimentador foi projectado para funcionar com dois sentidos de transporte, de acordo com o sentido de rotação. O parafuso é movimentado por um moto-reductor de velocidade (FRAMAN DRIVE, MVSF40 LN, 1:20, 70 rpm, 0.18 kW, trifásico 220 VAC), ligado a um dos extremos do sem-fim mediante um acoplamento; a velocidade de rotação é regulada por um controlador digital de velocidade (CONTROL TECHNIQUES, mod. Dinverter, de 0.37 kW); este controlador pode ser comandado automaticamente a partir de uma saída analógica de

0-10VDC (porta DAC) e de uma saída digital (fazendo uso dos relés da placa FOAM493 instalada na UCF2); ao outro extremo do parafuso foi acoplado um contador mecânico de rotações.

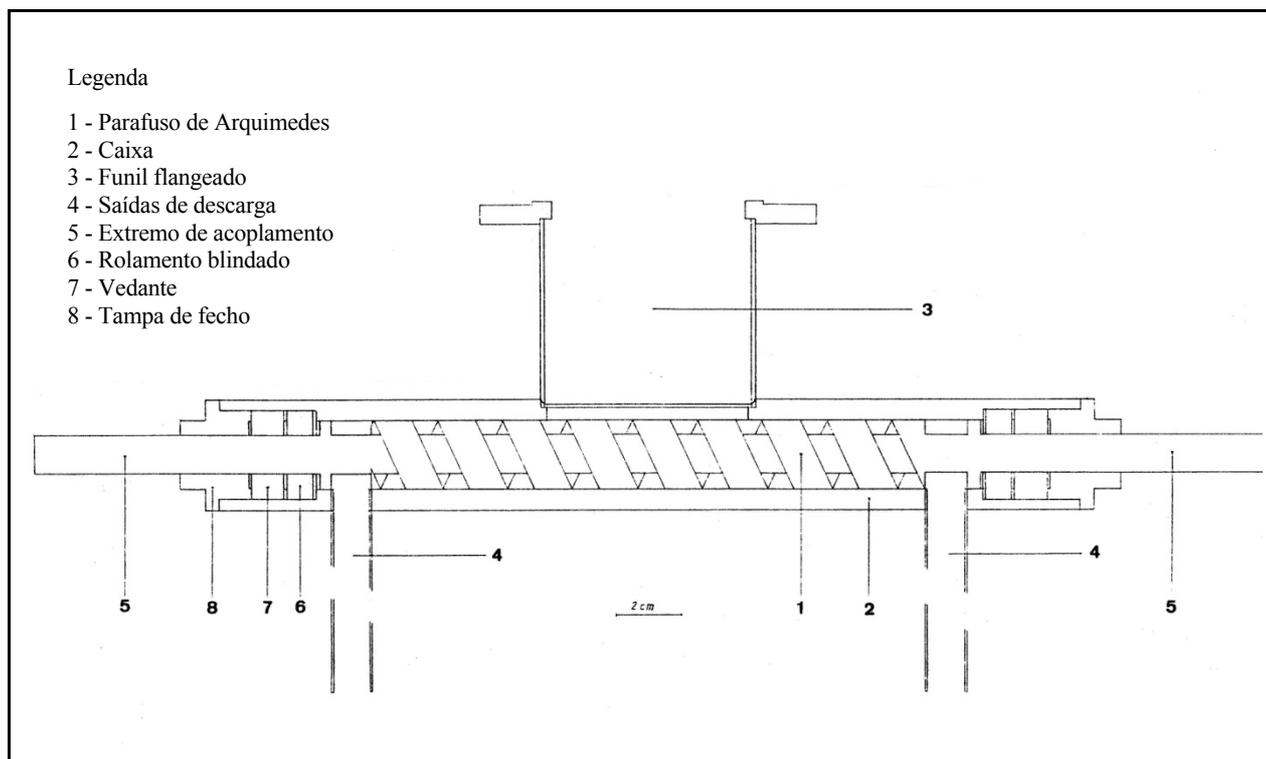


Figura 2.13 – Parafuso de Arquimedes (sem-fim) de alimentação de carvão

## 2.2.6 - Unidade de exaustão e despoeiramento

A exaustão dos reactores diz respeito ao controlo previsto para lançamento dos produtos de reacção e calor para o ambiente. A segurança do lançamento destes produtos no ambiente laboratorial é objecto de controlo por meio de dispositivos referidos em pormenor na sec.2.6.

### - A exaustão em RLFZ/RLFX

No reactor RLFZ existe um tubo de exaustão localizado numa das "stuffing box" que canaliza para o exterior o excesso de gás do leito e eventualmente algum material elutriado que pode ser recolhido num frasco de sedimentação. Embora este acesso fosse inicialmente concebido também para carregar o leito com carvão, verificou-se que era necessário existir uma segunda abertura para exaurir o pequeno caudal de gás que atravessa o reactor durante a carga e eventualmente alguns voláteis ou humidade que possam libertar-se do carvão quando as partículas são lançadas no leito quente, pelo que a operação de carga passou a ser feita através da "stuffing-box" da sonda de gás que para o efeito era retirada. No reactor RLFX não há emissão de partículas, sendo os produtos de reacção simplesmente derramados, tal como no caso anterior, e recolhidos pelo sistema de exaustão do laboratório e enviados directamente para a atmosfera.

### - Ciclone

O reactor RPFZ possui um ciclone para retenção de poeiras antes do lançamento dos gases de reacção química para a atmosfera. O ciclone, com cerca de 1000 mm de altura e 100 mm de diâmetro (chapa aço AISI 304 de 1.5 mm), é destinado a reter as poeiras emitidas pelo leito fluidizado. O ciclone seleccionado apresenta a configuração de alta eficiência de Stairmand (Licht, 1980) com entrada tangencial. O dimensionamento do ciclone consiste fundamentalmente no cálculo do diâmetro já que, uma vez que este seja conhecido, todas as dimensões ficam automaticamente determinadas; o procedimento usado para calcular o diâmetro do ciclone vem descrito por Svarovsky (1989). Certamente comprometendo a eficiência, entendemos sobredimensionar o ciclone procurando reduzir a perda de carga imposta ao escoamento pela

entrada. A ligação do ciclone ao reactor foi feita mediante soldadura a um tubo ( $\square 10 \times 70$  cm em aço inox AISI-304 de 1.5 mm), flangeado e aparafusado a um dos acessos laterais do corpo de topo do reactor. As poeiras retidas necessitam de ser descarregadas periodicamente.

### 2.2.7 - Unidade de aquecimento

As reacções em estudo são exotérmicas, mas só decorrem a velocidades significativas a temperaturas acima de cerca de 600 °C. Por esta razão qualquer dos reactores necessita de uma unidade de aquecimento com capacidade para elevar a sua temperatura até aos valores necessários em tempo útil e que seja capaz de manter essa temperatura em condições as mais isotérmicas possíveis. De facto estas reacções são fortemente condicionadas pela temperatura, pelo que é essencial o seu controlo e medida com rigor.

Dadas as dimensões dos vários reactores assim se concepcionou o equipamento adequado ao seu aquecimento: os reactores RLFZ/RLFX eram aquecidos dentro do forno eléctrico vertical F2 sob controlo da UCF2; o reactor RPFZ era aquecido com gás propano e com o forno eléctrico F3. O aquecimento dos reactores era ainda precedido pela colocação de isolamento térmico local com vista a minorar perdas de calor.

#### - Forno de aquecimento (F2)

O forno F2 apresenta muitas semelhanças com um forno anterior F1, já descrito algures (Matos, 1988); efectivamente a unidade de aquecimento do forno F2 serve um espaço cilíndrico com 120 mm de diâmetro e 400 mm de altura, dentro do qual se posiciona verticalmente o reactor RLFZ ou RLFX. A unidade de aquecimento, suportada numa estrutura de aço inox, apresenta uma baixa inércia térmica dada a sua construção em fibra cerâmica e portanto grande rapidez de resposta (cerca de 45 minutos para elevar a 927 °C). A potência eléctrica deste forno é de cerca de 2.5 kW. O equipamento mecânico do forno inclui um elevador mecânico para posicionamento do reactor na zona de aquecimento. O isolamento térmico dos reactores RLFZ/RLFX no forno F2 era feito com peças de material refractário maquinadas; as pequenas frinchas foram colmatadas com fibra cerâmica. Ver Figura 2.14.

#### - Unidade de controlo do forno (UCF2)

A UCF2 é uma unidade que suporta o controlador de aquecimento do forno (F2): o controlador programável de temperatura (SHIMADEN, SR25) acoplado a um regulador de potência (SHIMADEN, PAC15P). A realimentação do controlador é feita a partir de um termopar tipo K (NiAl-NiCr). A determinação dos parâmetros PID que adequam o controlador ao forno foi realizada pelo próprio controlador usando uma função específica de autossintonização ("autotuning").

A operação do forno era feita por patamares descendentes de temperatura, correspondentes a outros tantos canais pré-seleccionados (Set Values ou SV's) autossintonizados. Com vista à operação automática pelo microcomputador aproveitou-se a possibilidade da selecção remota dos SV's do controlador, para poder realizar um ensaio completo envolvendo as várias temperaturas do programa de operação de forma totalmente autónoma, isto é, mesmo na ausência do operador. Este programador e controlador revelou-se particularmente bem adaptado às funções requeridas.

A UCF2 suportava ainda um módulo autónomo de leitura digital de temperatura (SHIMADEN, SD10) a partir de termopares tipo K; a passagem através de paredes era realizada usando minifichas macho-fêmea do mesmo material dos termopares, idênticas às existentes na UCE1; um multiplexador manual de termopares 6:1 (SHIMADEN, KR10) permitia aceder manualmente até seis termopares diferentes. Este processo de leitura digital de temperatura, embora muito usado com as configurações de equipamento mais antigas e durante a fase inicial de ensaios com RPFZ, tornou-se obsoleto com a entrada em funcionamento do sistema de aquisição automática de dados.

Por razões de espaço optou-se pela colocação na UCF2 do medidor digital de pressão. Este medidor era constituído por duas peças: o transdutor de pressão 0-1 bar relativos à pressão atmosférica (KELLER, PA33) e o leitor digital (KELLER, EV79). Ver Figura 2.15 e Figura 2.16.



Figura 2.14 – Aspecto geral da instalação do reactor laboratorial RLFZ, do forno e garrafas de gás

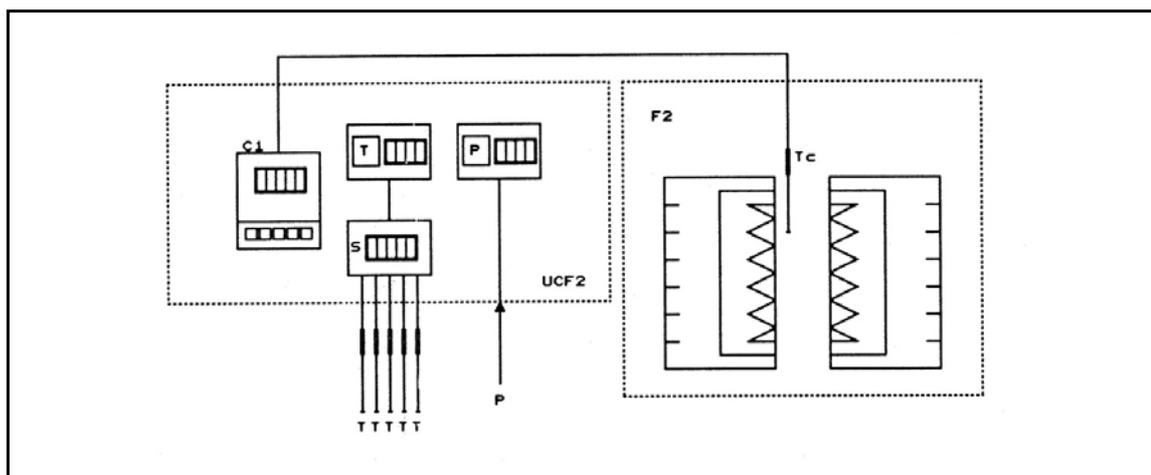


Figura 2.15 – Unidade de Comando do Forno (UCF2)

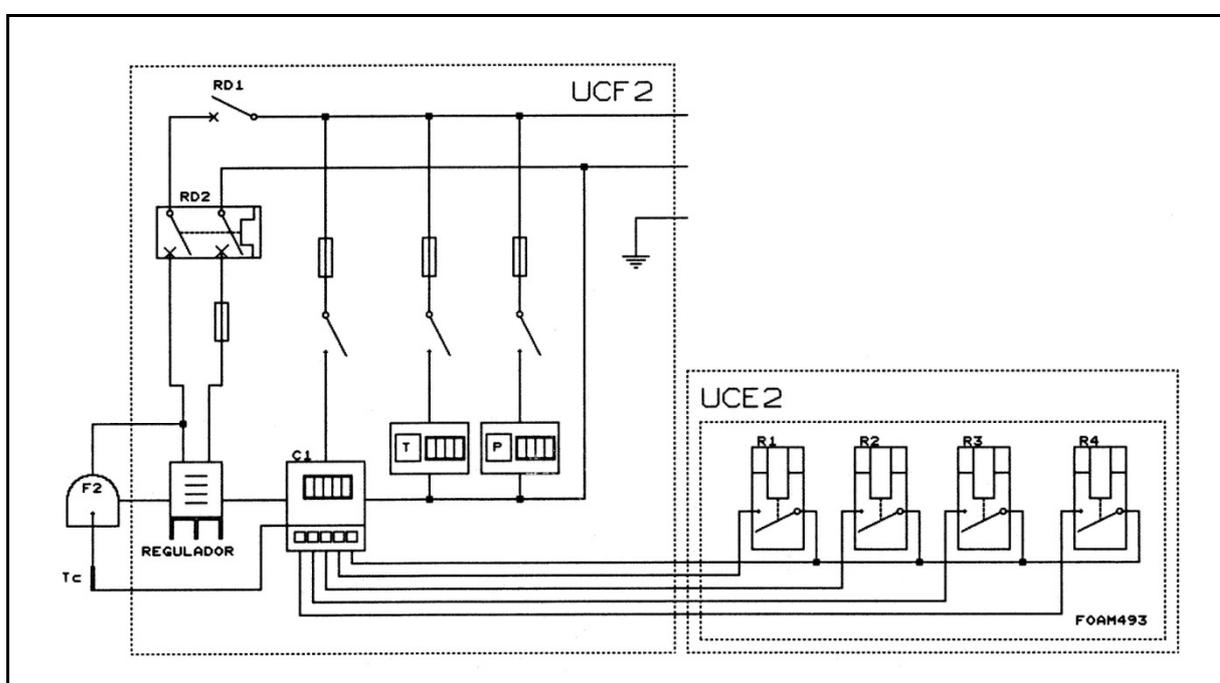


Figura 2.16 – Circuito eléctrico de comando manual e remoto da Unidade de Comando do Forno 2 (UCF2)

- Unidade de pré-aquecimento do reactor piloto

O aquecimento do reactor RPFZ desenrola-se em duas fases: a primeira (pré-aquecimento) é feita através da combustão de gás propano e pré-aquecimento eléctrico de ar até que se atinja a temperatura de cerca de 650 °C e a condição de fluidização; a segunda utiliza também o próprio carvão para atingir a temperatura a que se pretendem conduzir os ensaios (cerca de 850 °C).

O pré-aquecimento do reactor piloto com gás propano era levado a efeito com um queimador piloto e pela adição de gás através das oito sondas localizadas nos oito portos específicos. O queimador piloto destinava-se a manter uma chama piloto de grande estabilidade, totalmente independente do funcionamento da fluidização; esta chama tinha por objectivo a ignição da mistura gasosa de pré-aquecimento introduzida pelos oito portos específicos. O reactor não dispõe ainda de qualquer sensor que detecte o desaparecimento da chama; em contrapartida a vigilância do seu funcionamento era feita visualmente (chama) através dos visores do leito e auditivamente (ruído).

O queimador piloto deste reactor foi projectado e construído para ser aplicado no porto inclinado do reactor apropriado onde é roscado; apresentando cerca de 50 cm de comprimento e 20 mm de diâmetro. A

mistura de propano com ar comprimido (chama de pré-mistura) acontece na extremidade do queimador onde existe um eléctrodo de ignição e um disco de estabilização de chama. Os caudais de propano e ar do queimador piloto foram ajustados introduzindo perdas de carga fixas (ver Figura 2.10), tendo sido conseguida uma chama azul, estável e razoavelmente intensa.

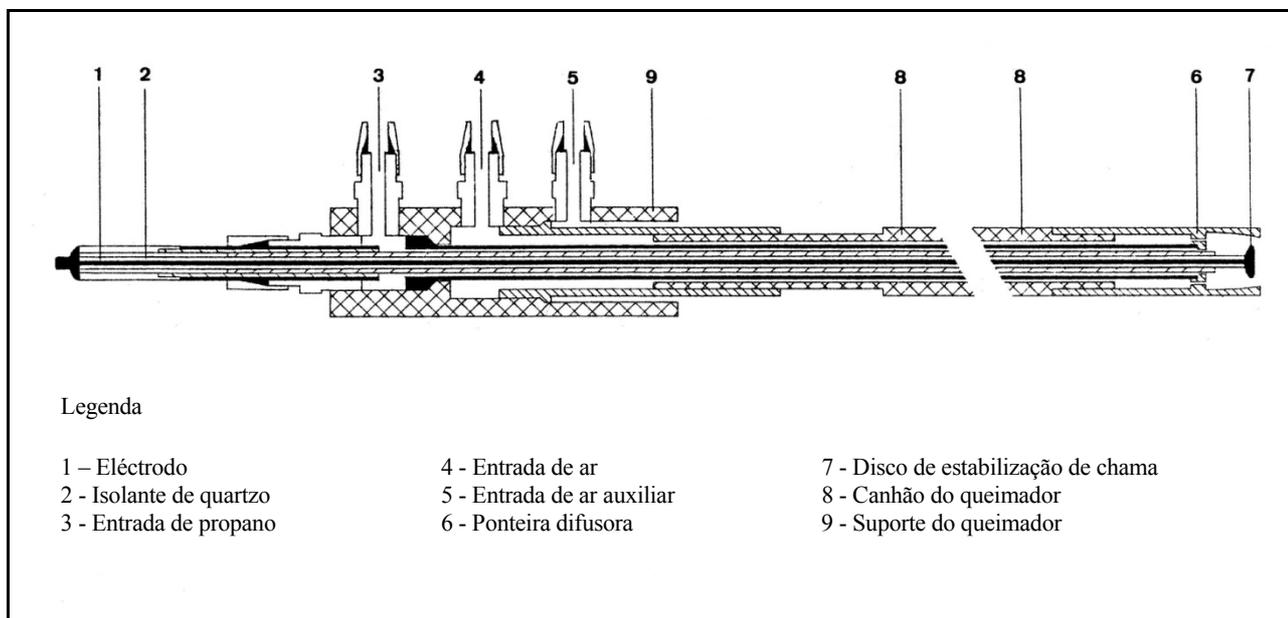


Fig.2.14 - Queimador piloto do reactor piloto de leito fluidizado

O processo mais efectivo de preparação da mistura de pré-aquecimento foi conseguido através da pré-mistura de ar e propano antes da sua injeção através dos respectivos oito portos; a injeção de propano puro e ar de fluidização dava origem a uma combustão deficiente e pouco intensa. A injeção de ar adicional ao nível do leito resultou numa melhoria notável das condições globais de combustão de propano e de pré-aquecimento em geral. A posterior elevação da temperatura do leito até às condições de operação do leito é conseguida com a adição de carvão.

O reactor foi ainda dotado de um bloco de aquecimento eléctrico (F3) que se instalou no interior do corpo de fundo do reactor. O aquecimento eléctrico destinava-se a ser usado durante o pré-aquecimento e em situações de emergência visando a manutenção da temperatura. A operação de F3 era conduzida através de um controlador electrónico (PHILIPS, Witromat) instalado na UCC2, com realimentação por termopar tipo K.

#### - Isolamento térmico de RPFZ

O isolamento térmico de reactor destina-se a impedir perdas de calor e permitir assim que a temperatura atinja os níveis pretendidos durante o pré-aquecimento e a manutenção da temperatura; este isolamento é composto de três materiais dispostos concêntricamente. O primeiro isolamento em fibra cerâmica (CERABLANKET,  $128 \text{ kg.m}^{-3}$ , 2,5 cm,  $0,23 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) destinava-se a fazer o "corte" da radiação; o segundo, em fibra cerâmica (CERABLANKET,  $96 \text{ kg.m}^{-3}$ , 2,5 cm,  $0,27 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), destinado a fazer o isolamento na zona de temperatura mais alta do perfil; o terceiro, lã de rocha em manta aramada (ROCKWOOL,  $100 \text{ kg.m}^{-3}$ , 5 cm,  $0,116 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), realizava a maioria do isolamento, mas a temperaturas inferiores a  $660 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para evitar a libertação de partículas, o isolamento foi envolvido por uma fina chapa de alumínio.

#### 2.2.8 - Unidade de arrefecimento

As reacções em estudo são exotérmicas, pelo que tendem a elevar a temperatura do reactor, sendo normalmente objectivo que elas decorram isotermicamente. As formas (passivas) existentes de libertar o calor incluem a convecção com os gases de exaustão e a condução através das paredes. A introdução de

sondas arrefecidas no meio reaccional, expondo uma área de transferência de calor variável, é uma forma activa de extrair calor. Um caso particular de arrefecimento tem a ver com as sondas de amostragem, cujo objectivo primário é o congelamento imediato ("quenching") das reacções do gás.

#### - Sondas

As sondas aplicadas nos reactores em locais próprios são destinadas à extracção de amostras gasosas, à extracção de calor, à adição de gás combustível e à instalação de termopares.

Uma sonda é constituída de três tubos concêntricos soldados (tubos aço AISI 316,  $\phi 12.7 \times 1.24$  mm,  $\phi 9.52 \times 1.24$  mm,  $\phi 6 \times 1$  mm) com quatro pontas roscadas (10x100) e soldadas, possuindo um comprimento útil de cerca de 440 mm. Duas destas pontas são destinadas à água de arrefecimento; das restantes uma é destinada à instalação de um termopar e outra à entrada/saída de gás. Estas sondas são arrefecidas com água fria corrente com pressão de alimentação de 1 a 2 bar. Cada sonda apresenta uma perda de carga de cerca de 1.5 bar para o caudal de água de cerca de  $0.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ; a tubagem é de poliamida ( $\square 6 \times 1$  mm). Ver Figura 2.17.

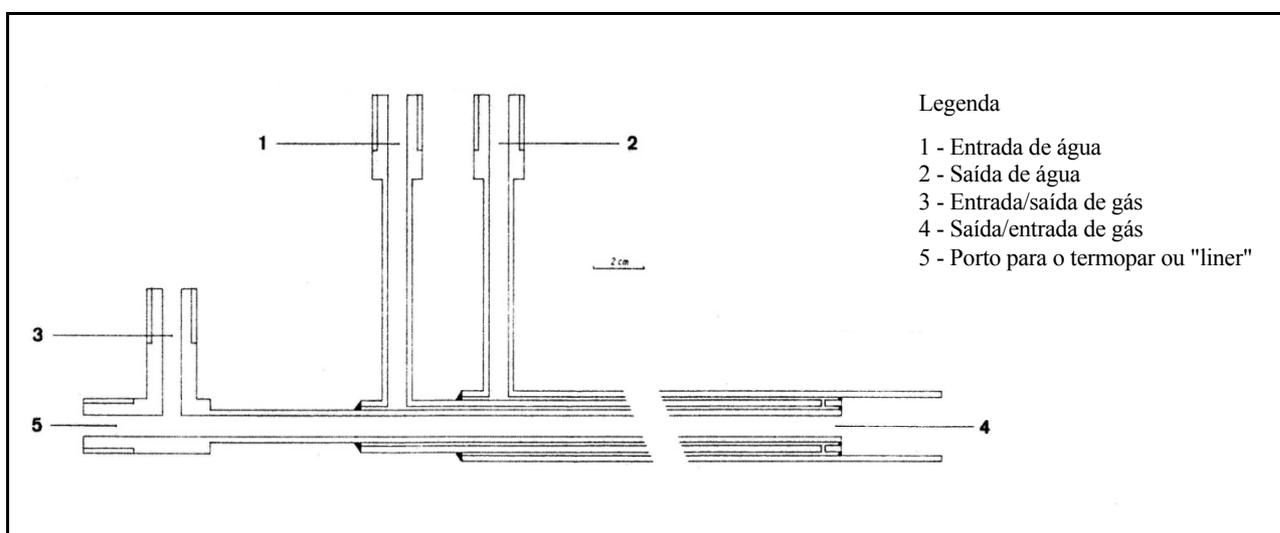


Figura 2.17 – Sonda de amostragem, arrefecimento e injeção de gás

A sonda aplicada em RLFZ/RLFV possui um tubo ("liner") de quartzo ( $\square 4 \times \square 2$  mm) através do qual a amostra é aspirada, admitindo-se que o congelamento das reacções ("quenching") da amostra é praticamente imediato (Pereira, 1975). A entrada de poeiras é evitada pela presença de um pouco de lã de caulino na extremidade da sonda.

As sondas destinadas à amostragem gasosa em RPFZ, num total de 9, receberam um termopar embainhado tipo K ( $\phi 3 \times 500$  mm); a entrada de partículas é evitada com um pouco de fibra cerâmica no bocal de aspiração; a instalação do termopar impede que a sonda possua o "liner" como sucede com os reactores laboratoriais. O reactor possui ainda um conjunto de mais 8 sondas exclusivamente destinadas à introdução de gás propano no leito e a servirem de permutador de calor com área variável para arrefecimento do leito. O posicionamento da sonda é feito manualmente.

#### - O arrefecimento de RLFZ/RLFV

O arrefecimento dos reactores RLFZ e RLFV faz-se por simples perda por condução através das paredes do forno e por convecção natural. Em RLFV há necessidade de arrefecimento especial em virtude da presença de um anel de borracha de vedação, tendo-se usado a própria água de arrefecimento da sonda. A água de arrefecimento tem origem na rede pública. As falhas na circulação de água dão origem a vários problemas, e de maiores consequências no caso de RLFZ.

## - O arrefecimento de RPFZ

O arrefecimento de RPFZ é mais complexo em virtude da quantidade de sondas envolvidas. Procurando minimizar os problemas de falhas repentinas e poupar água potável, foi criado um módulo de arrefecimento com água em circuito fechado (ver Figura 2.18). Este módulo de arrefecimento é composto por um depósito de água aberto à atmosfera com cerca de 100 litros, uma bomba de água (GRUNDFOSS, CHI2-50, 1 cv) controlada por pressostato (ALCO), um depósito de amortecimento de 70 litros, um válvula reguladora de pressão, um filtro, um distribuidor de 20 saídas, 20 sondas, um colector de 20 entradas e um permutador de calor arrefecido com ar. As condutas de ligação são em borracha e termoplástico. Para reforçar a segurança da circulação de água em relação a falhas de corrente eléctrica, instalou-se um grupo três electroválvulas (M&M mod.B2105) que coloca a própria rede pública de água em carga à instalação.

Tendo ainda por pano de fundo a segurança da operação da instalação, entendeu-se que os materiais em contacto com a água deveriam ser o aço inox, latão e PTFE e/ou poliamida pois que ofereciam condições efectivas de segurança a médio e longo prazo; a água do circuito tem uma mineralização muito baixa; a água de manutenção de nível é destilada.

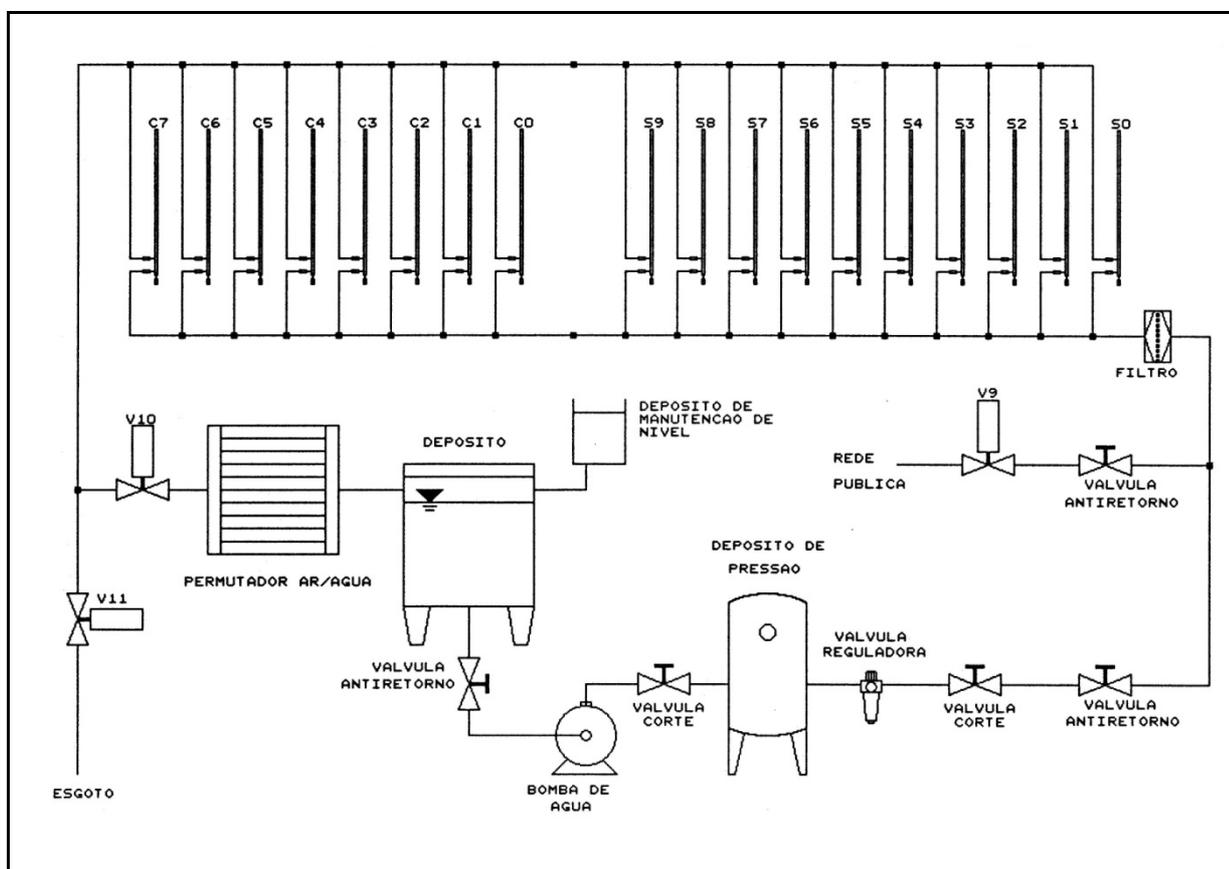


Figura 2.18 – Circuito de água de arrefecimento

## 2.2.9 - Instalação de termopares

A temperatura é uma variável essencial ao estudo das reacções químicas em causa. A leitura de temperatura foi realizada com termopares ligados a um circuito electrónico de multiplexagem (16x1) instalado na UCE1, integrado no sistema de aquisição automática de dados.

Os termopares considerados adequados para estes estudos foram os termopares de tipo K, também designados de níquel-cromoníquel, chromel-alumel (90 % Ni/10 %Cr-95 %Ni/2 %Mn/2 %Al) com aplicação em atmosferas oxidantes até 1200°C. Os termopares utilizados foram adquiridos comercialmente (THERMOMANTHEL KUNZER), apresentando-se envolvidos por uma fina manga de Inconel, com limite de utilização até cerca de 1100 °C. Na realização dos circuitos de termopares foi evitada a criação de junções

metálicas que não fossem apenas a do termopar sensor, tendo-se usado para o efeito cabo de compensação e fichas apropriadas. A passagem através de paredes das unidades foi feita sempre com minifichas macho e fêmea do mesmo metal dos termopares (tipo K).

A medida da temperatura do leito do reactor RLFZ era feita com um termopar com dimensões 500x1.5 mm, envolvido por uma manga cerâmica por sua vez protegido por um tubo em aço inox de 6.35 mm, e instalado numa "stuffing box" da placa superior do reactor; o termopar mergulhava cerca de 1.5 cm no leito (ver Figura 2.1). No reactor RLFX o termopar (250x1.5 mm) de medida da temperatura do leito era instalado inferiormente e localizado no leito de quartzo. A realimentação do controlador do forno F2 era feita a partir de um termopar com dimensões 500x3 mm, instalado no espaço compreendido entre a resistência de aquecimento e a parede exterior do forno, e ligado através de ficha à parede da UCF2.

No reactor piloto RPFZ foram instalados 9 termopares (500x1.5 mm) usando as próprias sondas de amostragem como suporte. Foram ainda instalados termopares para medida da temperatura da água de arrefecimento: um à entrada da água no distribuidor, outro à saída e outro no depósito de água. Foi ainda instalado em porto apropriado do reactor RPFZ um termopar para controlo do forno F3. Uma placa de multiplexagem com capacidade para 16 termopares (placa PCLD889 do Anexo A2.2), instalada na UCE1, permitiu satisfazer as necessidades de instrumentação do reactor piloto.

#### 2.2.10 - Articulação das várias unidades do sistema reaccional

Após a descrição apresentada nas secções anteriores para os diversos sistemas reaccionais, é possível identificar alguns dos blocos referidos anteriormente na Figura 2.19, na Figura 2.20 e na Figura 2.21, que representam a articulação existente entre as várias unidades para cada sistema reaccional.

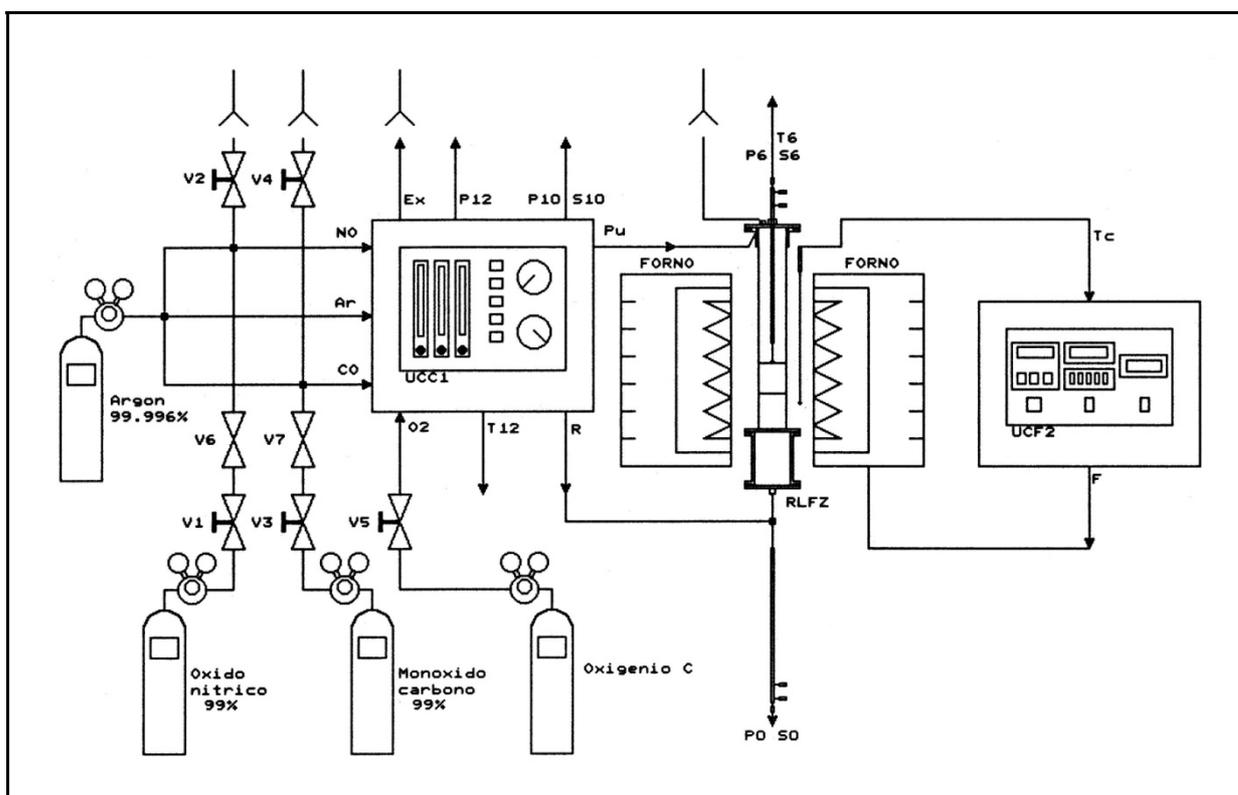


Figura 2.19 – Sistema reaccional com o reactor laboratorial de leito fluidizado

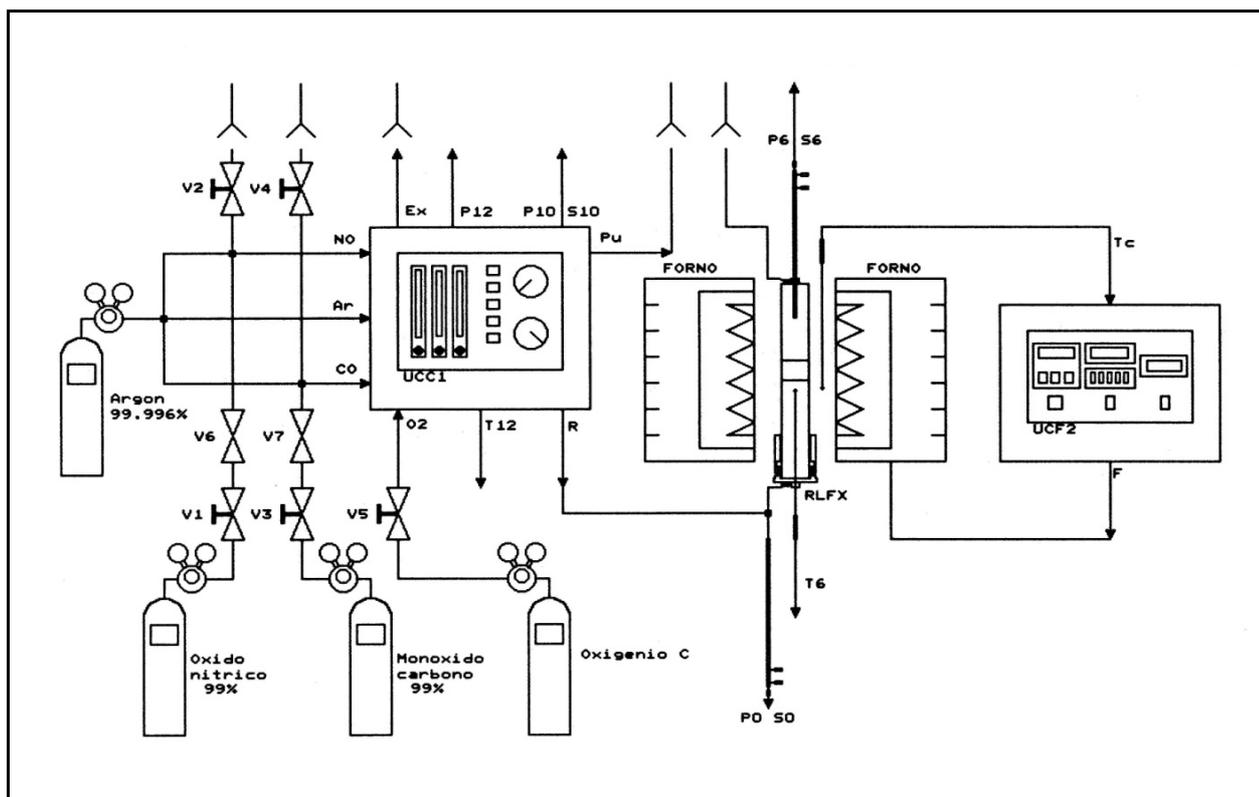


Figura 2.20 – Sistema reaccional com o reactor laboratorial de leito fixo

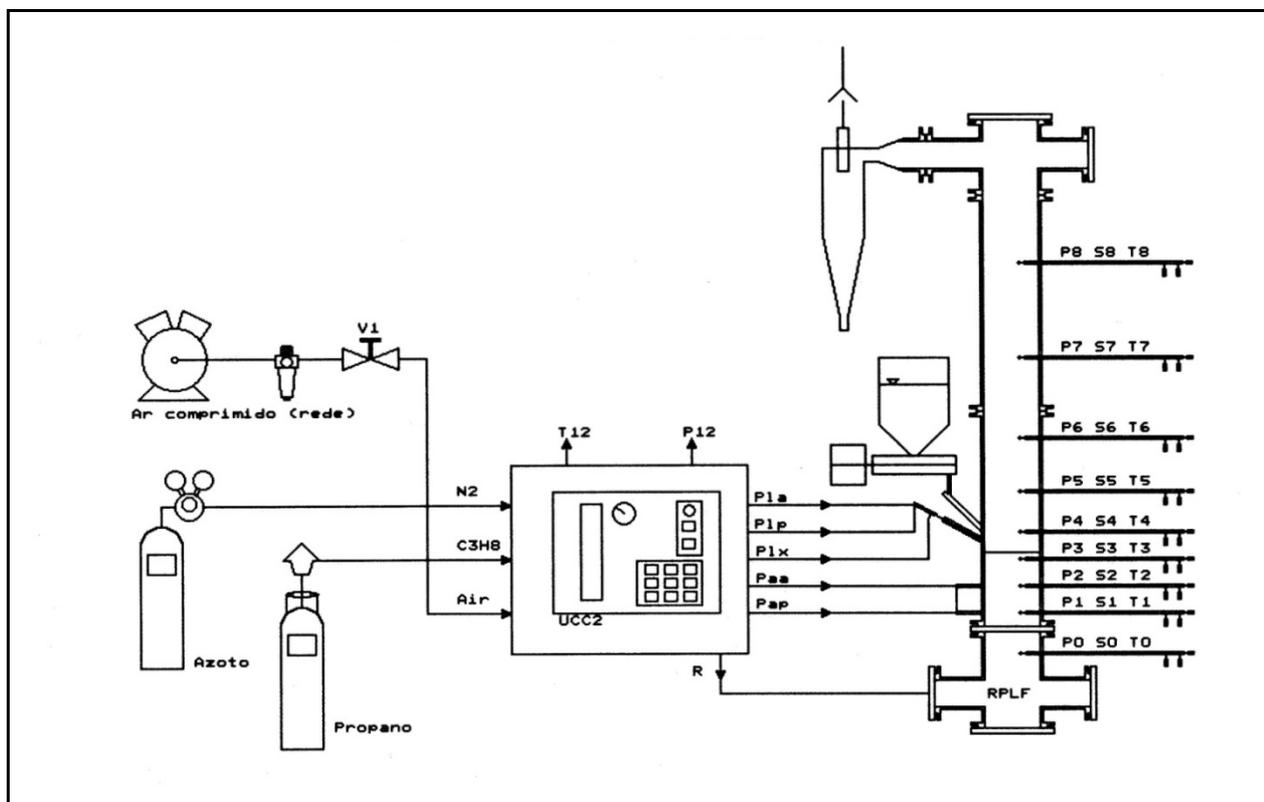


Figura 2.21 – Sistema reaccional com o reactor piloto de leito fluidizado

### 2.3 - Sistema de amostragem e análise gasosa

O sistema analisador usado neste trabalho é composto por um conjunto de seis analisadores automáticos de gás e por um conjunto de Unidades de Distribuição de Gás (UCD's). Os analisadores de gás destinam-se a medir a composição de misturas de gases, nomeadamente os componentes específicos com interesse dentro do conjunto das reacções a estudar ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{NO}$ ), previamente seleccionados numa gama de concentrações adequada e com interferências mais significativas conhecidas; a saída analógica 0-10 VDC foi ligada ao sistema de aquisição automática de dados. As UCD's destinam-se a distribuir os vários tipos de gases (amostra, zero e calibração) pelos vários analisadores, oferecendo ainda a possibilidade de comando manual ou automático através do computador.

A sensibilidade de alguns dos analisadores à vibração, o elevado número de acessórios de ligação e os problemas relacionados com a sua estanquicidade ao vácuo - desaconselharam a utilização de bombas de amostragem específicas para cada analisador, tendo-se optado por uma única bomba de diafragma de maior potência (VACUUMBRAND, ME2C com diafragma de Teflon). Os caudais de operação do sistema analisador dependem do caudal de operação do reactor e do caudal necessário a cada analisador. As restrições apontadas e o ensaio do sistema mostrou que se deveria operar os analisadores em conjuntos mínimos de dois ( $\text{CO}_2+\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}+\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}+\text{O}_2$ ).

Uma precaução importante a ter em conta durante a instalação é a de que a exaustão deve ser feita à pressão atmosférica. A ligação pneumática entre os vários módulos do sistema analisador foi executada em tubo de PTFE ( $\phi 6$  mm) e os acessórios de ligação em latão (SERTO). O circuito pneumático que articula os vários componentes do sistema de amostragem e análise vem esquematizado na Figura 2.20. Um aspecto geral da instalação pode ser visto na Figura 2.23.

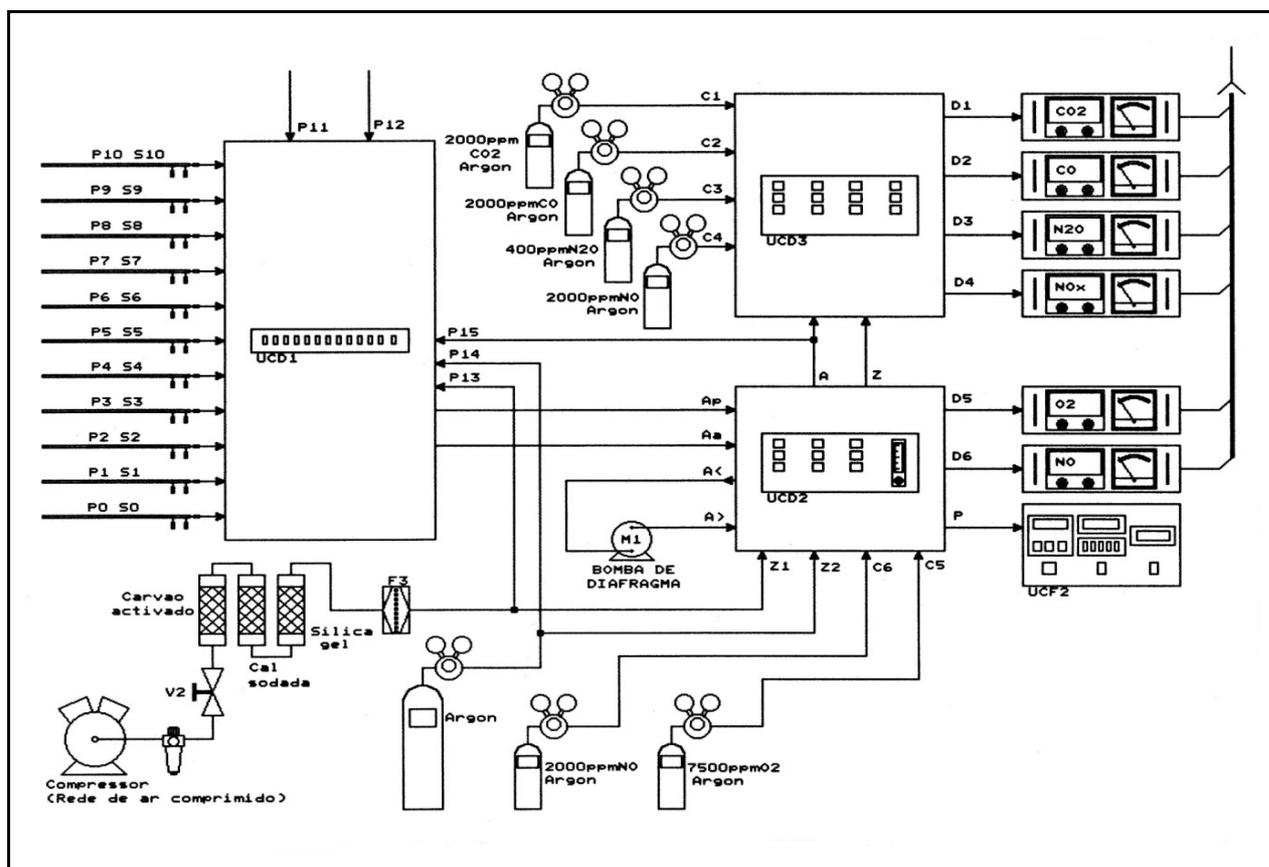


Figura 2.22 – Sistema de amostragem e análise gasosa

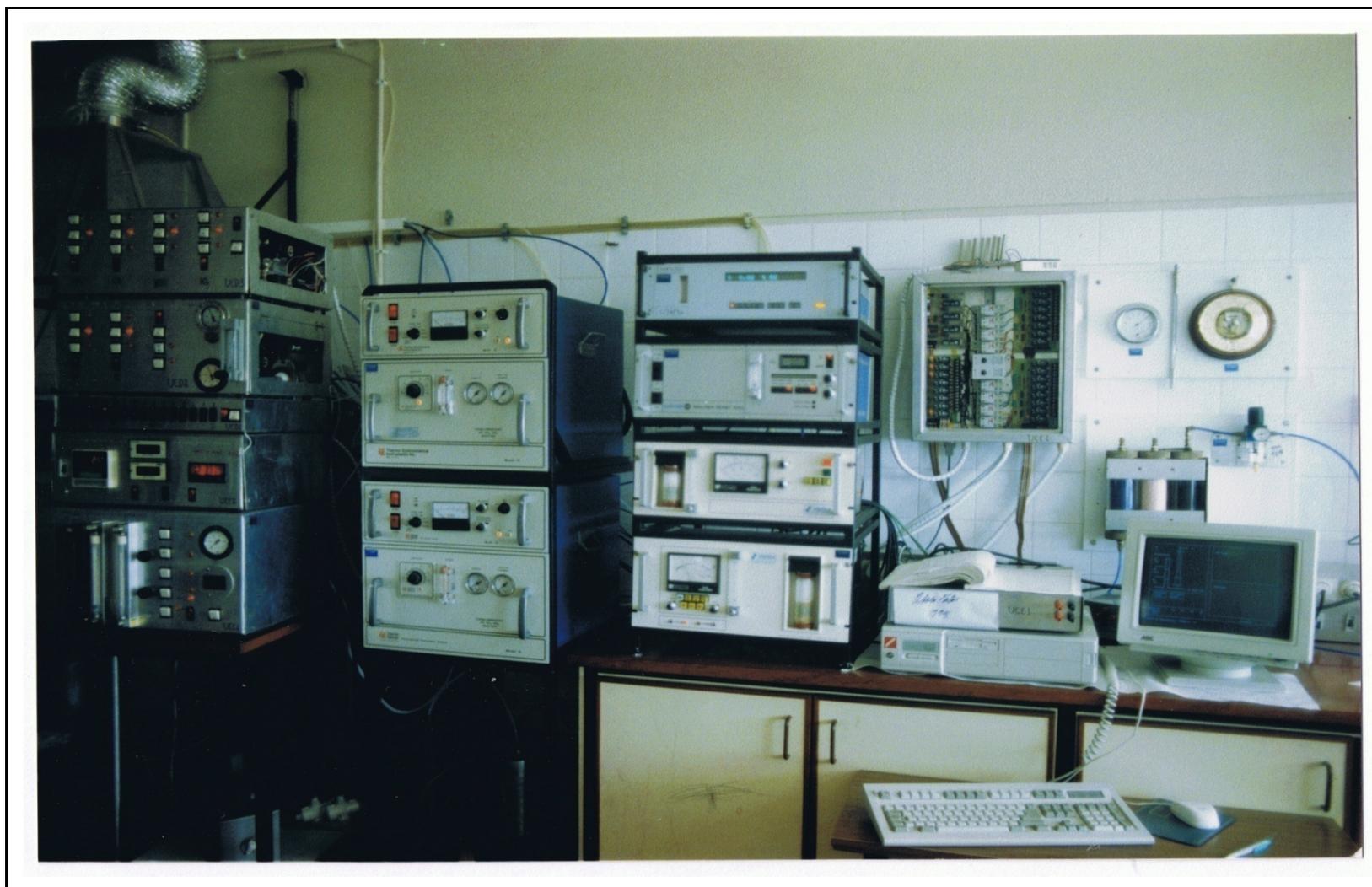


Figura 2.23 – Aspecto geral do sistema de amostragem e análise gasosa, e do sistema de aquisição de dados e controlo automático

### 2.3.1 - Análise de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

A análise da concentração de CO<sub>2</sub> foi realizada com um analisador automático por radiação infravermelha não dispersiva (NDIR). O princípio do seu funcionamento assenta na medida da absorção da luz infravermelha que um componente gasoso heteroatómico como o CO<sub>2</sub> ocasiona. O aparelho utilizado foi um ANALITICAL DEVELOPMENT CORPORATION (ADC), mod.1450 Luft de duplo feixe, com três células (gamas de 2500 ppm, 2.5 % e 25 %) e uma atenuação por célula (10000 ppm, 10 % e 100 %).

A radiação infravermelha é produzida num filamento aquecido, e por interrupção por um volante em rotação, origina uma série de impulsos de baixa frequência através de um par de tubos paralelos. Um desses tubos inclui a célula através da qual passa o gás a analisar, e o outro é uma célula de referência cheia de gás não absorvente de radiação infravermelha ou, alternativamente, cheia de um gás de referência para medidas diferenciais. O detector responde à diferença de nível da energia infravermelha ocasionada pela presença de gases absorvedores desta radiação presentes na célula através da qual flui a amostra. O sinal analógico resultante é amplificado e apresentado no medidor calibrado dentro da gama de medida. A presença de gás de alta pureza dentro do detector, limita a sua resposta às partes do espectro infravermelho que caem dentro das bandas de absorção peculiares do gás a ser medido. Por esta razão este método é considerado altamente selectivo, sensível e estável. A resposta do detector não é linear com a concentração (por virtude da "sombra" que umas moléculas fazem às outras), mas o analisador tem incorporado um circuito electrónico de linearização. O caudal com que se operou o analisador foi de cerca de 0.6 L.min<sup>-1</sup>. O gás de purga e o gás ZERO utilizados foi o árgon ou azoto.

### 2.3.2 - Análise de monóxido de carbono (CO)

A análise da concentração de CO foi realizada com um analisador automático por radiação infravermelha não dispersiva (NDIR). O princípio do seu funcionamento é idêntico ao caso anterior. O aparelho utilizado foi um SIGNAL, mod. 2000 Luft de duplo feixe, com duas células (gamas de 100 ppm e 1 %) e duas atenuações por célula (500 ppm, 1000 ppm e 5 %, 10 % respectivamente). O princípio de funcionamento e as condições de operação são idênticas às do analisador de CO<sub>2</sub>. O caudal com que se operou o analisador foi de cerca de 1.3 l.min<sup>-1</sup> mas pode operar com apenas metade deste valor. O gás de purga e o gás ZERO utilizados foi o árgon ou azoto.

### 2.3.3 - Análise de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O)

A análise da concentração de N<sub>2</sub>O foi realizada com um analisador automático por radiação infravermelha não dispersiva (NDIR). O princípio do seu funcionamento assenta na medida da absorção da luz infravermelha que um componente gasoso heteroatómico como o N<sub>2</sub>O ocasiona. O aparelho utilizado foi um ANALITICAL DEVELOPMENT CORPORATION (ADC), mod.RF2E, de filtro rotativo e feixe simples, (gamas de 200 ppm e 2000 ppm) e uma atenuação (500 ppm).

A radiação infravermelha é produzida num filamento aquecido, e interrompida por um volante em rotação que incorpora três células seladas de gás, uma contendo gás inerte e as outras duas (uma para cada célula de medida) com gás de referência (do tipo a ser medido). A luz resultante é colimada, atravessa um filtro de interferência que selecciona a região espectral de interesse e a célula contendo o gás a ser medido. Finalmente a radiação infravermelha é focada num detector de estado sólido.

Quando a célula da amostra contém concentração zero do componente a medir, o detector gera uma série de impulsos de igual amplitude e com uma frequência relacionada com a velocidade de rotação do volante. Quando a corrente gasosa contém uma concentração finita do componente a medir, a amplitude dos impulsos varia dependendo da célula do volante que está a ser atravessada pela luz. Porque as características do gás da célula do volante estão de acordo com o gás a medir e não com qualquer outro gás, enquanto que a célula de referência não exhibe absorção, é possível uma medida rigorosa e excepcionalmente selectiva. Como nos casos anteriores, a resposta do detector não é linear, mas o analisador tem incorporado um circuito electrónico linearizador. As condições de operação deste analisador são idênticas às do analisador de CO<sub>2</sub>.

### 2.3.4 - Análise de oxigénio (O<sub>2</sub>)

A análise da concentração de O<sub>2</sub> foi realizada com um analisador automático por paramagnetismo COSMA, mod. Beryl 1022. O princípio do seu funcionamento assenta no facto do oxigénio apresentar uma susceptibilidade magnética muito superior a alguns gases mais comuns, fundamentalmente diamagnéticos. Um gás colocado num campo magnético heterogéneo fica submetido a uma força dirigida no sentido do campo magnético crescente se o gás é paramagnético, ou dirigida no sentido decrescente se o gás é diamagnético. A técnica empregue na medida do oxigénio faz a divisão da corrente gasosa em duas, que se fazem passar no entreferro de um íman permanente, possuidor de um polo oscilante, de forma a produzir um campo magnético periodicamente variável sobre cada uma das correntes gasosas. As forças resultantes sobre o gás de cada um dos tubos são normalmente iguais e de sentidos contrários. Para obter uma força resultante positiva, no caso de um gás paramagnético, é criada uma dissimetria de susceptibilidade magnética ao aquecer em permanência uma parte das correntes gasosas submetidas ao campo magnético por meio de uma resistência eléctrica. Originam-se assim variações de pressão moduladas à frequência do campo magnético periódico criado. Estas variações de pressão são transmitidas a um microfone de condensador. Os circuitos electrónicos transformam as variações de capacidade eléctrica do microfone em variações de corrente proporcionais à concentração de oxigénio presente na mistura. O caudal com que se operou o analisador foi de apenas cerca de 0.2 L.min<sup>-1</sup>. Este analisador não exige a presença de gás de purga; o gás ZERO utilizado foi árgon.

### 2.3.5 - Análise de óxido nítrico+dióxido de azoto (NO/NO<sub>x</sub>)

A análise da concentração de NO e de NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) foi realizada com um analisador automático por quimiluminiscência THERMOELECTRON, mod 10A. O princípio do seu funcionamento assenta na emissão da luz por parte das moléculas NO<sub>2</sub>, electronicamente excitadas resultantes da reacção do NO com o ozono dentro de uma câmara de reacção, quando voltam ao estado normal. Esta luz, denominada quimiluminiscência, atravessa um filtro óptico e atinge um fotomultiplicador de grande sensibilidade. A combinação filtro/fotomultiplicador responde à luz numa banda de comprimento de onda estreito específico da reacção. A resposta do fotomultiplicador é linearmente proporcional à concentração de NO. No caso do caudal de amostra já possuir NO<sub>2</sub>, estas moléculas são primeiro convertidas a NO num forno catalítico a cerca de 650 °C e depois medidas como NO.

Neste trabalho foram usados dois analisadores idênticos: um para medida de NO e outro para medida de NO<sub>x</sub>. Cada analisador permitia ler concentrações de 0 - 10.000 ppm (v/v) divididas em oito escalas e com um rigor de cerca de 1 %. Este aparelho era previamente calibrado com árgon (gás ZERO) e uma mistura calibrada 2000 ppm de NO em árgon, exigindo a presença de oxigénio puro (ar atmosférico é suficiente para concentrações de NO inferiores a 2500 ppm). Ao contrário da operação em NO, a operação em NO<sub>x</sub> que faz uso de um catalisador que necessita de ser condicionado com ar. Estes analisadores não necessitam de gás de purga. Embora concebidas para operar em depressão, os analisadores de NO e NO<sub>x</sub> acabaram por mostrar que também o podem fazer sob pressão. O caudal com que se operou cada analisador foi de cerca de 1.2 L.min<sup>-1</sup>. O gás ZERO era preparado com ar comprimido sujeito a remoção de poeiras, CO<sub>2</sub> e vapor de água.

### 2.3.6 - Medidor digital de pressão

A medida da pressão foi realizada com um sensor de pressão absoluta dotado de compensação de temperatura (KELLER, mod. PA33) ligado a um indicador digital (KELLER, mod. EV-77) e saída analógica de 0-10VDC. O referido sensor é composto de um transdutor piezorresistivo de pressão, com escala de medida 0-1.000 bar. A resposta do aparelho é linear; o ZERO do aparelho é linearmente dependente da pressão absoluta, isto é reconhece-se as flutuações da pressão atmosférica em termos da resposta do aparelho em torno do ZERO. Este aparelho ficou instalado na UCF2.

### 2.3.7 - Unidade de Controlo e Distribuição 1 (UCD1)

A multiplicidade de locais a observar (pressão) ou a amostrar (composição e pressão) nos reactores RLFZ, RLFX e especialmente RPFZ, tornou necessário a construção de uma unidade de equipamento que

permitisse aceder a cada um dos locais individualmente: a UCD1. Trata-se de um circuito pneumático com analogias com um circuito electrónico de multiplexagem.

Os objectivos de projecto da UCD1 foram os de possibilitar:

- a leitura da pressão em 16 locais diferentes;
- a amostragem gasosa de 11 desses locais;
- e a operação manual e a operação automática da unidade, isto é por computador.

A operação manual da UCD1 deve ter em conta as seguintes restrições:

- a amostragem gasosa só pode ocorrer num único local de cada vez (dos 11 possíveis); durante a amostragem nenhum destes locais pode ser amostrado em termos da pressão pois encontra-se deprimado pela bomba de amostragem;
- os restantes 5 canais, únicos acessíveis à leitura da pressão enquanto decorre a amostragem da composição gasosa, permitem aceder à pressão atmosférica exterior, à pressão das linhas de gás zero e gás amostra, e à pressão de preparação do gás de reacção a jusante dos rotâmetros; a sua leitura tem em vista o ajuste das condições de operação do sistema de amostragem e nomeadamente o ajuste de caudais;
- se a amostragem gasosa cessa, então é possível aceder à leitura de qualquer um dos 16 canais.

O circuito pneumático desta unidade vem esquematizado na Figura 2.24 e inclui 16 electroválvulas em latão (M&M, mod.D2163), acessórios em latão e tubagem em Teflon  $\phi 6$  mm). A esta unidade ligam-se exteriormente as sondas de amostragem (16 entradas), e a UCD2 (duas saídas). A estanquidade deste circuito deve ser testada periodicamente, pois parte deste circuito funciona em depressão.

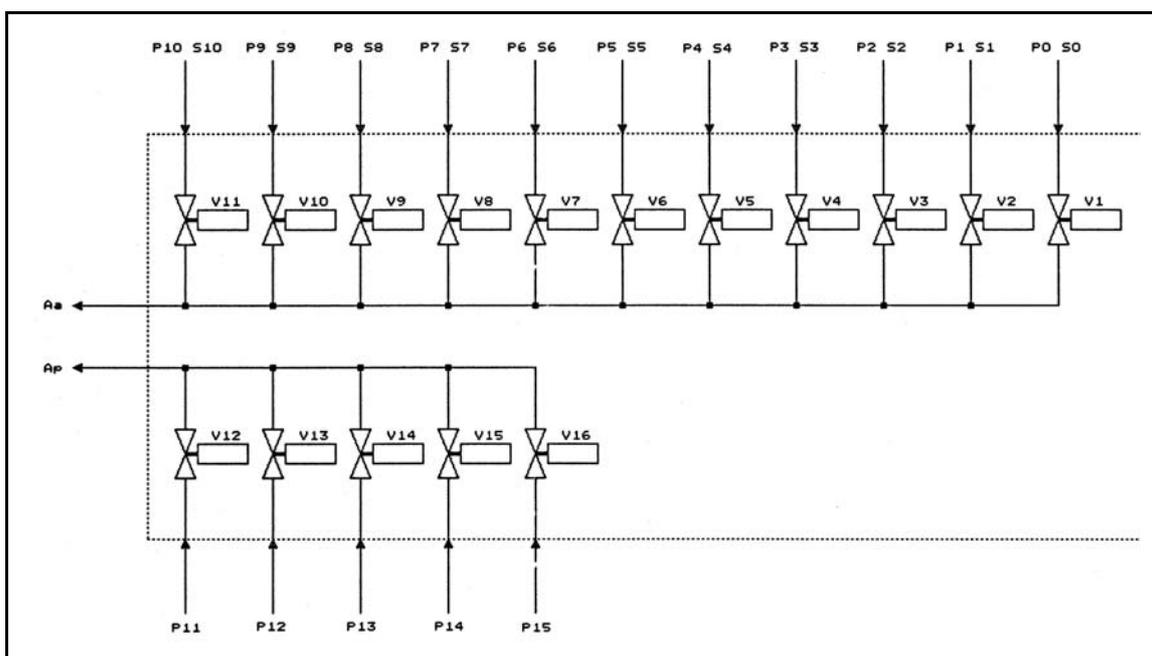


Figura 2.24 – Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 1 (UCD1)

O circuito eléctrico de comando manual foi realizado com interruptores luminosos de painel com igual prioridade de funcionamento (ver Figura 2.25). O circuito eléctrico de comando automatizado (ver Figura 2.26) opera as electroválvulas de acordo com um conjunto de prioridades diferente da operação manual, de acordo com as restrições de operação atrás formuladas.

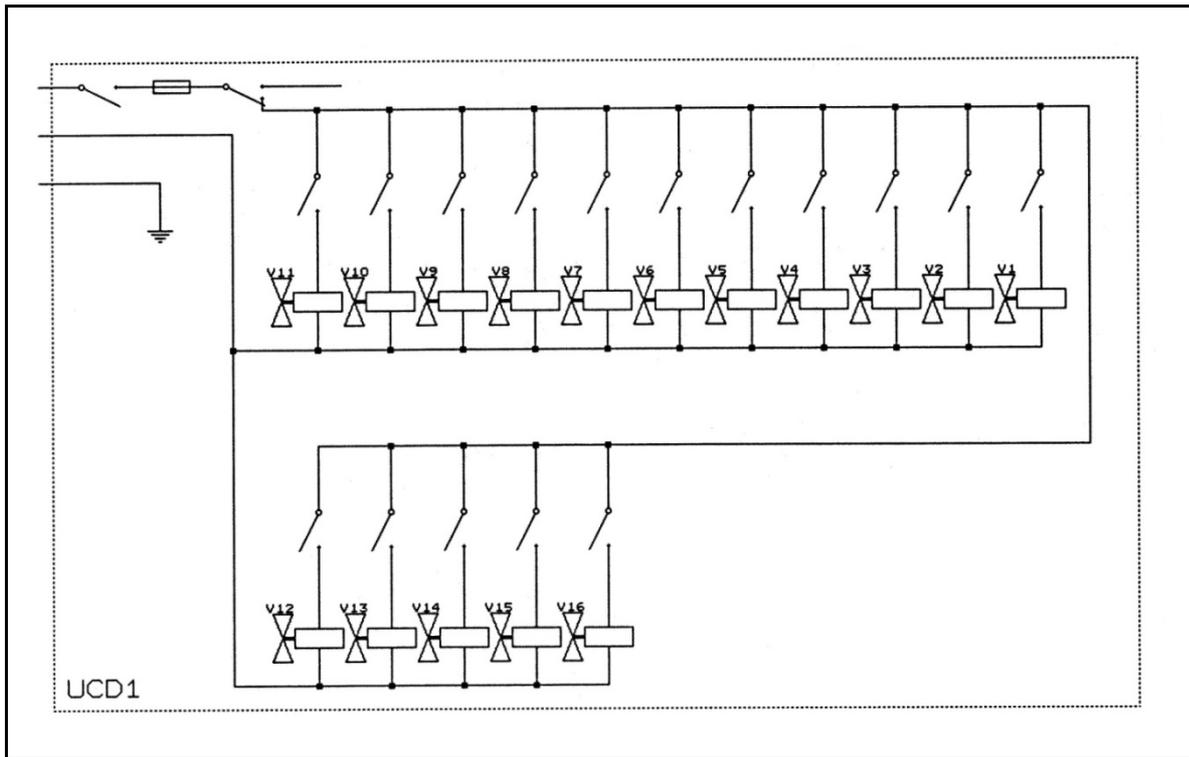


Figura 2.25 – Circuito eléctrico de comando manual da Unidade de Controle e Distribuição de Gás 1 (UCD1)

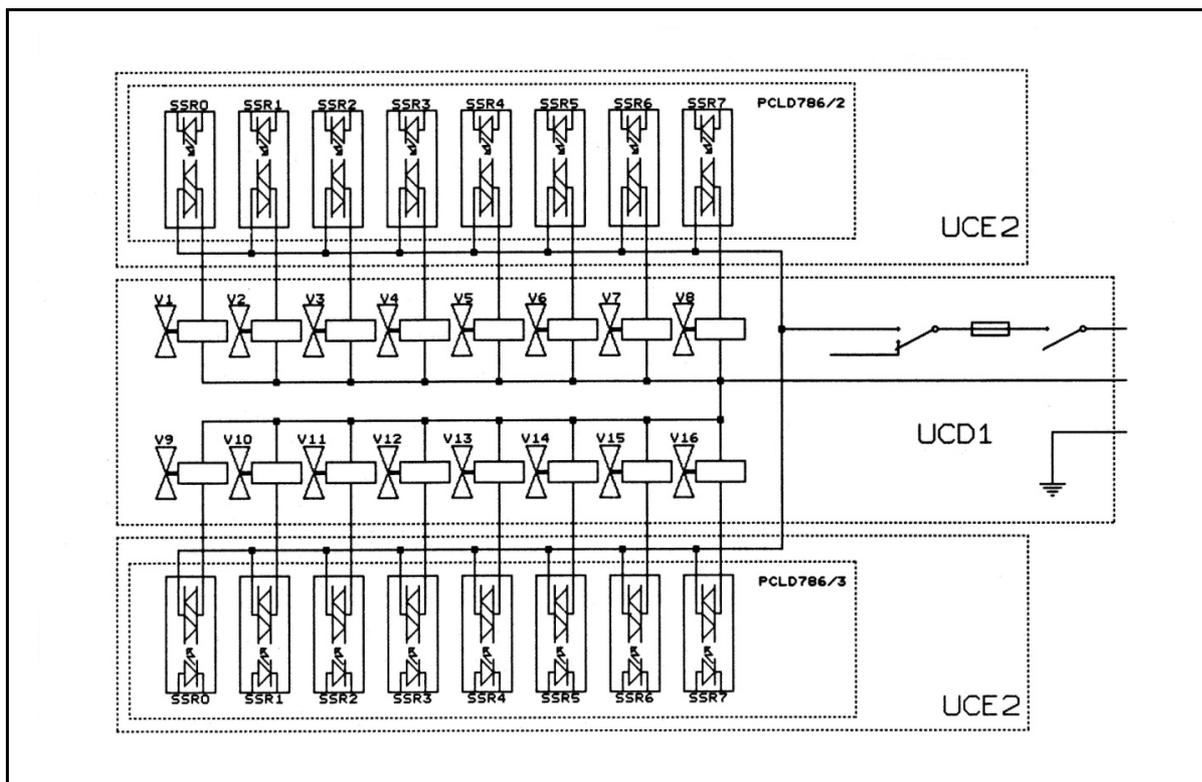


Figura 2.26 – Circuito eléctrico de comando automático da Unidade de Controle e Distribuição de Gás 1 (UCD1)

Um detalhe de importância que não foi contemplado neste projecto foi o da necessidade de purga entre as sucessivas amostragens, destinado a evitar a contaminação e a melhorar a rapidez de resposta do sensor de pressão. No entanto foi possível resolver parcialmente este problema usando uma das entradas (P10,S10) como porto de purga para o sensor de pressão.

## 2.3.8 - Unidade de Controlo e Distribuição 2 (UCD2)

Dado o número de analisadores automáticos e a necessidade de assegurar condições de funcionamento adequadas a cada analisador (nomeadamente de caudal de gás AMOSTRA, gás de calibração e gás ZERO), obrigou à realização de equipamentos denominados Unidades de Distribuição de Gás (UCD's). Por razões de espaço e modularidade dividiram-se estas funções por duas unidades diferentes: a UCD2 e a UCD3. Os objectivos de projecto da UCD2 foram os seguintes:

- suportar dois analisadores automáticos de gás, um dos quais de oxigénio;
- comutar entre gás ZERO e gás AMOSTRA, para cada analisador;
- permitir a calibração dos analisadores;
- possibilitar a colocação dos analisadores em série;
- filtrar o gás AMOSTRA em relação a partículas e traços de humidade;
- seleccionar o gás ZERO entre dois possíveis (azoto e ar comprimido de rede);
- filtrar o gás ZERO obtido a partir da rede de gás comprimido;
- suportar a instalação de uma bomba de amostragem de diafragma;
- controlar a pressão e o caudal gás amostra, possibilitando ainda a descarga para a atmosfera de gás amostra em caso de pressão demasiado elevada;
- comutar o acesso do leitor de pressão a 16 ou apenas a 5 locais;
- possibilitar a operação automática, isto é por computador.

O circuito pneumático desta unidade inclui 11 electroválvulas de latão (M&M, mod.D2163), um rotâmetro com capacidade até  $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  (KRÖNE, 238146-2/3, flutuador plástico), uma válvula de agulha em aço inox (AIRLIQUIDE, Milimite) V12, uma válvula de segurança V14, dois manovacúómetros, dois filtros, numerosos acessórios em latão, e tubagem em Teflon e aço inox ( $\phi 6 \text{ mm}$ ), conforme está esquematizado na Figura 2.27. Esta unidade é ligada exteriormente à UCD1, à UCD3, à bomba de amostragem, ao leitor de pressão (UCF2), ao analisador de  $\text{O}_2$  e ao analisador de  $\text{NO}$ . Como esta unidade funciona sob pressão, os problemas de estanquicidade são menos importantes que na UCD1, e relacionam-se com atrasos no tempo de resposta.

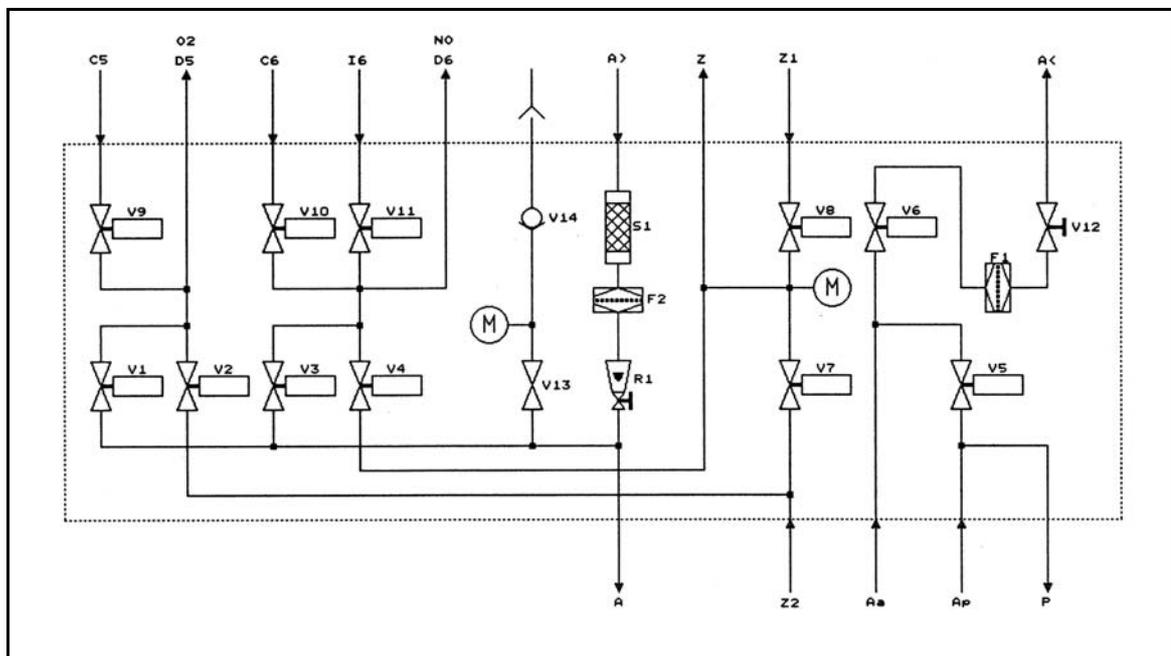


Figura 2.27 – Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 2 (UCD2)

O circuito eléctrico de comando manual (Figura 2.28) foi montado com interruptores inversores acompanhados de indicador luminoso dedicado. No controlo dos analisadores a função prioritária correspondia à CALIBRAÇÃO, seguida de gás ZERO, AMOSTRA DIRECTA (analisador em paralelo) e AMOSTRA INDIRECTA (analisador em série). O circuito eléctrico é composto por um interruptor simples

de comando do contactor (C1) da bomba, um interruptor inversor para a selecção do gás zero e um interruptor inversor de comando do acesso ao leitor de pressão por parte dos 16 portos ou apenas a 5 deles.

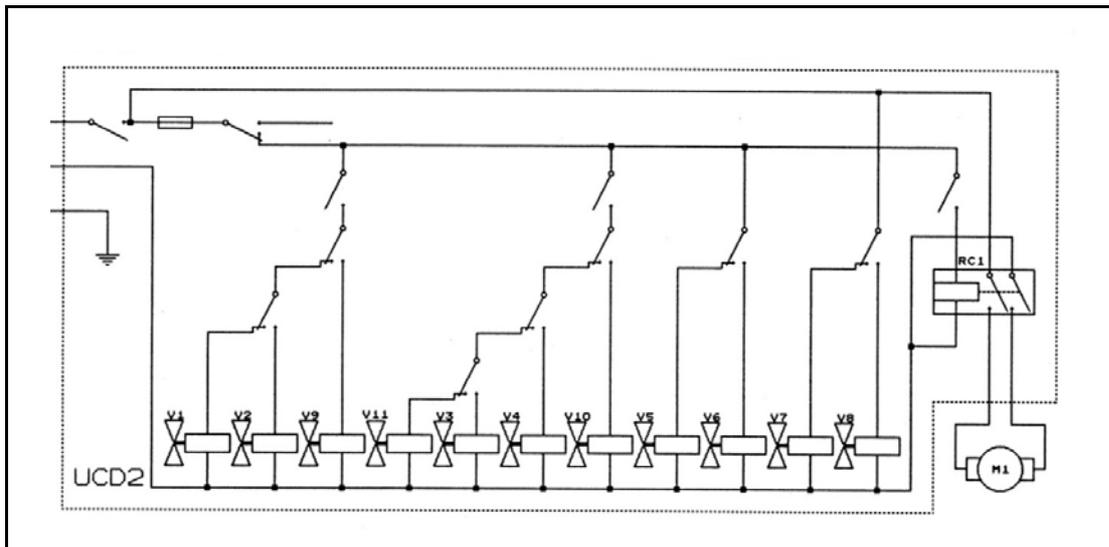


Figura 2.28 – Circuito eléctrico de comando manual da Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 2 (UCD2)

O circuito eléctrico de comando automatizado (Figura 2.29) possui os respectivos interruptores na UCE2 (relés de estado sólido - SSR's) associados a relés electromagnéticos inversores. O número de funções acessíveis inclui apenas as opções entre GAS ZERO/AMOSTRA para cada um dos dois analisadores, comando da bomba de amostragem e comando do acesso ao leitor de pressão. Estas duas últimas funções são desencadeadas de uma única vez (por razões que se prendem com os transientes do arranque/paragem da bomba de amostragem entendeu-se que a selecção da sonda deveria preceder o arranque da bomba de amostragem (através de um relé de atraso ao trabalho ou à operação); adicionalmente a paragem da bomba deveria preceder o fecho da sonda (relé de atraso ao repouso ou à desoperação).

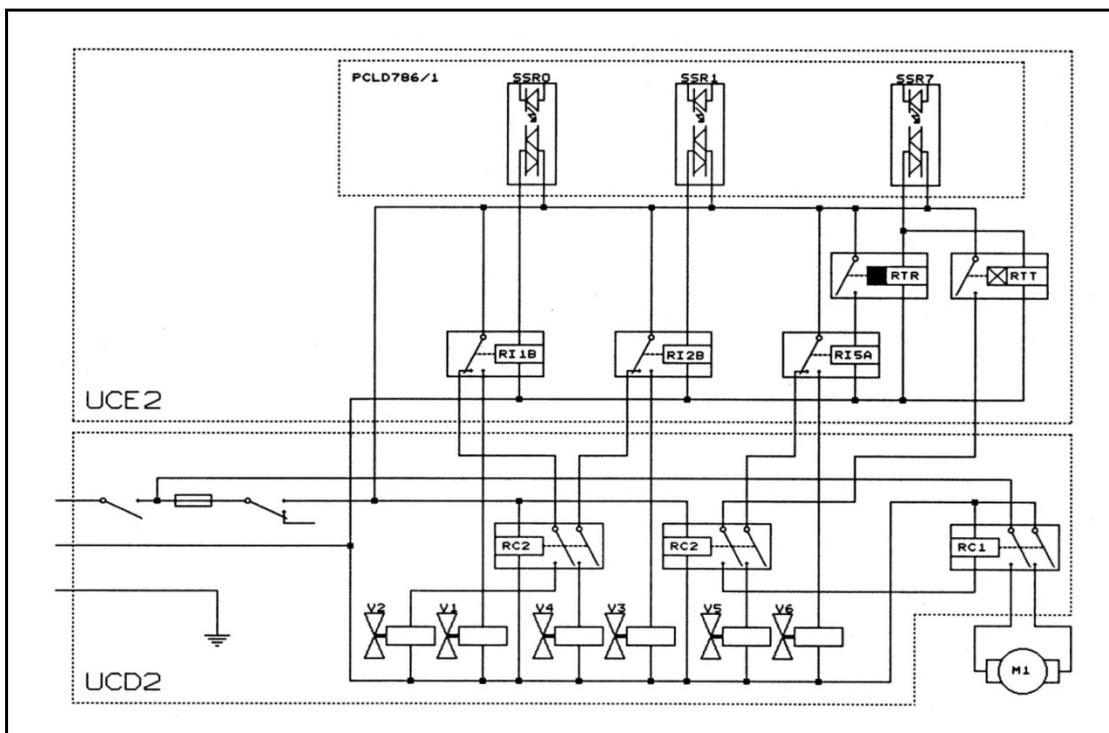


Figura 2.29 – Circuito eléctrico de comando automático da Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 2 (UCD2)

## 2.3.9 - Unidade de Comando de Distribuição 3 (UCD3)

Os objectivos de projecto da UCD3 foram os seguintes:

- suportar quatro analisadores automáticos de gás;
- comutar entre gás zero e gás amostra, para cada analisador;
- permitir a calibração dos analisadores;
- possibilitar a colocação dos analisadores em série;
- possibilitar a operação automática, isto é por computador.

O circuito pneumático desta unidade inclui 16 electroválvulas em latão (M&M, mod.D2163), acessórios em latão, e tubagem em Teflon e aço inox ( $\phi 6\text{mm}$ ) (Figura 2.30). Pneumaticamente, esta unidade liga-se exteriormente à UCD2 e aos analisadores de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NO}_x$ . Como esta unidade funciona em pressão os problemas de estanquicidade são menos críticos que na UCD1, e relacionam-se com atrasos no tempo de resposta.

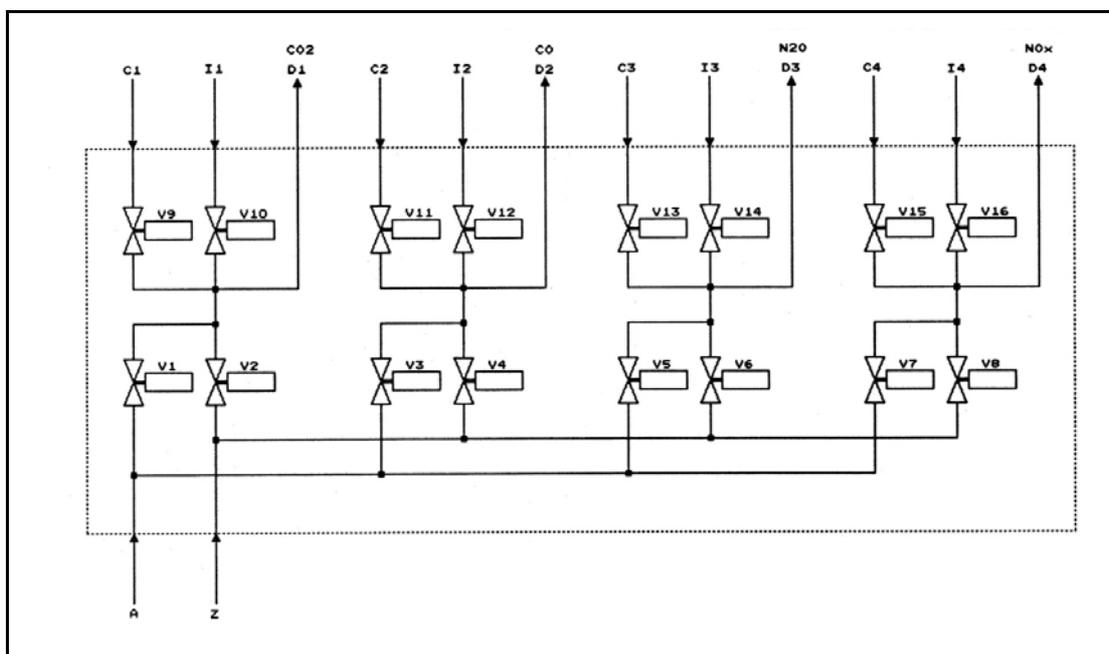


Figura 2.30 – Unidade de Controlo e Distribuição de Gás 3 (UCD3)

O circuito eléctrico de comando manual (Figura 2.31) foi realizado com interruptores inversores acompanhados de indicador luminoso dedicado mas separado. No controlo dos analisadores a função prioritária correspondia à CALIBRAÇÃO, seguida de GAS ZERO, AMOSTRA DIRECTA (analisador em paralelo) e AMOSTRA INDIRECTA (analisador em série).

O circuito eléctrico de comando automatizado (Figura 2.32) possui os respectivos interruptores na UCE2 (relés de estado sólido) associados a relés electromagnéticos inversores. O número de funções acessíveis inclui apenas as opções GAS ZERO/AMOSTRA para cada um dos quatro analisadores.

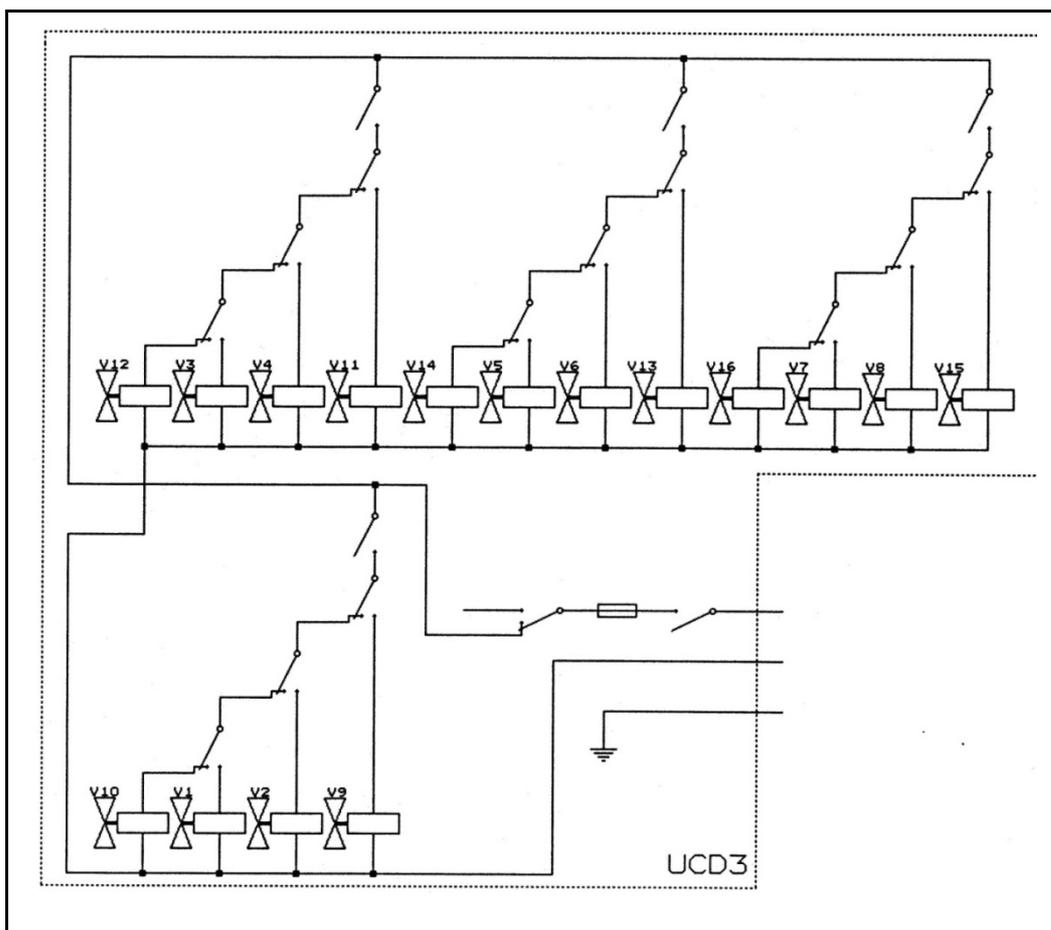


Figura 2.31 – Circuito eléctrico de comando manual da Unidade de Controle e Distribuição de Gás 3 (UCD3)

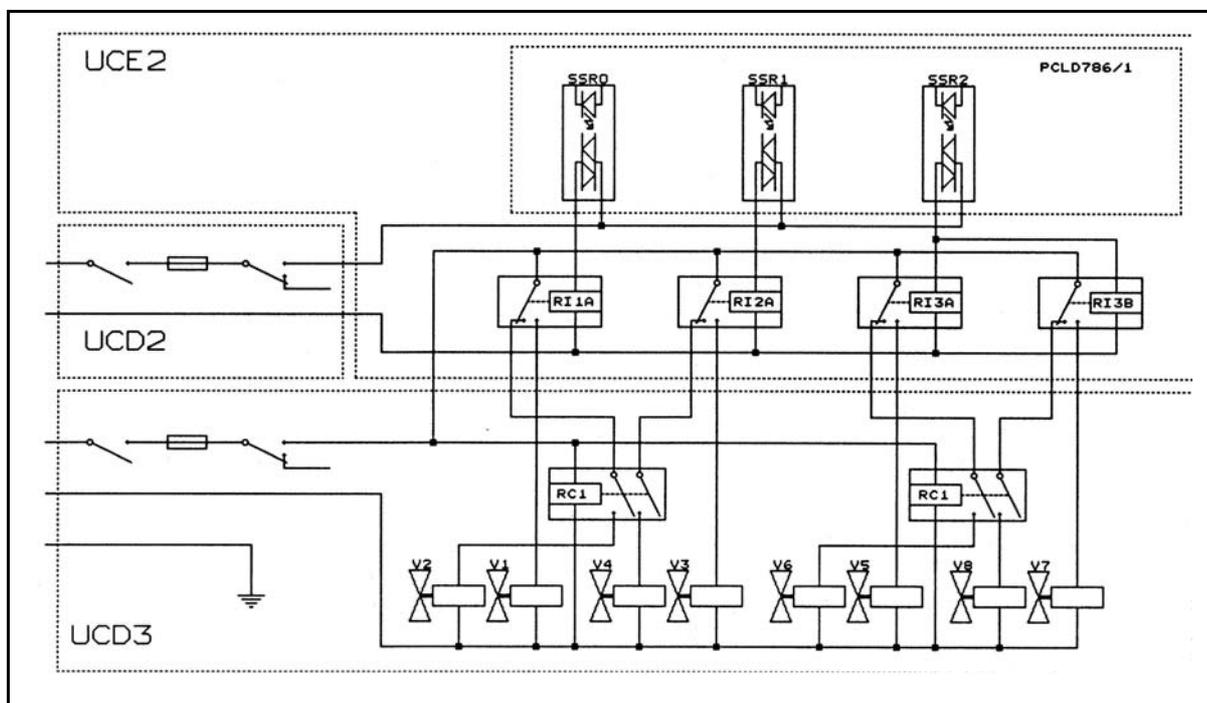


Figura 2.32 – Circuito eléctrico de comando automático da Unidade de Controle e Distribuição de Gás 3 (UCD3)

## 2.4 - Sistema de aquisição de dados e controlo automático

A operação da infra-estrutura referida anteriormente pode ser feita manual ou automaticamente. Tendo em atenção as finalidades do trabalho, concluiu-se que o volume de tarefas colocado pela operação do sistema amostragem e análise é de tal modo grande que só com muita prática e com grande concentração é que ela seria realizável por via manual; se adicionarmos as tarefas de operação do reactor, conclui-se que na prática é muito difícil operar manualmente todo o equipamento com eficácia. A operação automática é a solução mais apropriada, que para o efeito necessita de um computador dotado de hardware e de software apropriados. De facto, para além das funções acima descritas ligadas ao controlo da operação do equipamento, os resultados dos analisadores (saídas analógicas) podem ser imediatamente discretizados e armazenados; após tratamento adequado por programas de filtragem que eliminam a informação excedentária e organizam a informação de interesse de acordo com formatos compatíveis com os programas que implementam modelos matemáticos de interpretação dos resultados experimentais. A configuração do sistema de aquisição automática de dados e controlo faz uso de 8 canais analógicos de entrada diferencial, 8+8 canais digitais de entrada/saída (portas 1 e 2) e 2 canais analógicos de saída.

Seis dos canais analógicos de entradas (ADC2 a ADC7) estão ligados às saídas em tensão (0-10 Volts) de cada um dos seis analisadores; cada analisador possui ainda uma saída visual do valor de concentração.

A operação automática dos analisadores é feita através da UCD2 e da UCD3 (opção por gás AMOSTRA ou gás ZERO). Para o efeito foram reservados os 4 primeiros bits (LSB) da porta 1, cada um dos quais operando dois analisadores em simultâneo (a razão de ser disto prende-se com o facto de a bomba de amostragem operar mais satisfatoriamente com um caudal constante mínimo de cerca de 1.5 L.min<sup>-1</sup>, superior ao de qualquer analisador em separado); esta operação só é possível na presença do BIT 5.

O LSB da porta 1 é ainda usado na operação automática do reactor, ou seja na operação da UCC1 ou UCC2, com a diferença de que esta operação só é possível na presença do BIT 7.

A operação da bomba de amostragem é feita através da porta 1 (BIT 6), e portanto independente do circuito de amostragem e da operação do reactor (ver Tabela 2.2). A porta 1 é ainda usada como entrada digital para a leitura do estado do Circuito de Inversão de Termopares (CIT).

Tabela 2.2 – Funções operatórias associadas ao byte de 8 bits de saída/entrada da porta 1

MSB	LSB	Função Saída		Função
7654	3210	Reactor RLFZ/RLFX	Reactor RPFZ	Entrada
0000	0001	-	-	CIT(#)
0010	0001	CO <sub>2</sub> +NO	CO <sub>2</sub> +NO	-
0010	0010	N <sub>2</sub> O+NO <sub>x</sub>	N <sub>2</sub> O+NO <sub>x</sub>	-
0010	0100	O <sub>2</sub> +CO	O <sub>2</sub> +CO	-
0010	1000	-	-	-
0100	0000	Bomba Amostragem	Bomba de Amostragem	-
1000	0001	REACTOR/BYPASS	REACTOR/BYPASS	-
1000	0010	NO/CO	Carvão	-
1000	0100	árgon	-	-
1000	1000	-	-	-

(#) Circuito Inversor de Termopares (FOAM593) está acessível quando o LSB 1011 está na porta 0

O sétimo canal analógico de entrada (ADC1), é dedicado à leitura da temperatura com termopares do tipo K, precedida de amplificação e multiplexagem, e acedidos um de cada vez. A operação de multiplexagem permite fazer a ligação física entre qualquer um dos termopares e a referida entrada analógica; para o efeito da selecção do termopar em amostragem, o multiplexador necessita da informação, que lhe é enviada previamente através de uma das portas digitais. No caso vertente o número de termopares é de 15 e ainda o sinal produzido pelo circuito de compensação de junção fria (CJC) e a informação a selecção do termopar a ler é dado pelo MSB da porta 0 (ver Tabela 2.3).

O último canal analógico de entrada disponível está ligado à saída analógica do amostrador de pressão; a medida da pressão é um problema inverso da leitura de temperatura, ou seja dispõe-se de um único sensor para aceder a 16 locais diferentes, naturalmente a um de cada vez. A informação necessária para gerir esta situação é dada pelo LSB da porta 0 (ver Tabela 2.3), que faz a operação da UCD1.

Tabela 2.3 – Funções operatórias associadas ao byte de 8 bits de saída (output) da porta 0

MSB 7654	Termopar Ref.	SVNo	Contactos ON/OFF(*)		LSB 3210	Amostra Ref.	Pressão Ref.
			DVNo	SOSn(#)			
0000	T0	SV1	OFF	-	0000	S0	P0
0001	T1	SV1	RGT	-	0001	S1	P1
0010	T2	SV2	LFT	-	0010	S2	P2
0011	T3	SV3	-	-	0011	S3	P3
0100	T4	SV4	-	-	0100	S4	P4
0101	T5	SV5	-	-	0101	S5	P5
0110	T6	SV6	-	-	0110	S6	P6
0111	T7	SV7	-	-	0111	S7	P7
1000	T8	SV8	-	-	1000	S8	P8
1001	T9	SV9	-	-	1001	S9	P9
1010	T10	SV10	-	-	1010	S10	P10
1011	CJC	-	-	-	1011	-	P11
1100	T12	-	-	SOS1	1100	-	P12
1101	T13	-	-	SOS2	1101	-	P13
1110	T14	-	-	SOS3	1110	-	P14
1111	T15	-	-	SOS4	1111	-	P15

- SVNo - Comando remoto do controlador de temperatura instalado na UCF2; acessível quando  $LSB=1011$  e  $0001 \leq MSB \leq 1010$
- DVNo - Comando remoto do controlador da alimentação de carvão instaladona UCC2 e acessível quando  $LSB=1011$  e  $MSB \geq 1100$
- SOSNo - Comando de sinal de emergência
- T0 - Termopar de medida da temperatura à entrada do reactor (baixa temperatura)
- T1 a T10 - Termopares de medida da temperatura dentro do reactor (alta temperatura)
- CJC - Circuito de compensação de junção fria
- T12 - Termopar de medida da temperatura do gás reagente à saída do rotâmetro
- T13 - Termopar de medida da temperatura da água de recirculação
- T14 - Termopar de medida da temperatura da água de recirculação
- T15 - Termopar de medida da temperatura da parede exterior do isolamento do reactor
- P0 a P10 - Sondas de medida de pressão acessíveis quando o bit 6 da porta 1 está a zero
- P11 - Sonda de medida da pressão atmosférica
- P12 - Sonda de medida da pressão do gás reagente à saída do rotâmetro da UCC1 ou UCC2
- P13 - Sonda de medida da pressão na linha de GAS AMOSTRA
- P14 - Sonda de medida da pressão na linha de GAS ZERO
- P15 - Sonda de medida da pressão na linha de gás de PURGA
- S0 a S10 - Sondas de amostragem gasosa acessíveis quando o bit 6 da porta 1 no estado 1

As saídas analógicas (DAC's) utilizadas destinam-se ao controlo de um regulador da velocidade de rotação do motor do alimentador de carvão (DAC 0), e a outra para um registador (DAC 1).

O equipamento usado no controlo e aquisição automático de dados inclui as seguintes unidades: microcomputador e respectivos periféricos (teclado, monitor, rato e impressora), uma placa de conversão analógico-digital de 12 bits instalada num "slot" de expansão, as unidades de comando electrónico 1 e 2 (UCE1 e UCE2), as unidades de comando e distribuição de gás (UCD1, UCD2 e UCD3), os analisadores de gás, os termopares, e a unidade de comando e controlo de gás (UCC1 ou UCC2 conforme o reactor a operar). Ver a Figura 2.33 e a Figura 2.34.

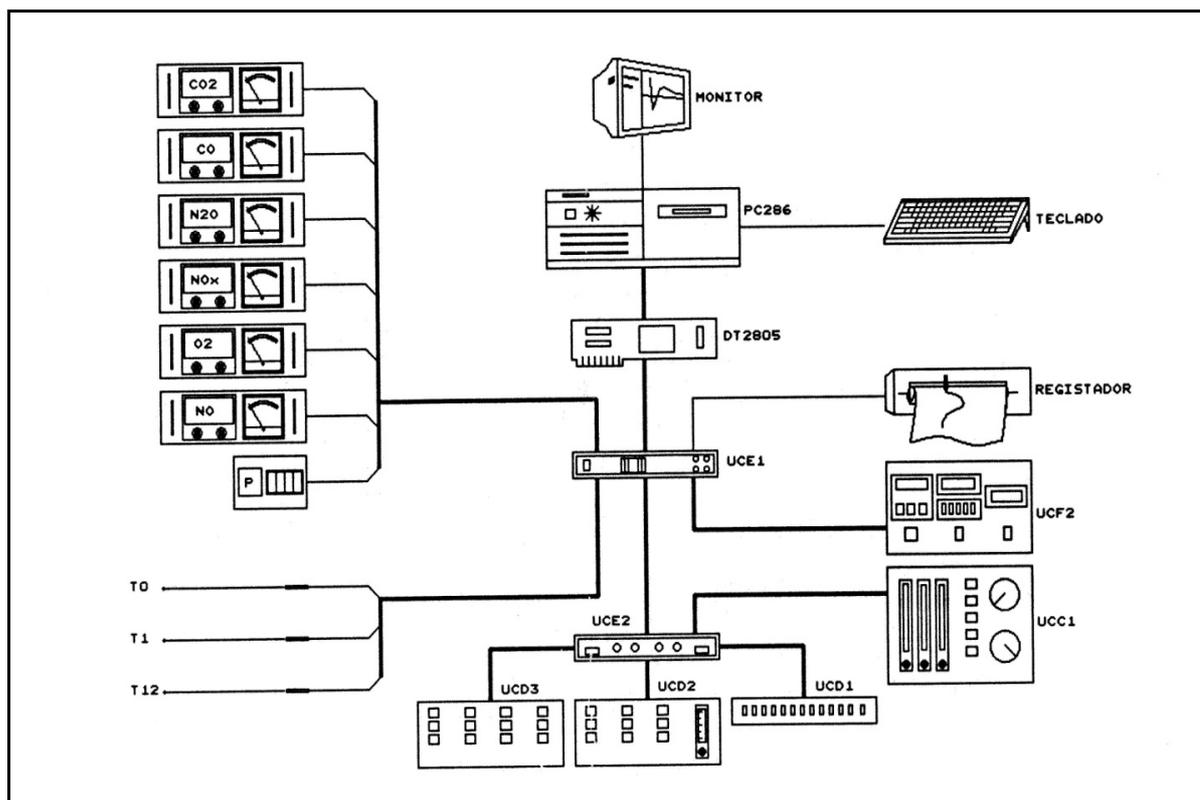


Figura 2.33 – Sistema de aquisição e controlo automáticos dos sistemas reaccionais de laboratório

#### 2.4.1 - Microcomputador

O microcomputador utilizado neste sistema foi um PC-286 ou 386, equipado com disco duro, uma placa de conversão analógico-digital (DATA TRANSLATION 2805), monitor VGA, rato, teclado, uma unidade de leitura de disquetes de 3.5" de 1.4Mb e o sistema operativo MS-DOS.

#### 2.4.2 - Unidade de Comando Electrónico 1 (UCE1)

A UCE1 suporta interiormente um conjunto de várias placas electrónicas a saber: DT707T, PCLD889, FOAM292, FOAM392, FOAM593 e FOAM994. As funções desta unidade são diversas e passam por operações de demultiplexagem digital, multiplexagem analógica, filtragem analógica e digital, etc. a respectiva descrição detalhada e configuração vem apresentada no Anexo A2.2.

Esta unidade recebe as ligações analógicas de 6 analisadores automáticos, do sensor de pressão e de, no máximo, 15 termopares; tem 2 canais analógicos de saída e ainda 8+16 canais digitais destinados a fazer a selecção e controlo dos circuitos pneumáticos.

Embora inicialmente esta unidade suportasse ainda a placa FOAM192, verificou-se que o transformador que a incorpora era responsável por um inaceitável ruído na leitura da temperatura, pelo que se optou por a apartar numa unidade acessória.

A Figura 2.35 esquematiza e articula as várias placas.

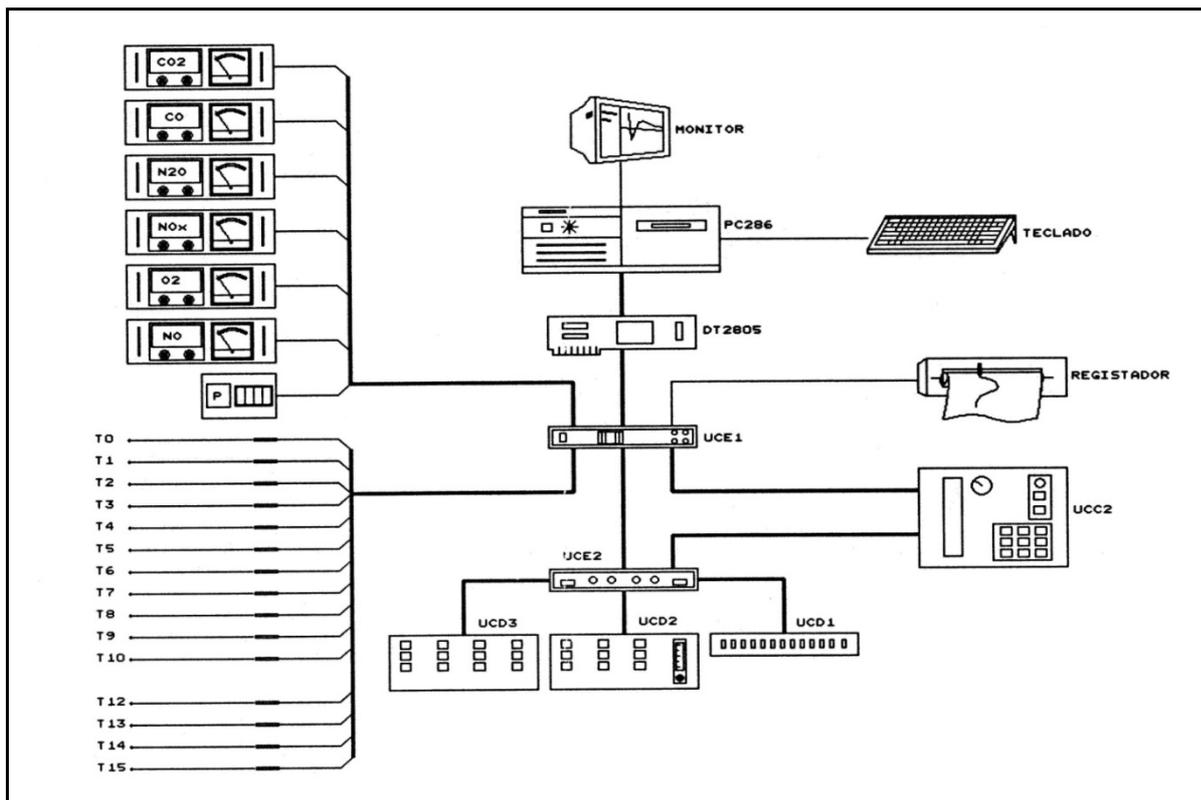


Figura 2.34 – Sistema de aquisição e controlo automáticos do sistema reaccional piloto

### 2.4.3 - Unidade de Comando Electrónico 2 (UCE2)

A UCE2 suportava interiormente um conjunto de três placas electrónicas PCLD786, a placa FOAM493 e um conjunto de relés electromecânicos 220VAC. A descrição detalhada das funções de cada placa e respectiva configuração vem apresentada no Anexo A2.2.

A função desta unidade é a transformação dos sinais digitais (bits) recebidos da UCE1 em sinais apropriados ao controlo de potência. Um bit apenas possui dois estados (ex. está a um ou está a zero, possui diferença de potencial ou não possui) pelo que transporta informação mas não transporta potência. O controlo (de potência) de uma electroválvula alimentada com 220 VAC, que funciona em dois estados possíveis (ligada ou desligada), pode ser realizado a partir da informação transportada por um bit, mediante um conjunto de dispositivos electrónicos, e que afinal correspondem ao vulgar interruptor eléctrico 220 VAC. Um elemento fundamental destes dispositivos electrónicos é o relé optoelectrónico de estado sólido (SSR); o modelo usado nesta aplicação (OAC5A) envolve directamente a rede de energia eléctrica e permite intensidades máximas de corrente de 3A, 220 VAC.

Os sinais digitais 8+16 provenientes da UCE1 são transformados em verdadeiros interruptores 220 VAC: os primeiros 8 (são utilizados no controlo automático da UCD3, da UCD2 e da UCC1 ou UCC2; o grupo de 16 é utilizado exclusivamente no controlo da UCD1. Ao contrário da UCD1, em que o controlo 220 VAC é usado directamente para controlo de cargas (electroválvulas), nas restantes unidades o controlo 220 VAC é usado para actuar relés electromagnéticos (KUHNKE, UF2, 220 VAC) através dos quais é feito o controlo das cargas (electroválvulas, contactores e outros relés). Este controlo indirecto prende-se com a necessidade de o comando dessas unidades necessitar de interruptores inversores que operam electroválvulas simples de 2 vias. O conjunto de relés da UCE2 inclui ainda dois relés temporizados: um relé temporizado ao trabalho (ou à operação) (ELECTROMATIC, SA105, 220 VAC) e um relé temporizado ao repouso (ou à desoperação) (ELECTROMATIC, SB125, 220 VAC).

Em controlo automático, a UCD2 fornece a alimentação 220 VAC aos vários relés da UCE2, independentemente da unidade a que está ligado, permitindo ainda o controlo manual das várias unidades. A Figura 2.36 esquematiza e articula as várias ligações e placas.

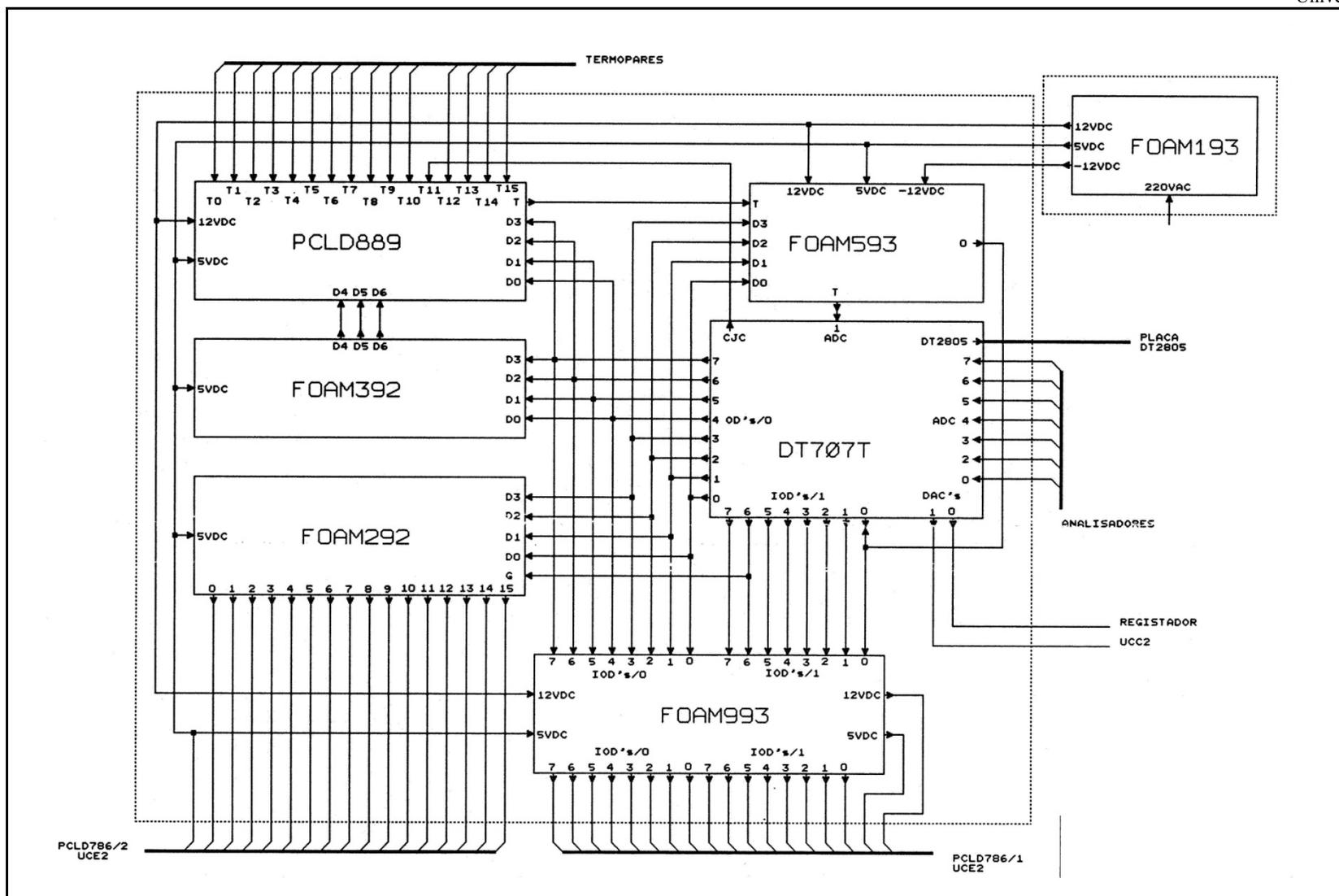


Figura 2.35 – Unidade de Comando Electrónico 1 (UCE1)

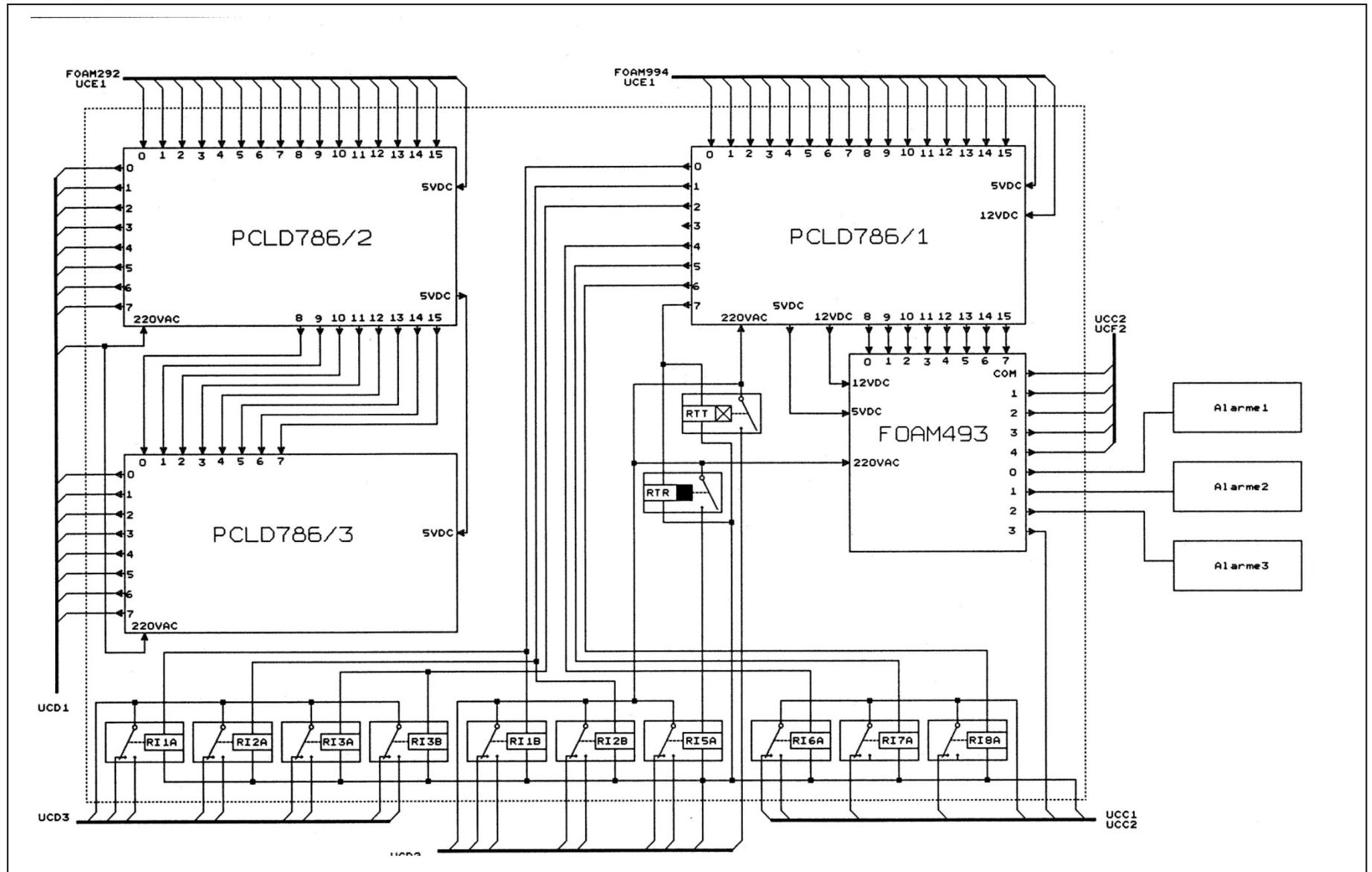


Figura 2.36 – Unidade de Comando Electrónico 2 UCE2

#### 2.4.4 - Programação das operações de amostragem e controlo automáticos

O controlo do sistema reaccional e do sistema de amostragem é realizado por um conjunto de programas de aplicação de acordo com as tarefas a realizar, desenvolvidos em QuickBASIC (V4.0 da MicroSoft). Algumas aplicações para placas de aquisição de dados podem ser desenvolvidas a alto nível, desde que a placa de aquisição seja reconhecida mediante a instalação de um programa residente: o "driver". Contudo linguagens de programação como o BASIC ou o C permitem aceder directamente ao controlo dos recursos de "hardware" (monitor, relógio interno, placa de aquisição e controlo, etc.) de uma forma extremamente simples e transparente. Os programas elaborados para a realização do controlo do equipamento e da aquisição automática de dados incluíram:

**INICIO.BAS** - programa de inicialização de um ensaio completo, em que se definem todas as variáveis relativas aos reagentes, equipamento, configuração do sistema de amostragem e variáveis ligadas ao controlo do processo; após conclusão da tarefa anterior o controlo do sistema é transferido para CONTRA.BAS;

**SELECT.BAS** - programa que estabelece o valor da variável de controlo principal (temperatura) com base num plano de trabalho (programa de temperaturas) previamente estabelecido, após o que transfere o controlo para o programa CONTRA.BAS;

**CONTRA.BAS** - programa que faz a gestão do sistema reaccional enquanto este se encontra em estado transiente (arranque, transição entre temperaturas), isto é faz a amostragem dos locais de monitorização e a apresentação gráfica ou alfanumérica dos resultados no monitor; quando verifica a presença de estado estacionário transfere o controlo para o programa AMOSTR.BAS;

**AMOSTR.BAS** - programa de monitorização, controlo da amostragem e de aquisição de dados em condições operatórias estacionárias; realizando as funções de aquisição de dados, armazenagem em disco duro, apresentação gráfica ou alfanumérica dos resultados no monitor, amostrando e apresentando simultaneamente os resultados dos pontos de monitorização; quando concluído o programa de amostragem transfere o controlo para o programa SELECT.BAS;

**FILTRA.BAS** - programa que retoma a informação armazenada pelos programas anteriores e selecciona apenas a informação relevante, isto é, de estado estacionário, produzindo ficheiros de dados com formatos adequados aos programas de cálculo das velocidades de reacção.

**CALIBR.BAS** - programa que realiza as tarefas unitárias ou funções tais como a leitura de temperatura e pressão em qualquer sonda, a amostragem gasosa das primeiras onze sondas, o cálculo de concentrações de gases, do caudal através de rotâmetros calibrados, da pressão atmosférica e da temperatura do circuito de junção fria; para realizar a calibração dos analisadores e rotâmetros e para operar os reactores.

**ESTIMU.BAS** - programa que realiza as tarefas de ensaio do sistema com estímulos do tipo degrau, com substâncias traçadoras.

Na concepção destes programas houve a preocupação de os estruturar por funções aos diversos níveis, eventualmente com algum sacrifício da rapidez, mas evidentes vantagens na transparência da codificação, na facilidade de edição de novos programas, na facilidade de realizar melhorias de funcionamento, realizar novas versões e na detecção e resolução de problemas.

As subrotinas de operação da placa de aquisição de dados foram adaptadas de um conjunto de subprogramas em BASIC fornecidos com a placa de aquisição (Data Translation, 1987). Foram preparadas um grande número de subrotinas correspondentes a outras tantas tarefas comuns aos vários programas tais como as de controlo da operação (selecção da sonda de amostragem, selecção do grupo de analisadores, controlo da leitura da temperatura e pressão, aquisição, monitorização, comando do controlador do forno, comando do alimentador de carvão), as rotinas de cálculo (temperatura, pressão, concentração de gás, caudal de gás e carvão), as rotinas de representação gráfica tendo em conta cada tipo de reactor, as rotinas de entrada de dados relativos às condições operatórias, rotinas de configuração, e ainda outras.

## 2.5 - Equipamento de condicionamento de gases e preparação de carvão

O conjunto dos materiais envolvidos nas reacções químicas inclui: os carvões, os leitos e os gases. Nesta secção faz-se referência aos modos de preparação e condicionamento destes materiais, bem como aos equipamentos usados na sua preparação e manipulação.

### 2.5.1 - Carvão

Carvão é a denominação comum a um conjunto de materiais sólidos compostos fundamentalmente de carbono, mas diferindo significativamente entre si em termos das propriedades físico-químicas e da textura. Neste estudo foram utilizados carvões de diferentes proveniências (ver Tabela 2.4); com estes tipos de carvões pretendia-se vir a esclarecer o papel desempenhado pelas diferentes características na velocidade de reacção química. Os procedimentos de preparação do carvão foram condicionados pelos objectivos dos estudos: os estudos de detalhe foram realizados com coque nos reactores laboratoriais RLFZ e RLFX e os estudos complementares realizados com RPFZ. O coque é o derivado desvolatilizado do carvão, obtido por aquecimento a alta temperatura em azoto.

Tabela 2.4 – Características comerciais dos carvões usados

Ref.	Composição	Dimensões	Fornecedor	Obs.
P0	Antracite	5-7 cm	Empresa Carbonífera do Douro	(a)
P3	Antracite	5-7 cm	Empresa Carbonífera do Douro	(a)
M2	Carvão vegetal	3-10 cm	mercado local	(b)
A1	Carvão activado	2-3 mm	Merck (Ref.2518)	
G5	Grafite ultra-pura	φ6.5x100 mm	Carlo Erba (Ref.553352)	

(a) Oferecida por gentileza da Administração da Empresa Carbonífera do Douro

(b) Peças escolhidas aparentando ser de *Quercus* sp.

Os coques usados nos reactores RLFZ e RLFX foram preparados a partir de quatro carvões diferentes: antracite (P0), carvão activado (A1), grafite (G5) e carvão vegetal (M2). Estes carvões receberam diversas operações antes de serem ensaiados.

A primeira operação que o carvão recebeu foi a redução de tamanho levada a efeito num almofariz, no caso do carvão activado e da grafite, ou num moinho de martelos (RETSCH, SK1) com crivo de 5mm antecedida de fragmentação manual com martelo, para os outros materiais. A separação das várias classes granulométricas foi levada a efeito num vibrador (RETSCH) dotado de peneiros encaixados (RETSCH, φ200x50 mm, em aço inox, e malha quadrada compreendendo os seguintes valores: 4.00, 2.80, 2.00, 1.40, 1.00, 0.710, 0.500, 0.355, 0.250, 0.180 e 0.125 mm), durante 15 minutos seguidos de um procedimento manual de remoção de poeiras finas aderentes com ar comprimido e crivagem adicional. As várias granulometrias foram armazenadas em sacos de plástico fechados.

A preparação dos carvões só ficou efectivamente completa com a operação de remoção de humidade e voláteis sofrida por cada uma das fracções, num reactor tubular de quartzo (φ10 mm), sob azoto, instalado num forno eléctrico tubular, dotado com um controlador programável (EUROTHERM, mod.818P) e respectiva unidade de regulação de potência (EUROTHERM). Esta operação foi realizada com pequenas quantidades de carvão (cerca de 20 g) seguindo um programa com as seguintes características: aquecimento a 280 °C a 5°C.min<sup>-1</sup>, permanência durante 15 minutos, seguido de aquecimento a 400 °C a 5 °C.min<sup>-1</sup>, aquecimento imediato a 650 °C, permanência de 15 minutos, e finalmente aquecimento imediato a 950 °C com permanência de 15 minutos. O arrefecimento foi igualmente realizado em azoto e o coque armazenado em contentores plásticos herméticos até ao momento da sua utilização. O material preparado de acordo com o procedimento descrito será denominado de coque ("char" em literatura inglesa).

Nos primeiros trabalhos com antracite, o carvão era lançado no leito RLFZ a uma temperatura de cerca de 930 °C, sem qualquer procedimento preliminar; nestas condições a libertação de voláteis ocorria muito rapidamente não prosseguindo para além de 10 minutos. Com uma taxa de aquecimento tão rápida (típica do lançamento de partículas num leito fluidizado) há condições para acontecer fragilização das

partículas, e até fragmentação, devido à libertação de vapor de água e eventualmente voláteis, capazes de ocasionar o arraste das partículas mais finas. A observação de uma carga de partículas de antracite de dimensões entre 2 a 2.8 mm, e após um ensaio de redução de NO, revelou a existência de fragmentação sob a forma de lascas. Os problemas de arraste com os voláteis eram particularmente mais graves com o carvão de madeira, mais leve e manufacturado a cerca de 500 °C. As observações posteriores durante a desvolatilização preliminar demonstraram inequivocamente a importância da humidade nos fenómenos de fragmentação das partículas sujeitas a lançamento directo num leito a alta temperatura, e justificaram a inclusão do procedimento preliminar de desvolatilização no processo de preparação das partículas de coque.

O carvão usado no reactor piloto RPFZ foi a antracite das minas portuguesas do Pejão (ref.P3), e, em ensaios preliminares, foi usada hulha (ref.H1). A primeira operação que o carvão recebeu foi a redução de tamanho manual com martelo sobre uma base de aço, seguida de trituração com moinho de martelos (RETSCH, SK1) dotado de um crivo com orifícios mistos de 6 e 10 mm. A separação das várias classes granulométricas foi levada a efeito manualmente usando uma série de peneiros com malha compreendida entre 0.25 e 4 mm e com as especificações já referidas, seguido de um procedimento manual de remoção de poeiras finas aderentes com ar comprimido. As várias granulometrias foram armazenadas em sacos de plástico fechados. Antes de serem utilizadas, as amostras de carvão foram secas ao ar a cerca de 150 °C para remoção da humidade.

### 2.5.2 - Leitos (origem e modo de preparação)

O leito é o suporte sólido ("diluyente") das partículas reactivas de coque. Cada reactor tem um leito específico e apropriado às condições de escoamento a criar.

Os leitos de RLFZ/RLFX foram preparados por trituração de um bloco de quartzo hialino fazendo uso da mesma técnica de trituração e separação usada com a antracite. O material de partida destes leitos foram fragmentos de quartzo natural seleccionados e britados gentilmente oferecidos pela Sociedade Mineira Carolinos Lda. de Mangualde. Posteriormente cada uma das granulometrias foi separada da limalha de ferro originada por desgaste do moinho com um magneto, seguida de tratamento com água-régia (1 parte de ácido nítrico concentrado e 3 partes de ácido clorídrico concentrado) a quente com decantação, lavagem e filtração com água corrente e depois destilada; após secagem foi guardada em frascos plásticos. Algumas granulometrias mais grosseiras foram novamente trituradas e processadas como anteriormente.

O reactor fluidizado RLFZ era composto de uma única granulometria (dimensões compreendidas entre 125 e 180 µm). O leito fixo RLFX era composto de três tipos de enchimento: anéis cerâmicos (φ5xφ3x5mm), fibra cerâmica e quartzo (granulometria de dimensões compreendidas entre 710 e 1000 µm). A fibra cerâmica era destinada a separar o enchimento de anéis cerâmicos do enchimento de quartzo. O procedimento na preparação do leito fixo incluía a disposição dos vários tipos de enchimento de acordo com o esquema da Figura 2.3. O leito de quartzo era disposto em 3 camadas: a inferior estava localizada ao nível do termopar; a intermédia continha as partículas reactivas; a superior isolava o leito reactivo dos outros materiais constituintes do enchimento.

O leito do reactor piloto RPFZ foi preparado a partir de areia eólica da praia da Barra, Aveiro, por simples crivagem antecedida de lavagem com água doce e secagem ao ar. O leito não sofreu qualquer tratamento químico para eliminação dos restos calcários.

### 2.5.3 - Gases

Este trabalho necessitou de um número considerável de tipos diferentes de gases que incluíam os gases usados na reacção química, os gases usados na calibração dos analisadores automáticos e os gases usados para purgar os analisadores. A Tabela 2.5 refere as características dos gases usados.

Com excepção da maioria dos gases de calibração, normalmente apresentados em garrafas relativamente pequenas em duralumínio (tipo B20) de 2 m<sup>3</sup>, os outros gases apresentavam-se em garrafas grandes em aço (tipo B50) de 10 m<sup>3</sup>. Todas as garrafas estavam colocadas junto aos equipamentos que os controlavam e consumiam. O único gás de rede utilizado era o ar comprimido.

Tabela 2.5 – Características comerciais dos gases usados

Ref.	Composição	Aplicação	Fornecedor	Obs.
Z1	N <sub>2</sub> (R)	purga	ARLIQUIDO	(c)
Z2	Air (F,S)	purga	DAOUA	(a)(c)
C1	2000 ppm CO <sub>2</sub>	calibração	ARLIQUIDO	(b)(c)
C2	2000 ppm CO	calibração	ARLIQUIDO	(b)(d)
C3	400 ppm N <sub>2</sub> O	calibração	ARLIQUIDO	(b)(d)
C4	5160 ppm NO	calibração	BOC	(b)(c)
C5	7500 ppm O <sub>2</sub>	calibração	ARLIQUIDO	(b)(d)
C6	2000 ppm NO	calibração	BOC	(b)(c)
G1	NO 99 %	reação	ARLIQUIDO	(c)
G2	CO 99 %	reação	ARLIQUIDO	(c)
G3	O <sub>2</sub> C	reação	ARLIQUIDO	(c)
G4	Ar 99.996 %	arraste	ARLIQUIDO	(c)
G5	N <sub>2</sub> Industrial	emergência	ARLIQUIDO	(c)
G6	Propano	aquecimento	ESSO	(c)

(a) Retirado da rede de ar comprimido, regulado, filtrado mecanicamente (partículas, óleos e água) e filtrado quimicamente em leitos fixos de adsorção (carvão activado/orgânicos, cal sodada/CO<sub>2</sub> e sílica gel/humidade).

(b) Preparado em argon N46 quanto baste (qbp)

(c) Garrafa de aço

(d) Garrafa de duralumínio

A colocação do gás comprimido a pressões utilizáveis era conseguida através de redutores de pressão aplicados nas garrafas. Os redutores normalmente utilizados eram redutores de pressão em latão de superfície cromada (ARLIQUIDE, HBS 300) de duplo corpo. Com a garrafa de NO foi usado um redutor em aço inox de corpo simples (ARLIQUIDE, BSI 40). Com a garrafa de NO calibrado foi usado também um redutor de pressão em aço inox (BOC 50S). A garrafa de gás propano usa um redutor de latão apropriado (KOSANGAS COMPACT 181). A pressão do gás comprimido de rede era reduzida e o gás filtrado em redutores de pressão com filtro de bronze quer para o gás de purga dos analisadores (ATLAS COPCO, mini F/R 08A) quer para o ar de fluidização e pré-aquecimento de RPFZ (FESTO, mod.). A localização destes vários componentes nos circuitos pneumáticos pode ser revista na Figura 2.18, na Figura 2.19 e na Figura 2.20.

## 2.6 - Sistema de exaustão e segurança

Os trabalhos de operação dos diversos equipamentos acarretavam problemas de segurança resultantes da manipulação de gases tóxicos, gases combustíveis, poeiras, elevadas temperaturas e até ruído. Para o efeito foram tomadas medidas cautelares que passaram por:

- o cuidado posto na concepção dos circuitos pneumáticos e no estabelecimento claro dos pontos de exaustão de gases para gases tóxicos (RLFZ/RLFX);
- a instalação de equipamento de exaustão desses gases (RLFZ/RLFX);
- a instalação de um circuito de emergência com azoto no caso de misturas combustíveis (RPFZ);
- a instalação de um circuito de arrefecimento de água isento de fontes de colmatação de sondas, susceptíveis de criação de vapor e roturas nas tubagens (RPFZ);
- a aquisição de equipamento de monitorização da qualidade do ar ambiente e equipamentos de protecção pessoal;
- e, obviamente, o protocolo de operação do sistema, nomeadamente no cuidado posto na utilização das garrafas.

A presença de NO, O<sub>3</sub> e especialmente de CO nas misturas reactivas, durante a operação dos reactores laboratoriais RLFZ/RLFX, impunham a tomada de medidas de prevenção e protecção contra acidentes. Para o efeito foi construído um funil tronco-piramidal em aço inox com janelas em vidro temperado, dotado de mobilidade vertical, instalado sobre o forno, com ligação ao exaustor da hotte do laboratório através de um tubo de alumínio flexível. Este sistema permitia recolher os derrames

correspondentes ao excesso de caudal usado nos ensaios, o calor libertado pela operação do forno, e ainda as exaustões dos diversos analisadores (ver Figura 2.14). Um problema potencial da operação do reactor RLFZ resulta do facto de a sonda de amostragem estar mergulhada em profundidade e exposta à radiação a alta temperatura, e não ser impossível a ocorrência de falhas de água que dá origem ao sobreaquecimento da sonda, vaporização da água, rotura das tubagens, etc.

No caso do reactor RPFZ, um dos principais problemas de segurança advém do facto de se realizar o pré-aquecimento com gás combustível (propano) e ar, dentro do reactor. Para minimizar estes problemas, durante a fase de projecto, assegurou-se que dentro do reactor há uma chama sempre acesa (piloto). Um outro problema potencial da operação do reactor RPFZ prende-se com o facto de possuir um complexo sistema de arrefecimento composto por sondas de amostragem ou extracção de calor, num total de dezanove. Da experiência anterior, sabemos bem os problemas que advêm do facto de falhar a circulação de água. Esta falha na circulação da água pode apresentar duas origens: uma relacionada com a falta súbita de pressão na rede de distribuição de água potável, e outra relacionada com a acumulação de sujidade nos locais mais constrictos (sondas). Para a resolução do primeiro problema investiu-se na instalação de um circuito de recirculação de água de arrefecimento totalmente autónomo (portanto apenas dependente da presença de energia eléctrica da rede); e para resolução do segundo problema escolheram-se materiais que suportassem as condições de temperatura e pressão sem sofrer degradação significativa ao longo do tempo (aço inox, latão, Teflon, poliamida, termoplástico e borracha termoresistente).

A detecção de anomalias em RPFZ pelo operador ou por computador (pela monitorização de locais estratégicos) pode desencadear a operação SOS (EMERGÊNCIA, acessível em três locais diferentes, inclusivé pelo próprio computador) que faz inundar o interior do reactor com azoto.

Dentro das medidas de protecção individual foi ainda adquirido um detector de CO portátil para monitorizar a qualidade de ar ambiente do laboratório, estando ainda disponíveis no local protectores auriculares contra o ruído, filtros contra poeiras, máscaras de gás contra CO e extintores de incêndio do tipo HALON.

## Referências do Capítulo 2

Matos, M.A.A., (1988), Cinética da Redução do Oxido Nítrico pelo Coque em Leito Fluidizado, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Kunii and Levenspiel, O., (1969), Fluidization Engineering, John Wiley & Sons Inc., New York.

Kunii, D. and Levenspiel, O., (1991), Fluidization Engineering, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Stoneham, USA.

Pereira, F.J.M.A., (1975), Nitric Oxide Emissions from Fluidized Bed Combustion, PhD Thesis, University of Sheffield, England.

Licht, W., (1980), Air Pollution Control Engineering, Marcel Dekker Inc., New York.

Svarovsky, L., (1989), "Hot Gas Cleanup, Particle Collection", in Combustion en Lechos Fluidizados, Programa COMETT, CEE, Saragoça.

## Anexo A2.1 - Dimensionamento de um parafuso de Arquimedes

O dimensionamento de um parafuso de Arquimedes (ou parafuso sem-fim) para transporte de carvão consistiu no cálculo do diâmetro do parafuso, do passo, largura e altura do fio e na especificação da velocidade de rotação. O transporte de um caudal volumétrico  $Q$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) num tubo com enchimento é dado por

$$Q = A u \quad (\text{Eq.A2.1 1})$$

em que  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) é a área aberta da secção de transporte e  $u$  ( $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) a velocidade linear de transporte do material na secção desimpedida. Esta velocidade de transporte linear de uma partícula por um parafuso com passo  $L$  ( $\text{cm} \cdot \text{rot}^{-1}$ ) e velocidade de rotação  $n$  ( $\text{rot} \cdot \text{min}^{-1}$  ou rpm) é dado por

$$u = L n \quad (\text{Eq.A2.1 2})$$

A área da secção desimpedida do parafuso pode ser calculada a partir do volume de vazios de cada passo  $V_z$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{rot}^{-1}$ )

$$A = \frac{V_z}{L} \quad (\text{Eq.A2.1 3})$$

De acordo com a Fig.A2.1, o volume de vazios equivale ao volume ocupado pelo filete do parafuso. Para um filete de forma rectangular por exemplo (ver Fig.A2.1.1), o volume de vazios pode ser calculado por

$$V_z = \frac{\pi l}{4} (D_o^2 - d_o^2) \quad (\text{Eq.A2.1 4})$$

em que  $D_o$  é o diâmetro (cm) do parafuso e  $d_o$  é o diâmetro (cm) do filete e  $l$  (cm) a largura do filete (rectangular). Assim o caudal volumétrico  $Q$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) de um parafuso de Arquimedes a funcionar idealmente a plena secção é dado por

$$Q = L n \frac{\pi D_o^2}{4} \left[ 1 - \left( \frac{d_o}{D_o} \right)^2 \right] \left( \frac{l}{L} \right) \quad (\text{Eq.A2.1 5})$$

Para transportar um caudal volumétrico de  $20 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , e por simulação com o programa de cálculo SEMFIM, concluiu-se que um parafuso com 22 mm de diâmetro,  $d_o/D_o$  igual a 0.5 (para poder transportar partículas até cerca de 5 mm de diâmetro), um passo de 20 mm (já bastante difícil de maquinaria mecânica),  $l/L$  igual 0.4, deveria operar com cerca de 10 rotações por minuto. A capacidade de transporte deste parafuso poderia ainda ser aumentada reduzindo a espessura do fio ou o diâmetro do fio, ou aumentando a velocidade de rotação. A relação entre a capacidade real de transporte e a capacidade teórica calculada de acordo com a metodologia atrás apresentada para partículas de carvão é certamente inferior à unidade pois estas não preenchem a secção plena.

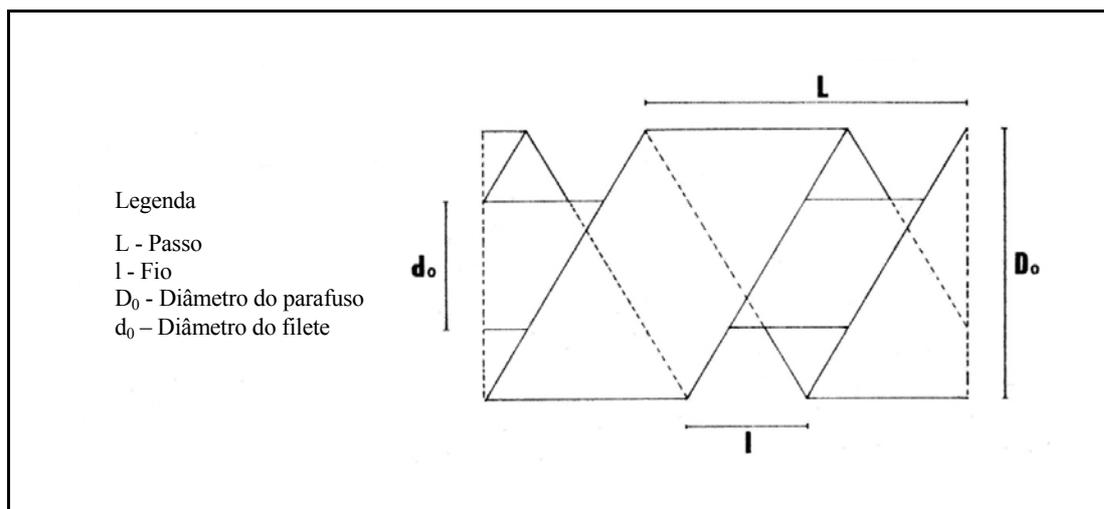


Figura A2.1.1 – Esquema de elemento de parafuso sem-fim

## Anexo A2.2 - Placas de circuito impresso

### A2.2.1 - Introdução

A realização deste trabalho assentou sobre uma infra-estrutura de circuitos electrónicos (placas de circuito impresso) adquiridos ou projectados especificamente, tendo em vista as finalidades de aquisição de dados e controlo. Nesta secção faz-se a apresentação das respectivas funções, potencialidades e configurações utilizadas, acompanhada dos respectivos desenhos esquemáticos. As placas de circuito impresso (hardware) utilizadas neste trabalho são as seguintes:

- DT2805 - placa de aquisição automática de dados e controlo;
- DT707T - placa de terminais;
- PCLD889 - placa de multiplexagem de 16 canais analógicos;
- PCLD786 - placa de relés;
- FOAM192 - fonte de alimentação 5VDC, 12VDC e -12VDC;
- FOAM292 - placa de desmultiplexagem;
- FOAM392 - placa de controlo do ganho da placa PCLD889.
- FOAM493 - placa de contactos programáveis e alarmes;
- FOAM593 - placa de filtragem analógica e inversão de sinal;
- FOAM994 - placa de filtragem digital;

### A2.2.2 - Placa DT2805

**Função** - A placa DT2805 é o circuito que serve de interface entre o microcomputador e todas as restantes placas. Depois de programada, esta placa realiza e coordena as várias tarefas: leitura de valores analógicos (composição dos gases, pressão e temperatura), envio de sinais analógicos (para o alimentador de carvão), envio de sinais digitais (selecção de termopares, sondas e analisadores de serviço, operação de sistemas diversos).

**Circuito** - A placa DT2805 é uma placa de aquisição e controlo automático de dados, compatível com qualquer IBM PC/XT ou AT, por instalação simples num dos seus slots de expansão do bus, utilizando apenas dois endereços. É uma placa programável em diversas linguagens, mas preferiu-se a utilização do BASIC (QuickBASIC da MicroSoft) para realizar a programação da aquisição de dados e controlo. É uma placa com velocidade de aquisição de 6 kHz (com possibilidade de atingir 13.7 kHz com ganhos de 1, 10 ou 100), o que excede as actuais necessidades de aquisição e controlo. É uma placa com resolução A/D e D/A de 12 bits (erro de  $\pm 1/4096$ ) que a torna perfeitamente capaz para as funções de medida, que poderão

apresentar erros máximos desejáveis de cerca de 1 a 2% em algumas variáveis. É uma placa preparada para receber 8 canais analógicos na forma diferencial. Possui um relógio interno (clock) programável que pode ser usado no controle da aquisição; pode no entanto usar impulsos de clock gerados externamente. O arranque da aquisição pode ser efectuado por meio de "trigger" interno ou externo. A descrição detalhada das funções, programação e "layout" do circuito vem no manual da placa (Data Translation, 1987).

Esta placa foi configurada (com jumpers) no que respeita a algumas características:

- Entradas analógicas unipolares (vs. bipolares);
- Endereço de base 2EC (vs. outros);
- Saídas analógicas 0 a +10VDC (vs. outras).

As características de interface mais relevantes para esta placa incluem:

- 8 canais analógicos diferenciais de entrada, unipolares, com ganho programável (1, 10, 100, 500);
- 2 canais analógicos de saída;
- 16 canais I/O digitais bidireccionais, divididos em duas portas (portas 0 e 1).

### A2.2.3 - Placa DT707T

Função - A placa DT2805, instalada dentro da caixa do computador, não é propriamente adequada à ligação física da instrumentação, apresentando-se ligada através de uma extensão apropriada à placa DT707T, que suporta exactamente esta função, oferecendo o suporte para a ligação física de:

- 8 canais analógicos de entrada;
- 2 canais analógicos de saída;
- 16 canais I/O digitais divididos em duas portas,
- 1 canal para trigger externo;
- 1 canal para clock externo.

Esta placa é adequada à ligação directa de termopares, possuindo um circuito de compensação de junção fria ( $0.5 \text{ mV} \cdot \text{C}^{-1}$ ).

Circuito - A placa DT707T é uma placa de interface dotada de parafusos com os quais se faz o contacto eléctrico da instrumentação e do controlo com a placa de aquisição de dados e controlo propriamente dita (DT2805). O circuito de junção fria (CJC) foi usado para fornecer o sinal de entrada ao canal 11 da placa PCLD889. A descrição detalhada das funções e do modo de utilização do circuito vêm detalhadas no manual da placa DT2805 (Data Translation, 1987).

### A2.2.4 - Placa de multiplexagem PCLD889

Função - Esta placa destina-se a seleccionar um de entre 16 canais analógicos de entrada (multiplexador 16 em 1) e a fazer sair a sua informação analógica para a placa DT707T (canal ADC1). No caso vertente esta placa foi usada para receber os sinais analógicos de 16 termopares de NiAl-CrNi (termopares do tipo K). A selecção do termopar é feita de acordo com um byte de 4 bits (bits 4,5,6 e 7 da porta 0 da placa DT707T).

Circuito - A placa de circuito instalada (ADVANTECH, ref.PCLD-889) vem dotada de um circuito de amplificação do sinal de entrada de até 8 ganhos diferentes (0.5,1,2,10,20,100,200,1000); no caso de termopares tipo K interessa apenas os dois últimos ganhos para altas e baixas temperaturas respectivamente.

A selecção de um determinado termopar (ou canal analógico de entrada) é feito de acordo com o byte presente à entrada desta placa (bits 0,1,2 e 3). A placa oferece a possibilidade da selecção de ganho quer por "hardware" quer por "software"; no primeiro caso o ganho é fixo e aplica-se por igual a todos os canais; no segundo caso o ganho é ajustável ao canal a medir de acordo com um byte de 3 bits (bits 4,5 e 6). Esta placa vem ainda dotada de um circuito de junção fria (CJC), que não foi utilizado por razões operacionais. Esta placa permite ainda a ligação em cascata de até 10 placas idênticas e aceder a 160 canais analógicos diferentes. A descrição detalhada das funções e sua programação vêm no manual desta placa (Advantech, 1990).

A ligação de cada termopar é feita através de cabo de compensação; a ligação de termopares à placa foi feita de tal modo que não se verifique conexões eléctricas entre materiais diferentes para além daquelas que constituem os termopares propriamente ditos. Naturalmente que na ligação de cada termopar à placa, e para evitar a situação referida anteriormente, colocou-se um curto termopar, que designaremos de referência, em oposição e de acordo com a Figura A2.2.1; este conjunto de termopares de referência está colocado dentro da UCE1 e portanto à mesma temperatura do circuito de junção fria. É curioso notar que mesmo na literatura de fabricantes de termopares (Omega, 1978) são omissos os esquemas claros dos circuitos de medida; o esquema adoptado provou que esta é uma forma correcta de realizar medições de temperatura com termopares.

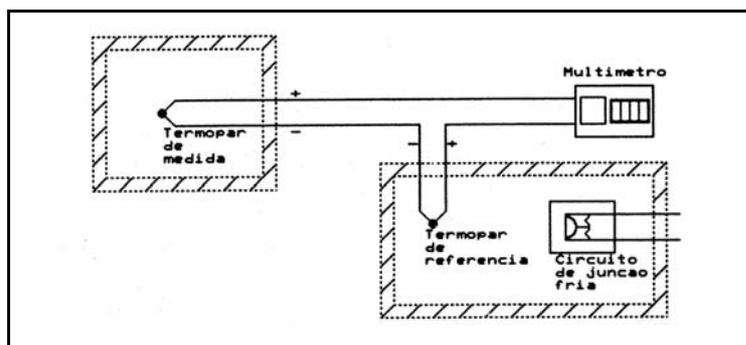


Figura 2.2.1 – Esquema de ligação de termopares

### A2.2.5 - Placa de controlo de ganho (FOAM392)

**Função** - Esta placa destina-se a preparar um byte de 3 bits destinados a fazer o controlo de ganho para cada um dos 16 canais analógicos de entrada da placa PCLD889 (bits 4,5 e 6). A medida de temperatura com termopares utilizando um único ganho (fixo por hardware) apresentou problemas de precisão (devidos à relação desfavorável sinal/ruído) para as temperaturas próximas da ambiente; o ganho adequado para a utilização de termopares tipo K a alta temperatura é de 200 e o ganho mais adequado para temperaturas baixas é de 1000. O controlo do ganho usando os outros bits das portas I/O da placa DT707T revelou-se inconveniente pelas restrições à programação e à operação do sistema que impunha. De facto existe uma correspondência unívoca entre o termopar e o ganho, e portanto entre o byte de 4 bits que selecciona o termopar e o byte de 3 bits que selecciona o ganho. A Tabela A2.1 foi preparada de acordo com o conhecimento prévio da zona de leitura da temperatura para a qual cada termopar vai operar.

Tabela A2.1 – Características do sistema de leitura de temperatura

Termopar Ref.	Byte de selecção	Ganho	Byte de ganho	Gama de temperatura
T0	0000	1000	111	Baixa
T1	0001	200	110	Alta
T2	0010	200	110	Alta
T3	0011	200	110	Alta
T4	0100	200	110	Alta
T5	0101	200	110	Alta
T6	0110	200	110	Alta
T7	0111	200	110	Alta
T8	1000	200	110	Alta
T9	1001	200	110	Alta
T10	1010	200	110	Alta
CJC	1011	200	110	Alta
T12	1100	1000	111	Baixa
T13	1101	1000	111	Baixa
T14	1110	1000	111	Baixa
T15	1111	1000	111	Baixa

**Circuito** - O circuito FOAM392, construído especificamente para este sistema, implementa a lógica binária da tabela referida. Assim recebe um byte de 4 bits (bits 0,1,2 e 3), que são comuns à placa PCLD889, e tem como output um byte de 3 bits (bits 4,5 e 6) a enviar à mesma placa. Para o efeito utiliza "gates" do tipo NAND e NOR, alimentados por 5VDC. O esquema do circuito FOAM392 vem na Figura A2.2.2.

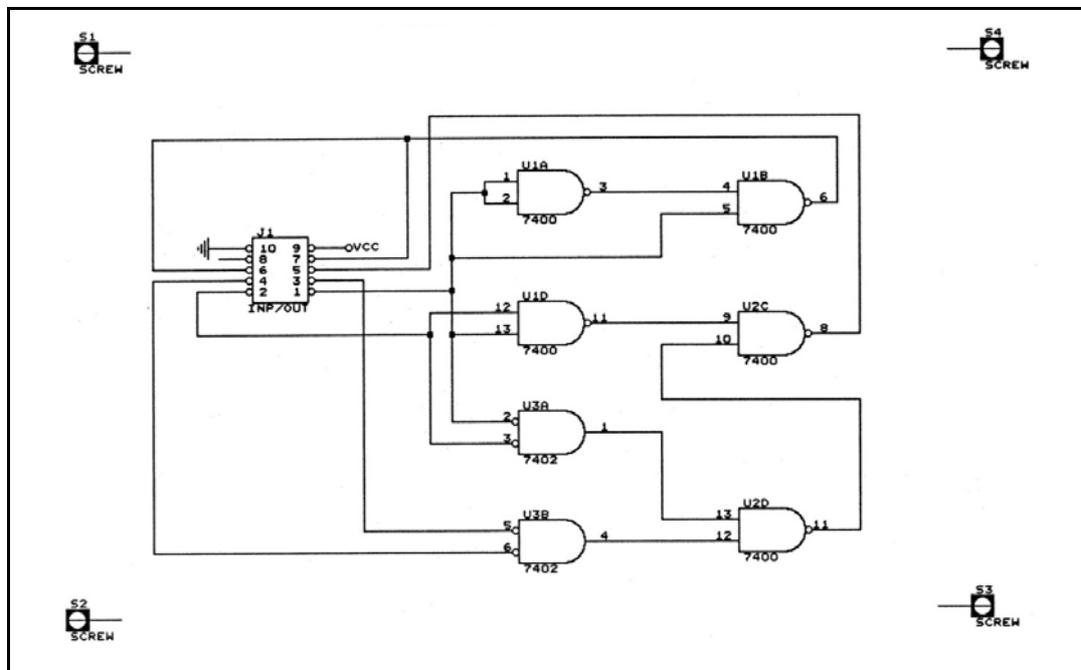


Figura 2.2.2 – Placa de controlo de ganho FOAM392

### A2.2.6 - Placa de relés (PCLD786)

**Função** - A operação simultânea de um sistema de analisadores múltiplo coloca um volume de tarefas que só um sistema de controlo automático pode gerir eficazmente. Especificamente essas tarefas implicam o ligar/desligar um relé de comando da bomba de amostragem e o ligar/desligar de diversos grupos de electroválvulas que comandam o fluxo de gás para os analisadores.

**Circuito** - O controlo directo de pequenas potências a funcionar em 220 VAC é possível directamente por relés optoelectrónicos de estado sólido (SSR) accionados por "drivers" comandados pelos sinais TTL (bits) existentes nas portas I/O digitais da placa DT707T. Cada placa possui 8 relés e opera usando os bits 0 a 7 presentes como entrada. Esta placa permite a ligação de outra placa idêntica e operar sobre os bits 8 a 15. O sistema instalado é composto de 3 destas placas: uma destinada ao comando dos analisadores e duas destinadas ao comando da amostragem e monitorização. Cada placa possui ainda um conjunto de sinalizadores luminosos que indicam a cada momento quais os relés em serviço. Cada placa instalada denomina-se de SSR & Relay Driver Board (ADVANTECH, ref.PCLD786); os relés SSR (ref.OAC5A) operam com 220 VAC, suportando intensidades de corrente até 3A, perfeitamente adequadas ao comando de electroválvulas, contactores e relés. A descrição detalhada das funções e programação do circuito vem no respectivo manual (Advantech, 1991).

### A2.2.7 - Placa de desmultiplexagem (FOAM292)

**Função** - Esta placa destina-se ao controlo da chegada de informação (bits de controlo) às duas placas PCLD786 que accionam as 16 electroválvulas das sondas de amostragem e monitorização, permitindo a medida da pressão e a aspiração de amostra. A informação que utiliza inclui um byte de 4 bits (bits 0,1,2 e 3 da porta 0 da placa DT707T) que selecciona a sonda de amostragem e um bit adicional de controlo (bit 6 da porta 1) usado para controlar a bomba de amostragem. Esta placa permite a observação da pressão em

qualquer sonda quando a bomba de amostragem está parada; quando a bomba de amostragem está em funcionamento, a observação da pressão é possível simultaneamente em locais de monitorização.

**Circuito** - O circuito de desmultiplexagem, alimentado com 5VDC, tem como entrada 4 bits (bits 0,1,2 e 3) e 1 bit adicional (bit 15) e saída 16 bits. O sistema é composto de dois chips de desmultiplexagem de 4 bits em 16 a funcionar em paralelo, um "latch" ("flip-flop") de 4 entradas instalado antes de um dos desmultiplexadores com a "gate" ligada ao bit adicional. Há a necessidade de negar as 16 saídas pois os contactos a controlar são normalmente fechados. Esta placa é configurável no que respeita ao número de canais que são abrangidos pelo "latch" que pode oscilar entre os 8 e os 12. A configuração utilizada é de 11+5 (11 locais acessíveis à bomba de amostragem e 5 locais de monitorização). O esquema do circuito FOAM292 vem na Figura A2.2.3.

### A2.2.8 - Fonte de alimentação (FOAM192)

**Função** - A ligação das várias placas de controlo e aquisição à placa DT707T e as limitações desta como fonte de alimentação quer em termos das especificações de tensão e corrente, obrigaram à construção de uma fonte de alimentação regulada com as seguintes tensões de saída: 5 VDC, 12 VDC e -12 VDC. A presença do transformador foi causa de ruído de 50Hz sobre as vizinhanças, nomeadamente influenciando os termopares, pelo que foi necessário afastar convenientemente a fonte de alimentação.

**Circuito** - O circuito projectado era constituído por uma fonte de tensão regulável de 5 VDC, uma fonte de tensão de 12 VDC e uma fonte de tensão - 12VDC não-reguláveis. O circuito projectado era alimentado por um transformador 12-0-12 VAC de 2A, alimentado por 220 VAC. O esquema do circuito FOAM193 vem na Figura A2.2.4.

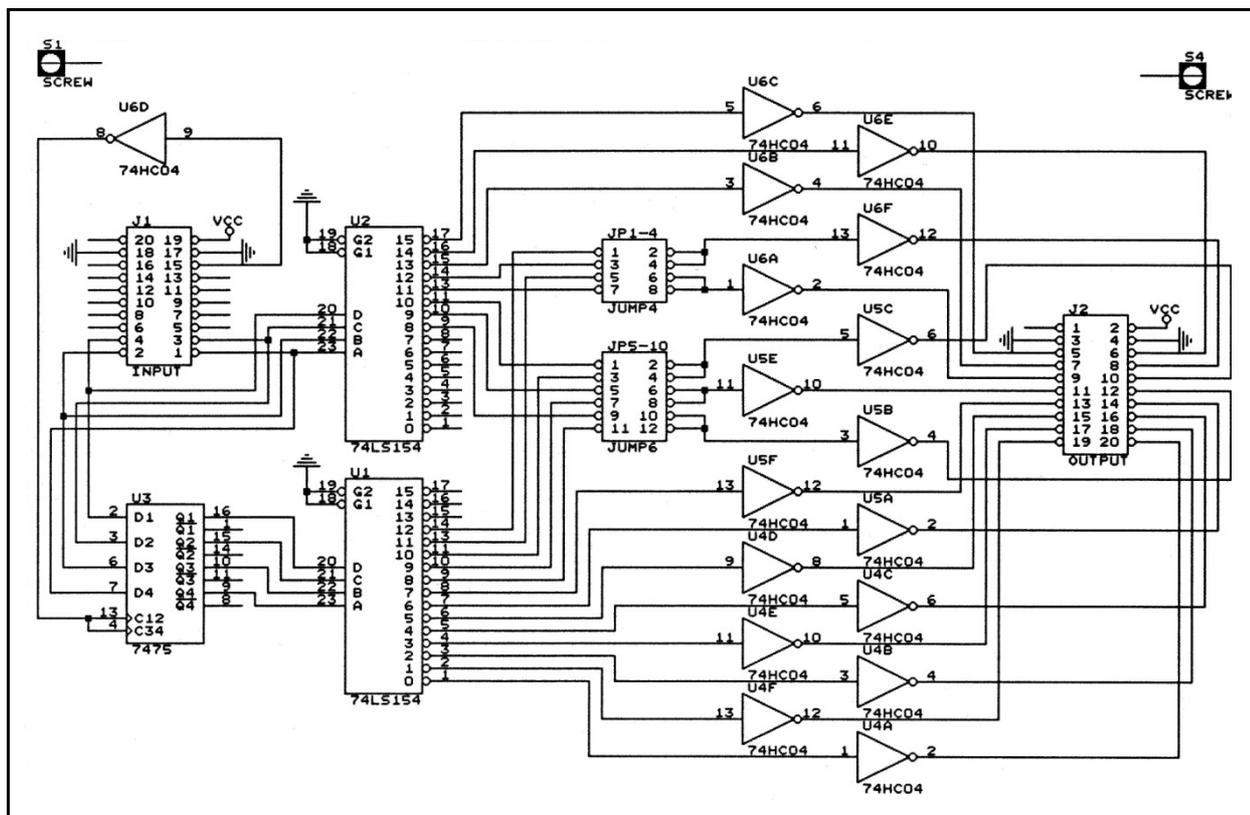


Figura 2.2.3 – Placa de desmultiplexagem FOAM292

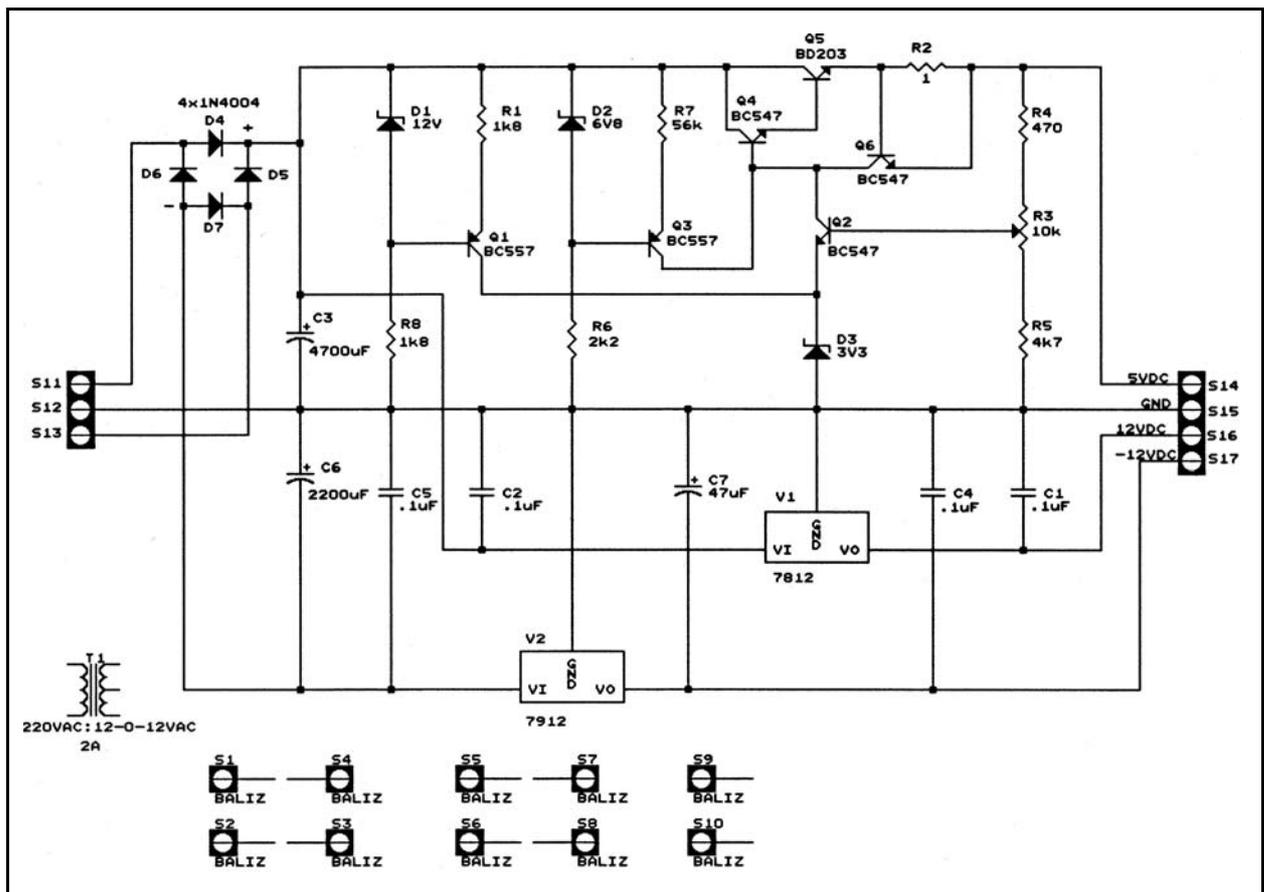


Figura 2.2.4 – Fonte de alimentação FOAM192

### A2.2.9 - Placa de filtragem analógica e inversão de sinal (FOAM593)

**Função** - A observação do sinal analógico de saída da placa PCLD889, de leitura de temperatura, mostrou a presença de ruído de alta frequência que causava incerteza intolerável no valor final de conversão. A eliminação deste ruído foi feita com um filtro passivo passa-baixo, isto é, que apenas deixa passar sinais de baixa frequência. Por outro lado a observação de temperaturas abaixo da temperatura de referência era impossibilitada pela placa DT2805 que estava configurada para leitura unipolar. A reconfiguração desta placa para bipolar (com a correspondente perda de definição para metade) foi evitada anexando ao circuito de filtragem um circuito que realizasse a inversão da polaridade. Naturalmente que se tornava necessário conhecer a situação de inversão da polaridade, pelo que se criou um circuito que gerava um sinal TTL (bit) para ser lido na porta 1 I/O (bit 0). Naturalmente seria inaceitável observar a resposta digital em qualquer instante pelas interferências que ela causaria sobre a operação do analisador de CO<sub>2</sub>; para obviar a este efeito adicionou-se um filtro digital que fazia com que se observasse a resposta digital do circuito quando fosse seleccionado o canal 11 do circuito de comando das sondas de amostragem/monitorização.

**Circuito** - O circuito instalado é um filtro passa-baixo passivo composto por um condensador (2 $\mu$ F) e uma resistência (1k), que tem por entrada o sinal a filtrar e por saída o sinal filtrado. A inversão de polaridade era detectada por um circuito comparador de tensão (LM311) que gerava um sinal de nível TTL, que comandava a inversão de polaridade efectuada por um relé mecânico inversor duplo. O filtro digital era composto por "gates" NAND e NOR que operavam outro relé inversor duplo. O esquema do circuito FOAM593 vem na Figura A2.2.5.

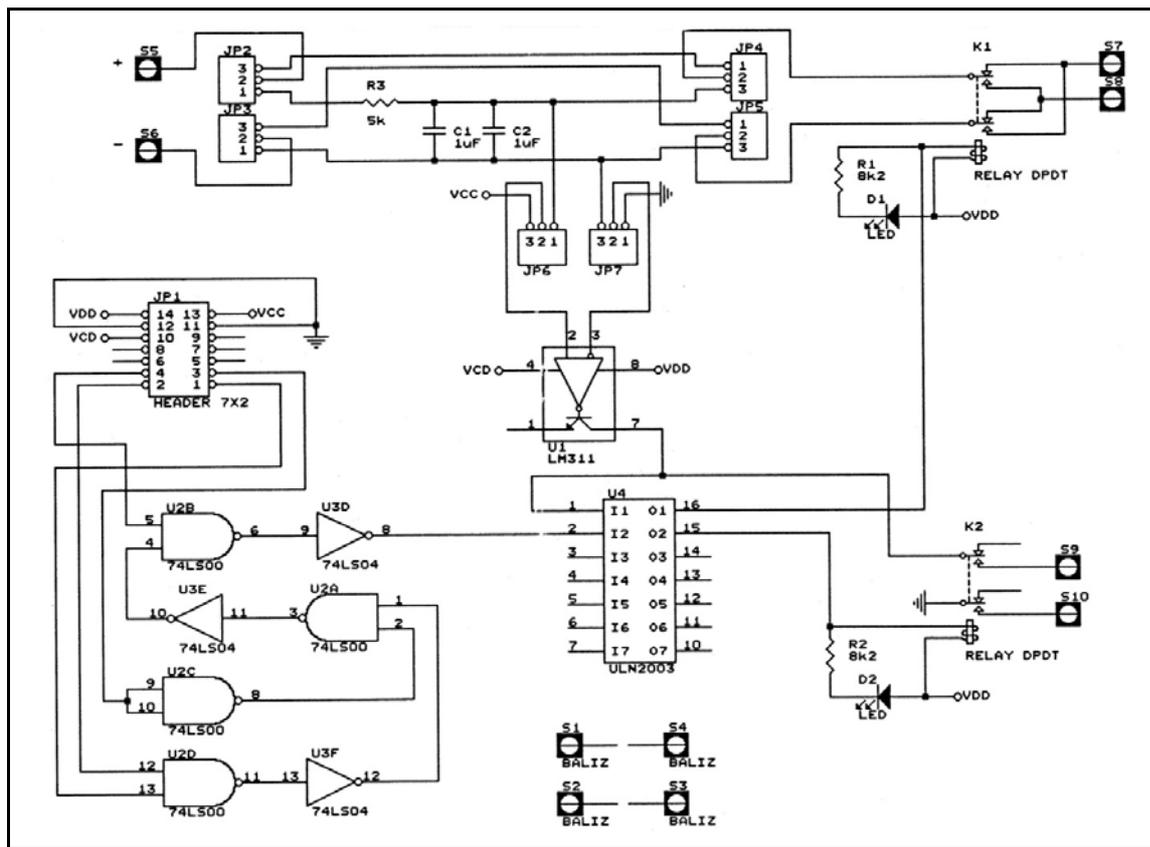


Figura 2.2.5 – Placa de filtragem analógica e inversão FOAM593

#### A2.2.10 - Placa de contactos programáveis e alarmes (FOAM493)

**Função** - A automatização da operação do sistema analisador era imprescindível, mas representava apenas uma parte do que seria necessário nomeadamente por não incluir a operação do sistema reaccional. A automatização da operação do sistema reaccional foi realizada usando o bit 7, porta 1, da placa DT707T, e usando o canal 11 do circuito de comando das sondas de amostragem. Usando um filtro digital idêntico ao referido na secção anterior é possível usar o byte de 4 bits responsável pela selecção de termopares para um conjunto de outras funções para além do controlo da leitura do CJC (canal 11). Efectivamente a cada bit fez-se corresponder um contacto programável produzindo-se assim até 16 combinações diferentes de contactos.

As primeiras 11 combinações permitiam a selecção remota de cada um dos 11 "SET VALUES" do programador/controlador do forno (SHIMANDEN, mod.SR25) usado com RLFZ/RLFX e instalado na UCF2. Mesmo na operação do reactor piloto RPFZ alguns destes contactos são úteis no controlo remoto do regulador electrónico de velocidade do alimentador de carvão.

As últimas 4 combinações correspondem à operação de outros tantos relés de estado sólido (SSR's) idênticos aos apresentados nas placas PCLD786, e destinaram-se à operação de dispositivos de alarme específicos (SOS's).

**Circuito** - Este circuito é equipado com dois filtros digitais: um para a presença do canal 11, de controlo da amostragem da pressão, e outro para a presença dos canais 12 a 15 de controlo da temperatura. O primeiro filtro permite a programação dos contactos (relés mecânicos inversores) e fixar essa informação de forma a manter o estado dos contactos. O segundo filtro destina-se a seleccionar a passagem de informação para a operação dos 4 SSR's que operaram outros tantos dispositivos de alarme, através de atrasos à operação daqueles relés visando evitar a sua acção intempestiva. O esquema do circuito FOAM493 vem na Figura.A2.2.6.

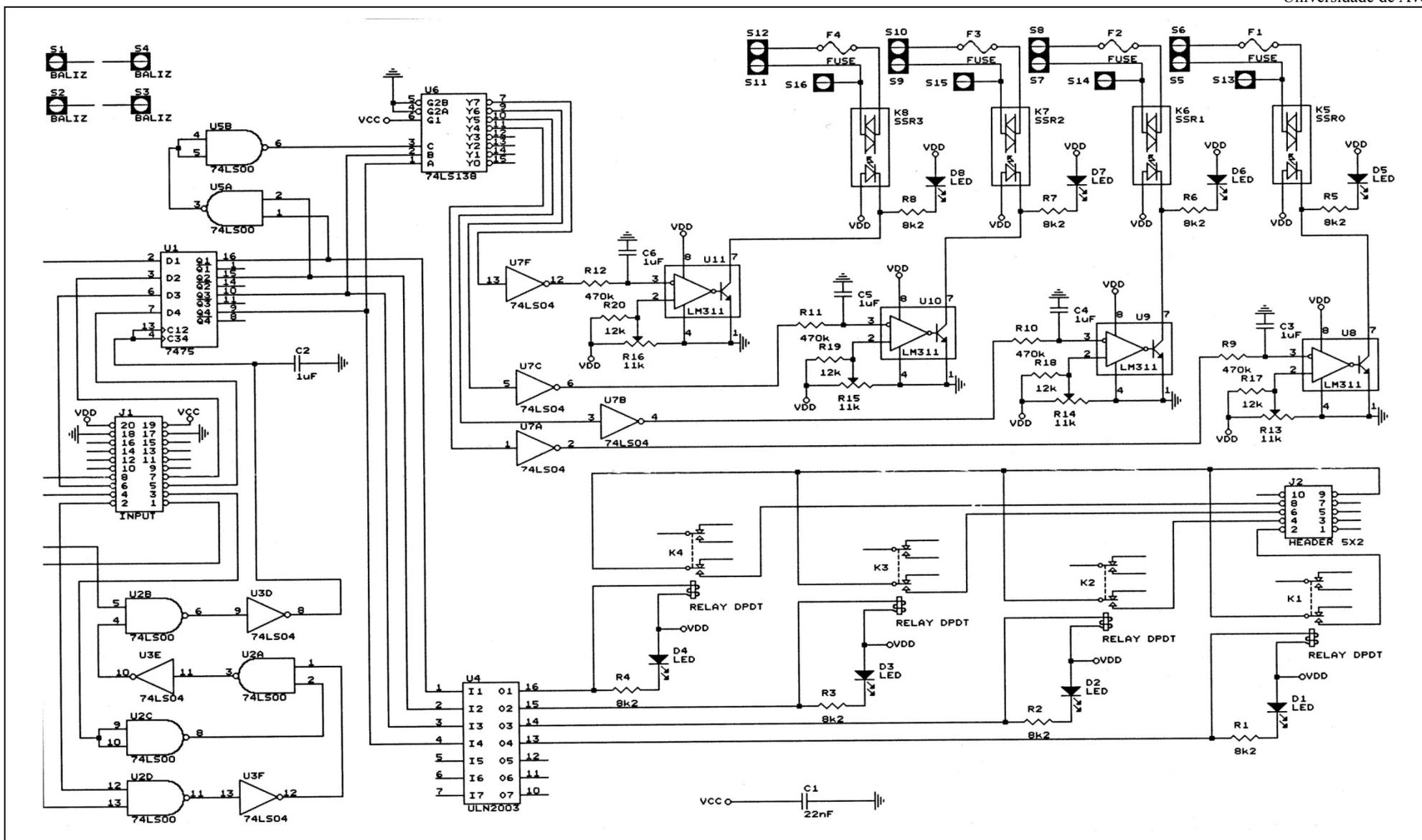


Figura 2.2.6 – Placa de contactos programáveis FOAM493

### A2.2.11 - Filtro digital (FOAM994)

**Função** - A operação da placa de filtragem analógica FOAM593, que como se sabe envia um bit para a porta 1, bit0, ocasiona transientes que embora possam não afectar a operação normal em amostragem do analisador de CO<sub>2</sub>, são desagradáveis e indesejáveis. Por outro lado a utilização do LSB da porta 1, para seleccionar quer os analisadores de serviço quer as condições operatórias do reactor - obrigam a separar estas acções adequadamente.

A solução do problema passou pela instalação de um filtro digital sobre o LSB da porta 1, controlado pelos bits 5 e 7 da porta 1 (placa DT707T).

**Circuito** - Este circuito é composto apenas por 2 "latches" aplicados aos primeiros 4 bits da porta 1 e com uma "gate" comandada pelo bit 5, porta 1, e a outra "gate" comandada pelo bit 7, porta 1 ; este circuito tem ainda a função de placa de continuidade para a porta 0, e bit 6 da porta 1. O esquema do circuito FOAM994 vem na Figura A2.2.7.

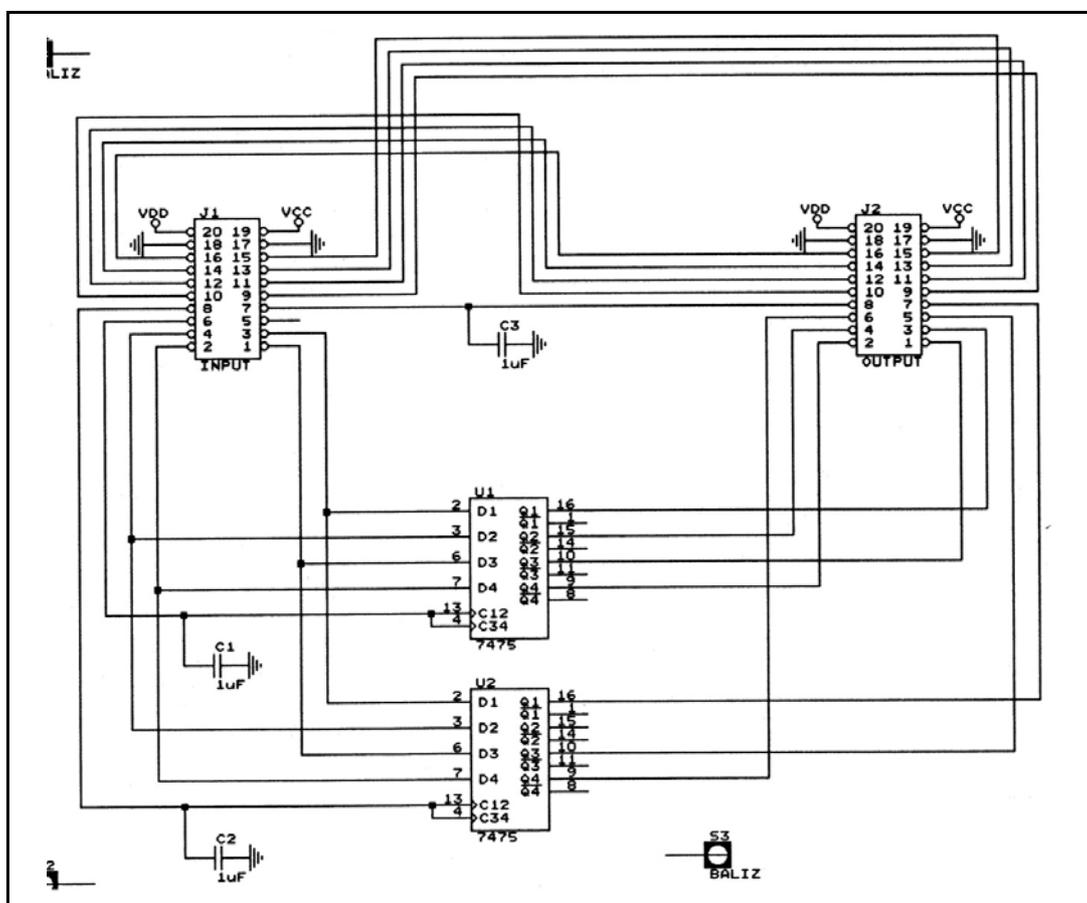


Figura 2.2.7 – Filtro digital FOAM994

## **Referências do Anexo A2.2**

Advantech, (1990), "PCLD-889 Programable Gain Amplifier/ Multiplexer Board - User Manual", Advantech Co. Ltd., Taiwan.

Advantech, (1991), "PCLD-786 AC/DC Power SSR and Relay Driver Board - User Manual", Advantech Co. Ltd., Taiwan.

Data Translation, (1987), "User Manual for DT2801 SERIES", Data Translation Inc., Marlboro, USA.

Omega, (1978), "Temperature Measurement Handbook 1978", Omega Engineering, Inc., Stamford, USA.

## Anexo A2.3 - Lista de símbolos

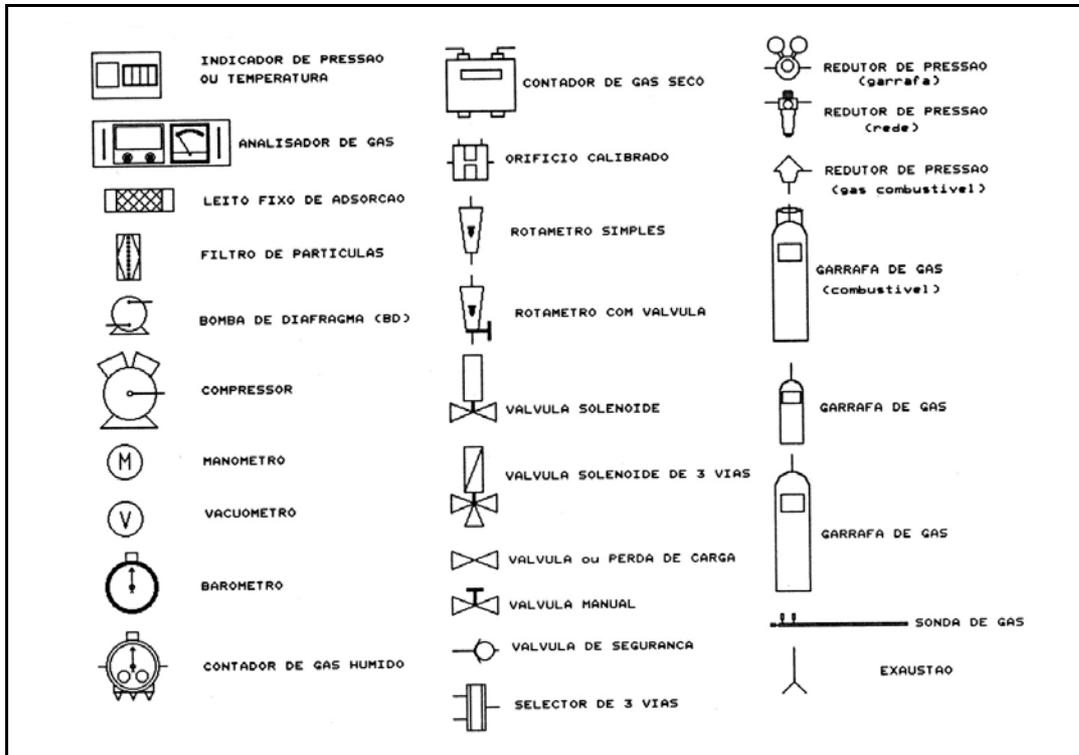


Figura A2.3.1 – Lista de símbolos dos elementos dos circuitos pneumáticos

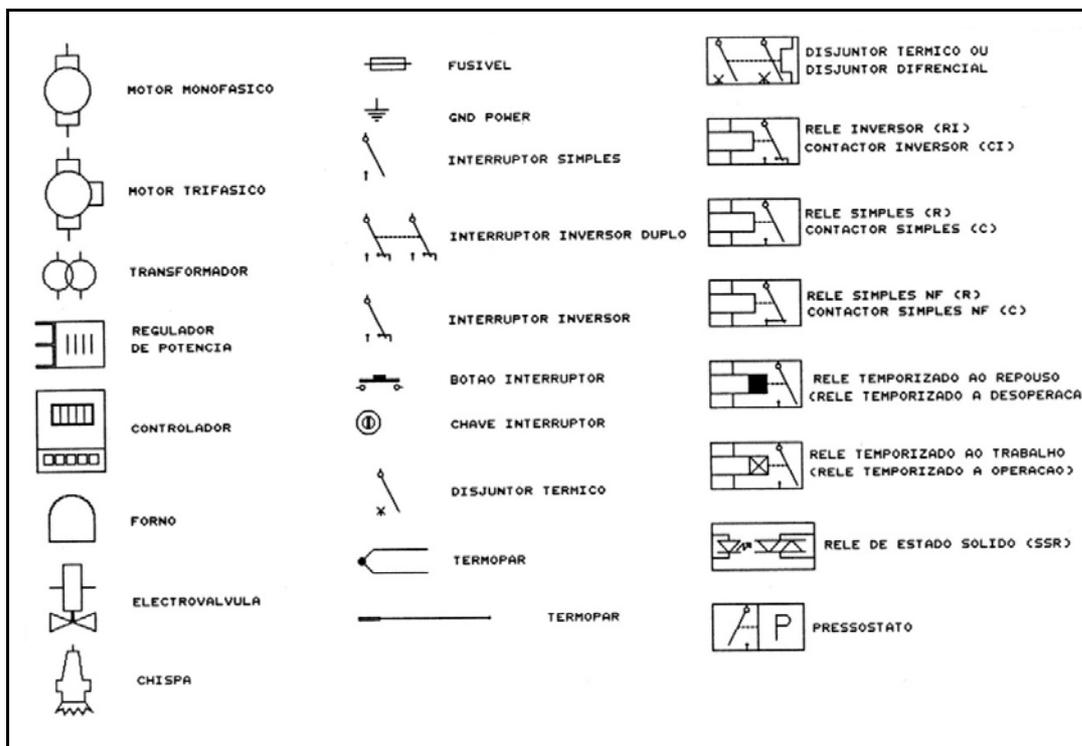


Figura A2.3.2 – Lista de símbolos dos elementos dos circuitos eléctricos

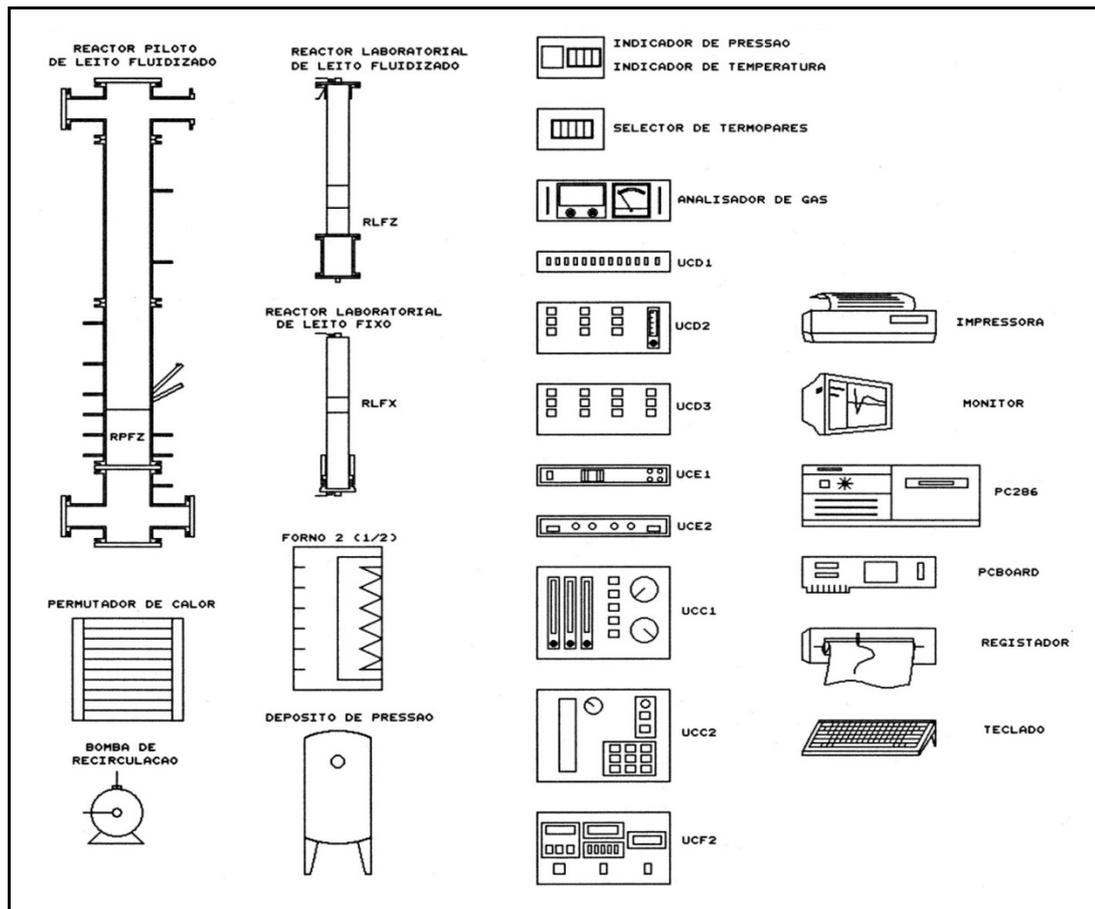


Figura A2.3.3 – Lista de simbolos do equipamento



## Capítulo 3 - Caracterização dos materiais reagentes e produtos

Nas reacções de gasificação dos compostos carbonáceos a alta temperatura intervêm para além destes materiais sólidos, diversos gases e espécies químicas menos bem conhecidas. Nos processos de gasificação ocorrem centenas de reacções individuais diferentes, em paralelo e em série, envolvendo um maior ou menor número de espécies, algumas das quais com existência muito breve, e muitas outras, normalmente muito simples, estão em equilíbrio entre si; ao conjunto de reacções que realizam a transformação de uma dada espécie em outra espécie denomina-se mecanismo cinético. Na prática não é viável conhecer e avaliar todas estas reacções, pelo que é corrente identificar quais as reacções mais importantes, isto é, que condicionam a progressão da reacção; isto passa por identificar também as espécies mais importantes sob o ponto de vista da velocidade das reacções e de balanço de massa, e considerar mecanismos de reacção simplificados, o que naturalmente traz dificuldades à utilização dos resultados de reacção para outras condições de operação (com um teor de voláteis diferentes, por exemplo).

### 3.1 - Introdução

O comportamento reactivo dos vários materiais é estreitamente relacionado com as suas propriedades fisico-químicas. As propriedades dos sólidos carbonáceos são dependentes da origem destes e necessitam de ser estabelecidas caso a caso, isto é, necessitam de ser avaliadas mediante a aplicação de técnicas analíticas a cada tipo de material. As propriedades dos gases apresentam valores específicos que vêm tabelados ou expressos sob equações de regressão.

Numa primeira análise, o conjunto de componentes que intervêm nas reacções de gasificação do coque na presença de compostos azotados são os já conhecidos intervenientes na reacção do NO/coque, isto é, o coque (CHNO), o óxido nítrico (NO), o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), azoto (N<sub>2</sub>) e os complexos à superfície do coque (CHNO), expressos na reacção global (não estequiométrica)



Além destes é possível considerar ainda o seguinte conjunto de componentes gasosos supostamente relevantes para o conjunto das reacções de gasificação do coque: óxido nítrico (N<sub>2</sub>O), amoníaco (NH<sub>3</sub>), dióxido de azoto (NO<sub>2</sub>), o oxigénio O<sub>2</sub>, a água (H<sub>2</sub>O), o hidrogénio (H<sub>2</sub>), o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e o árgon (Ar). A alta temperatura subsistem ainda espécies químicas muito reactivas (radicais e iões), certamente muito importantes para o entendimento dos mecanismos das reacções mas com pouco significado para o balanço mássico.

No meio reaccional existem ainda outros materiais para além das partículas de enchimento, como sejam os materiais de construção dos reactores, do sistema de amostragem e análise, e que podem afectar também a quantificação da velocidade dessas reacções. O capítulo anterior refere os materiais usados na construção do sistema experimental (aço refractário, aço inox, quartzo, teflon e latão); para a selecção dos materiais foram tidos em conta a sua inocuidade nas condições de serviço e o preço.

O esforço de inventariação e caracterização das espécies em jogo está dependente dos objectivos específicos em causa; no caso vertente foram considerados dois grupos de estudos: os de equilíbrio químico e os da cinética de reacções.

### 3.1.1 - Equilíbrio químico

Os estudos de equilíbrio químico necessitam apenas de informação respeitante ao valor de propriedades termodinâmicas (entropia e entalpia) relativas a cada espécie, a uma determinada temperatura e pressão, conhecida também a abundância de cada elemento químico constitutivo. A informação necessária respeitante a cada componente inclui ainda a massa molecular, a fórmula molecular e o estado físico, encontrando-se reunida nas tabelas JANNAF (Stull and Prophet, 1971). A selecção das espécies a considerar em determinadas condições foi uma dificuldade ultrapassada pois foi possível considerar a totalidade das espécies disponíveis com composição CHNOS nas referidas tabelas (cerca de 60). Dados termodinâmicos deste tipo para os complexos de superfície do coque não são conhecidos.

### 3.1.2 - Cinética química

Os estudos de cinética química são condicionados pelo acesso à informação observável de uma reacção que decorre em condições de controlo bem definidas e que respeitam à temperatura, ao caudal e à concentração de reagentes. Raramente acontece que as condições de reacção sejam iguais às condições de medida. Uma maneira de obviar parcialmente a este problema é o congelamento das reacções ("quenching"); de facto, e embora haja componentes em que isso se verifica, nestas circunstâncias, dificilmente será possível conhecer a composição em radicais do meio reaccional por processos directos. A abundância de radicais é normalmente pequena, justificando a sua não consideração em aproximações ao balanço mássico, mas a sua importância nas reacções químicas a alta temperatura é certamente grande nomeadamente no que respeita aos mecanismos das reacções elementares. Por outro lado, a análise experimental destas misturas gasosas está dependente do número de espécies analisáveis, isto é, das tecnologias de análise disponíveis bem como das suas limitações analíticas.

A abordagem teórica dos mecanismos cinéticos é um processo possível, existindo já informação cinética para muitos mecanismos envolvendo um largo número de espécies gasosas e radicais determinado a partir de reacções em chamas de hidrocarbonetos. A caracterização cinética dos complexos de superfície é desconhecida, mas é previsivelmente importante para o entendimento dos mecanismos das reacções.

### 3.1.3 - Transferência de massa e calor

A velocidade de reacção química heterogénea é influenciada pela transferência de massa na camada limite e poros das partículas reactivas e ainda pelas características do escoamento ao longo do reactor; as espécies a considerar foram as mesmas da secção anterior. Para os estudos envolvidos na transferência de massa importa quantificar a viscosidade dinâmica, a difusividade molecular; as difusividades efectivas que dependem também das características das partículas (diâmetro, porosidade, etc.) e ainda das características do enchimento do reactor (diâmetro das partículas) e as condições de escoamento no reactor (regime hidrodinâmico, velocidade do gás, etc.). A transferência de calor é necessária quando há necessidade de modelizar fenómenos transientes como aqueles que estão envolvidos na combustão não-isotérmica de partículas de coque; a condutibilidade térmica e a capacidade calorífica foram as propriedades consideradas de interesse.

Os argumentos anteriores explicam por que, em trabalhos cinéticos de base experimental, o número de espécies é obrigatoriamente limitado e pequeno, e a quantidade de informação necessária por cada espécie ou componente é muito superior às necessárias aos estudos termodinâmicos. A informação reunida para estes componentes incluiu a capacidade calorífica, a viscosidade, a condutibilidade térmica, a difusividade molecular e as propriedades críticas; um conjunto de informações adicionais foi considerado com interesse indirecto e incluíram as propriedades ópticas, as propriedades químicas, as reacções químicas e os métodos de análise. Estas propriedades são também necessárias à elaboração de balanços energéticos ao reactor como um todo, necessitando ainda de ser complementado com as características das

fronteiras que o delimita (paredes e isolantes térmicos), nomeadamente capacidade calorífica e condutibilidade térmica.

### 3.2 - Carvão

Carvão é a denominação comum a um conjunto de materiais sólidos ricos em carbono orgânico, que ocorrem na Natureza ou preparados artificialmente, diferindo significativamente entre si em termos de propriedades físico-químicas, e que são utilizados como combustível na produção de energia, como reagente na produção de derivados do carvão (coque, alcatrões, gases, produtos químicos, etc.), como adsorvente na remoção de cor e cheiro, como agente de redução em metalurgia, em aplicações mecânicas e eléctricas, etc.

O carvão que ocorre na Natureza é uma rocha sedimentar originada a partir da incarbonização de materiais celulósicos, pelos quais acontece uma perda sucessiva de voláteis (hidrogénio e oxigénio) e enriquecimento em carbono, numa extensão que depende da história em termos não só do tempo mas também da temperatura e pressão; o conteúdo em cinzas é fortemente variável e depende da localização e processo de génese; os carvões naturais pertencem a uma de quatro grandes categorias (Spiers, 1962): antracites, hulhas (ou carvões betuminosos), lenhites e turfas.

Os carvões preparados artificialmente incluem uma larga variedade de texturas dependendo das finalidades a que se destinam; os materiais usados na sua preparação são os carvões naturais, os materiais vegetais ou animais e hidrocarbonetos; os principais tipos de carvões artificiais incluem os carvões vegetais, os carvões activados, os coques metalúrgicos, as grafites, etc.

O interesse do carvão que ocorre na Natureza deriva da importância que assume como combustível e da relativa abundância das suas reservas e o seu preço. A gasificação de carvão com oxigénio (combustão) é fortemente exotérmica mas só decorre a velocidades significativas a alta temperatura, mas depende de diversos factores tais como o teor de dimensões das partículas, humidade, cinzas e textura. A combustão de uma partícula de carvão processa-se em três fases: a primeira, secagem muito rápida, a segunda corresponde à libertação de voláteis e sua combustão; e a terceira, lenta, corresponde à combustão da matriz sólida.

Os estudos de gasificação com oxigénio e outros gases, foram efectuados nos reactores laboratoriais RLFZ/RLFX, tendo envolvido apenas a matriz sólida do carvão, também designada de coque; os estudos com o reactor piloto RPFZ envolveram o carvão tal e qual. O coque é um material mais simples que o carvão que lhe deu origem, mas nem por isso deixamos de o considerar como um material que apresenta e reage com grande complexidade. Esta complexidade reflecte-se na existência de comportamentos diferenciados com coques de diferentes origens, e que certamente estão relacionados com as respectivas propriedades físico-químicas. Durante este trabalho foram ensaiados vários carvões, e analisados os efeitos da granulometria e da temperatura em diferentes ambientes gasosos.

O comportamento de um sólido reactivo, nomeadamente no que respeita à velocidade e à selectividade das reacções heterogéneas de gasificação em que se envolve, só poderá ser melhor compreendido se se possuir uma descrição tão completa quanto possível da estrutura e da textura do sólido. A estrutura do coque diz respeito à natureza e à distribuição de átomos e estruturas funcionais no sólido e em particular à sua superfície; a textura diz respeito à geometria detalhada da superfície externa (forma e dimensão das partículas) e da superfície interna (porosidade, forma e distribuição de tamanhos de poros, acessibilidade).

Com vista ao entendimento do comportamento reactivo dos coques a estudar foi consultada a bibliografia disponível, ou foram efectuadas medidas experimentais dos parâmetros seguintes:

- composição imediata e elementar;
- propriedades termodinâmicas e de transporte;
- composição granulométrica;
- densidade (ou massa volúmica) das partículas, da matriz sólida e porosidade;

- área superficial (área BET);
- distribuição de dimensões dos poros (porosimetria de Hg);
- morfologia interna e externa (análise SEM) e composição superficial (análises EDS e XPS);
- estrutura cristalina por difracção de raios-X.

Neste estudo foram utilizados coques preparados a partir de carvões: antracite (dois lotes diferentes, refs.P0,P3), carvão activado (ref.A1), carvão vegetal (ref.M2) e grafite (ref.G5). A aposição de sufixos às siglas (refs.) dá indicação dos tratamentos adicionais a que foram submetidos os materiais: por exemplo, P0D significa antracite desvolatilizada, M2DNO significa carvão vegetal desvolatilizado e atacado com NO. Os procedimentos de preparação do coque foram já descritos anteriormente

### 3.2.1 - Composição imediata e elementar

A análise imediata inclui a determinação ponderal da humidade, das cinzas, dos voláteis e do carbono fixo em amostras de carvão ou coque. As normas técnicas de realização das referidas análises quer em carvão quer em coque são, respectivamente: ASTM-D3173, ASTM-D3174, ASTM-D3175 e ASTM-D3172. A expressão dos respectivos resultados (ex. base seca, base tal e qual, base seca sem cinzas) é objecto da norma ASTM-D3180 (ASTM, 1991). A realização laboratorial destas análises sofreu algumas modificações consideradas necessárias tendo em atenção o material e o equipamento disponível. Verificámos que na determinação da humidade a 105 °C havia variáveis que influenciavam de forma altamente significativa o teor de humidade (tempo de secagem, arejamento, teor de humidade do ar e natureza do recipiente); por outro lado verificou-se que a secagem ao ar em cadinho de sílica a 280 °C era rápida (10 a 15 minutos), não tendo sido registada qualquer perda de peso por oxidação, mesmo com carvão vegetal M2.

A análise elementar do coque refere a composição em termos dos seus macroatómos (carbono, hidrogénio, azoto, oxigénio e enxofre). Usando os métodos tradicionais de laboratório a análise elementar é objecto das normas ASTM-D3178 para carbono e hidrogénio, norma ASTM-D3179 para o azoto, normas ASTM-D3177 ou ASTM-D4239 para o enxofre. No caso presente estas análises foram realizadas instrumentalmente em analisadores elementares CHN, O e S. O resultado da análise ponderal imediata e elementar dos vários coques ensaiados vem na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição ponderal imediata e elementar do coque

Ref.	Análise elementar (% bs)					Análise imediata (% bs)			Obs.
	C	H	N	O	S	Hs	Cz	VI	
P0	87.7	1.15	0.61	1.86	1.33	4.5	6.7	2.6	
P0D	91.0	0.56	0.50	0.98	1.22	-	6.9	-	
P0D	88.5	0.74	1.05	-	-	0.4	6.6	-	
M2D	87.5	0.55	1.08	-	-	0.6	7.2	-	(*)
A1D	91.6	0.50	0.76	-	-	0.2	5.1	-	(*)
G5D	100.0	-	-	-	-	0.0	0.0	-	

Hs-humidade (280 °C); Cz-cinzas (750 °C); VI-voláteis (950 °C); bs-base seca; btq-base tal e qual  
As análises foram efectuadas sobre partículas com granulometria inferior a 0.25 mm.  
(\*) Cinzas determinadas a 550 °C.

### 3.2.2 3.2.2 - Propriedades termodinâmicas e de transporte

Ao contrário dos gases, os coques apresentam propriedades termodinâmicas e de transporte que variam de caso para caso e que se relacionam com as respectivas estruturas e texturas. A literatura consultada foi muito limitada em termos de informação específica, e que deriva do facto de cada coque apresentar propriedades que variam significativamente de acordo com a sua génese, e não ser adequada a representação por um determinado conjunto de valores.

O coque é fundamentalmente composto de carbono, pelo que se compara logicamente com a grafite que é a forma com que o carbono puro se apresenta termodinamicamente mais estável. A grafite

que ocorre em texturas altamente cristalinas possui um grau de anisotropia muito elevado, densidade de cerca de  $2.21\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e não apresenta porosidade; as grafites microcristalinas são muito menos organizadas e portanto menos densas e mais porosas, com características de isotropia que as aproximam dos coques certamente mais amorfos. Por sua vez as diferenças que se observam entre os vários coques têm origem nos materiais precursores, nomeadamente devido à presença de outros elementos químicos para além do carbono (H, O, N, S, cinzas) e aos processos de incarbonização, justificando que, sempre que possível, a sua caracterização deva ser efectuada caso a caso. Assim, as propriedades de interesse termodinâmico (entalpia de formação, entropia absoluta e capacidade calorífica) foram seleccionadas a partir das tabelas de JANNAF, para a grafite; a condutibilidade térmica da grafite anisotrópica e de carbonos amorfos pode encontrar-se em Incropera (1981). Em Matos (1995) vêm reunidos e sistematizados os valores referentes às propriedades dos vários sólidos envolvidos neste trabalho.

As estruturas carbonáceas estudadas (grafites microcristalinas, coques de variada origem) não possuem valores tabelados como é compreensível; conforme se pode ver na secção anterior o coque contém um pequena quantidade de oxigénio, hidrogénio e cinzas, pelo que, em rigor dever-se-ia determinar aquelas propriedades caso a caso pelas técnicas analíticas (calorimetria, etc.). As diferenças entre as propriedades do carvão e grafite vêm discutidas em Massey, 1979. Na ausência de informação mais específica, usaram-se dados da literatura referidos a carbono amorfo (isotrópico), que parece ser o tipo de estrutura mais aproximada para qualquer dos coques envolvidos no trabalho. É curioso observar que a bibliografia mais importante disponível sobre o assunto (Elliot, 1981, Marsh, 1989, Perry's, 1973) é omissa em relação a estas questões.

### 3.2.3 - Composição granulométrica

A composição granulométrica corresponde à distribuição das granulometrias por classes de tamanho. O modo de preparação das granulometrias dos vários carvões foi objecto de apresentação no capítulo anterior; para efeitos de análise granulométrica, foi assumido que a distribuição granulométrica do coque se mantinha inalterável e idêntica à do carvão de origem.

A análise da composição granulométrica por crivagem é objecto da norma ASTM-D4749. A separação das várias classes granulométricas foi realizada por crivagem mecânica a seco; os peneiros utilizados incluíam as seguintes malhas: 125, 180, 250, 355, 500, 710, 1000, 1400, 2000 e 2800  $\mu\text{m}$ . A expressão dos resultados das abundâncias por classes de tamanho é ponderal ( $g_k$ ). A partir da composição ponderal, foram ensaiados vários modelos analíticos de distribuição: log-normal, raiz-quadrada normal, Rosin-Ramler e linear simples. A realização dos cálculos de regressão necessários foi efectuada com o programa DPMED. No Anexo A3.1 vêm apresentados os conceitos e a metodologia utilizados mais detalhadamente.

A distribuição raiz-normal foi considerada mais adequada para descrever as granulometrias dos diversos materiais, apresentando de um modo geral um coeficiente de correlação mais elevado; os parâmetros da distribuição raiz-normal para cada material vêm na Tabela 3.2.

Os diâmetros médios representativos de cada classe de tamanho para os diversos carvões foram dois: um representativo da área externa ( $d_{20}$ ) e outro representativo do volume ou massa ( $d_{30}$ ).

Tabela 3.2 – Parâmetros da distribuição raiz normal para os vários carvões

Coques	P0	M2	A1	G5	P3
Número de pontos	12	9	11	11	10
Inclinação	.9644882E 01	.1218609E+00	.9610354E 01	.8107540E 01	.7247844E 01
Ordenada na origem	-.2383449E+01	-.3293241E+01	-.2736571E+01	-.2435244E+01	-.2195472E+01
Coef. correlação	.9989636E+00	.9827741E+00	.9842923E+00	.9439797E+00	.9862147E+00
Diâmetro médio $d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	.6106859E+03	.7303283E+03	.8108392E+03	.9022084E+03	.9175683E+03
Dispersão sigma ( $\mu\text{m}$ )	.1074994E+03	.6733971E+02	.1082733E+03	.1521324E+03	.1903629E+03

No anexo A3.1 vem descrita a formulação teórica relativa ao significado de diâmetro médio. Os valores encontrados nos vários casos estudados eram normalmente bastante próximos entre si e da estimativa

simples referida por Spiers (raiz-quadrada do produto das dimensões extremas da classe). O programa DPMED já referido, permitia também os cálculos necessários para determinar estes diâmetros médios, partindo da equação de regressão seleccionada.

Tabela 3.3 – Diâmetros médios dos vários coques para as várias classes de tamanho ( $\mu\text{m}$ )

Classes granulométricas	P0		M2		A1		G5		P3	
	$d_{20}$	$d_{30}$								
90 - 125	105.4	105.8	-	-	-	-	-	-	-	-
125 - 180	148.8	149.6	-	-	149.1	149.9	148.8	149.6	-	-
180 - 250	210.7	211.6	212.0	212.9	211.2	212.1	210.8	211.7	-	-
250 - 355	295.4	296.8	297.3	298.8	296.3	297.7	295.8	297.2	295.4	296.8
355 - 500	417.1	419.1	419.5	421.4	418.5	420.5	418.1	420.0	417.6	419.6
500 - 710	587.5	590.3	590.0	592.9	589.9	592.8	589.9	592.8	589.5	592.4
710 - 1000	826.5	830.3	827.7	831.5	830.5	834.3	831.8	835.7	831.8	835.7
1000 -1400	1151.6	1156.5	1148.4	1153.3	1157.7	1162.8	1162.4	1167.5	1163.6	1168.8
1400 - 2000	1600.5	1607.7	1585.4	1592.1	1611.2	1618.7	1624.7	1632.5	1629.7	1637.7
2000 - 2800	2234.6	2242.5	2201.7	2208.3	2248.9	2257.3	2275.9	2285.2	2287.6	2297.2
2800 - 4000	3069.7	3078.6	-	-	3089.3	3099.1	3143.4	3155.7	3170.7	3184.1
4000 - 5600	-	-	-	-	-	-	-	-	4424.2	4438.3

### 3.2.4 - Porosidade, densidade aparente e densidade verdadeira

O carvão e o coque são materiais porosos e com forma externa irregular decorrente de fractura. Podem reconhecer-se três expressões para a densidade (<sup>1</sup>) do carvão: densidade a granel ou "bulk" ( $\rho_b$ ); densidade aparente ( $\rho_c$ ) e densidade verdadeira ( $\rho_s$ ).

A densidade a granel depende da dimensão das partículas e do grau de compactação do enchimento; é um valor com interesse para o transporte, para a realização de leitões, etc. A densidade aparente e a densidade verdadeira são importantes propriedades sob o ponto de vista da reactividade química, e a partir das quais se pode calcular a porosidade. Estas determinações são objecto da norma ASTM-D167 (referida a coque), fazendo uso da técnica do deslocamento de água. As normas ASTM-C135, ASTM-C329, ASTM-C357 e ASTM-C373, embora aplicadas a materiais cerâmicos refractários, pareceram ser as mais adequadas e precisas para o tipo de granulometrias dos materiais em estudo, fazendo uso da técnica picnométrica de deslocamento de água. Com vista a normalizar os procedimentos, foi criado um protocolo baseado nas normas acima referidas, e que vem descrito no Anexo A3.2. Os resultados obtidos com os diversos materiais vêm na Tabela 3.4.

Uma técnica, mais elaborada, faz uso das pequenas dimensões das moléculas de hélio como agente de deslocamento para se introduzir nos mais pequenos poros, mas não lhe foram reconhecidas vantagens significativas em relação à água como fluido de deslocamento em termos de rigor dos resultados finais (Sharkey *et al.*, 1981, Perch, 1981); estes autores reconhecem que a temperatura de carbonização é um factor de grande importância em relação aos resultados obtidos.

Tabela 3.4 – Densidades das partículas de carvão e coque usando a água como fluido de deslocamento

Materiais	P0D	M2D	A1D	G5D	P3	P3D
Densidade aparente [ $\text{g.cm}^{-3}$ ]	1.653	0.763	0.610	1.555	1.650	1.650
Densidade verdadeira [ $\text{g.cm}^{-3}$ ]	1.800	1.853	1.876	1.960	1.780	1.777
Porosidade [%]	8.2	58.8	67.5	20.7	7.1	10.0

<sup>1</sup> em bibliografia de língua inglesa é corrente a designação de "density" para referir a massa volúmica, com unidades (massa/volume); em português é lícito empregar o termo densidade para designar a massa volúmica. A designação densidade relativa de uma substância refere-se à razão entre a massa volúmica dessa substância e a massa volúmica da água líquida pura a 4°C, ou, se se quiser, à razão entre os pesos específicos da substância e da água líquida pura a 4°C. Uma estimativa da densidade aparente de P0, obtida a partir da medida de um provete geométrico, foi de 1.70g.cm<sup>-3</sup>. Por processo semelhante, o valor encontrado para G5 foi de 1.589g.cm<sup>-3</sup>

### 3.2.5 - Área superficial (área BET)

A área BET é uma medida da superfície de uma dada massa de partículas sólidas acessível a um gás. O princípio deste método baseia-se no fenómeno da adsorção física de moléculas de gás à superfície de um sólido, e é suportado pela teoria de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A quantidade de gás adsorvido está directamente relacionada com a superfície acessível de sólido. O gás mais usado nestes ensaios é o azoto, a pressões vizinhas de 1 atm e à temperatura de saturação (77 K).

A norma ASTM-C819 é dedicada à determinação da Área Específica Superficial de carvões sintéticos e grafites. O material é inicialmente desgasificado por aquecimento a 250 °C sob vácuo; em seguida é arrefecido até à temperatura do azoto líquido em ambiente de azoto; o consumo de azoto pela amostra é avaliado manometricamente, após atingido equilíbrio para várias pressões de azoto, por pesagem da amostra de sólido. O cálculo da área superficial de um sólido assenta no pressuposto de que é possível determinar a massa de azoto adsorvido na forma de uma camada monomolecular; conhecido o diâmetro molecular do azoto líquido e a quantidade de gás adsorvida na forma de uma monocamada, pode estimar-se a área superficial do sólido; o valor obtido depende do gás usado. Existem variantes desta técnica consoante o número de pontos efectuados da isotérmica: "single point", "three point" e "multipoint". As análises efectuadas ao material vêm apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Áreas BET das partículas de coque

Materialis	P0D	P0DNO	P0DNO	M2D	M2D	M2D	M2DNO	A1D	A1D	A1D	G5D	G5D
Granulometria ( $\mu\text{m}$ )	+1400	500	1400	180	710	1400	1400	180	1400	2000	1400	180
	-2000	710	2000	250	1000	2000	2000	250	2000	2800	2000	250
Área BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	<0.01	42	0.31	286	53	11	331	286	2530	1345	0.89	0.43
Obs.	(b)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(b)	(c)	(b)	(a)	(b)	(c)

(a) Área BET "single point". DEQ-FEUP

(b) Área BET "3 point". DECV-UA

(c) Área BET "multipoint". DEQ-FEUP

A teoria que suporta este tipo de análise, embora elegante e enquadrando as principais isotérmicas de adsorção, apresenta sérias limitações ligadas aos aspectos fenomenológicos, nomeadamente a existência de camadas monomoleculares, de locais de adsorção energeticamente idênticos, fenómenos de interacção lateral entre as moléculas de adsorvato, de calor de adsorção igual ao calor de condensação nas camadas acima da primeira. As análises "single point" efectuadas são válidas se a constante C do modelo BET for superior 100 (no mínimo superior a 20, o que não foi demonstrado) embora se saiba que na larga maioria das superfícies este parâmetro é suficientemente elevado para que o erro cometido na análise "single-point" seja inferior a 5 % (Lowell and Shields, 1984).

Alternativamente se se determinar a isotérmica de adsorção/desadsorção de  $\text{N}_2$  em condições semelhantes à anterior, tem-se uma análise BET "multipoint" onde, para além da área BET propriamente dita (correspondente a uma camada monomolecular), se determina o parâmetro C da isotérmica, e a distribuição de tamanho dos poros. A aplicação da teoria BET a carbonos microporosos tem dado origem a resultados irrealistas, pelo que é de maior confiança a sua aplicação a texturas de carbono mesoporosas, macroporosas e a superfícies externas (McEnamey, 1989).

### 3.2.6 - Distribuição de dimensões dos poros (porosimetria de Hg)

A análise do coque por porosimetria de mercúrio permite estimar por um lado a sua porosidade total e por outro permite esclarecer a estrutura de macroporos (poros com diâmetro superior a  $0.050 \mu\text{m}$ ). O processo recorre à evacuação preliminar do gás presente nos poros do material, seguida de intrusão do mercúrio nos poros por pressão; a equação de Washburn relaciona o diâmetro de poro com a pressão de mercúrio exercida (Lowell and Shields, 1984). Os limites práticos de aplicação da porosimetria de mercúrio por comparação com a porosimetria de hélio sugerem o limite inferior de cerca de 76 nm para os menores poros acessíveis, claramente acima dos microporos (diâmetros inferiores a 2 nm) e mesoporos (diâmetros de 2 a 50 nm); outras dificuldades associadas ao uso desta técnica vêm reportadas por Gregg

(1982), e têm a ver com o valor do ângulo de contacto assumido na equação de Washburn para esta técnica, com a deformação provocada no material pelas elevadas pressões aplicadas, etc. (ver McEnamey, 1989). Uma análise efectuada com partículas com diâmetro compreendido entre 1400 e 2000  $\mu\text{m}$  deu os resultados constantes da Figura 3.1, para uma pressão máxima de penetração correspondente a poros com 60 nm.

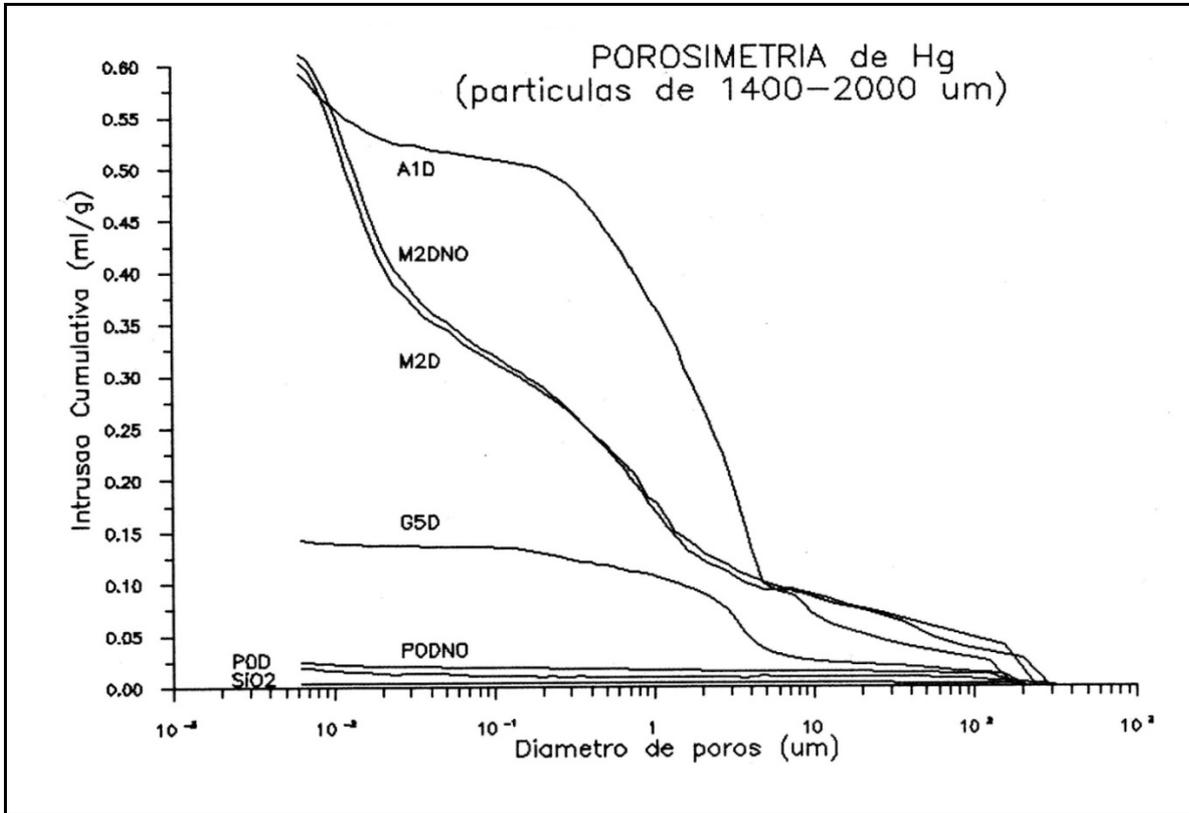


Figura 3.1 - Porosimetria de mercúrio de coques de vários carvões (curvas de intrusão)

Tomando a densidade aparente das partículas e a porosidade total calculada com base no volume de mercúrio de intrusão, é possível estimar a porosidade total dividindo o volume de mercúrio de intrusão (equivalente ao volume de vazios) pela densidade aparente. Conhecida a distribuição de tamanhos de poros e considerando que eles têm secção circular é possível calcular também a área total de poros acessíveis ao mercúrio. Os resultados vêm na Tabela 3.6.

Os ensaios efectuados com partículas de diâmetro compreendido entre 180 e 250  $\mu\text{m}$  não foram satisfatórios. Conforme se poderá verificar existem discrepâncias significativas na magnitude dos valores da área interna pelos vários processos e coques. Posteriormente será feita uma análise detalhada desta questão quando os resultados cinéticos forem estudados.

Tabela 3.6 – Porosidade e área de poros das partículas de coque 1400-2000  $\mu\text{m}$ , usando Hg como fluido de deslocamento

Materiais	POD	PODNO	M2D	M2DNO	A1D	G5D
Densidade aparente [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	1.653	(+)	0.763	(+)	0.610	1.555
Volume de Hg de intrusão [ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ]	0.020	0.013	0.611	0.603	0.591	0.142
Porosidade Hg [%]	1.2	0.8	80.1	79.1	97.0	9.2
Área de poros Hg [ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ]	2.2	1.9	80.1	88.3	97.0	9.2

(+) Admitiu-se a mesma densidade aparente das partículas não atacadas

A estrutura de poros pode ainda ser analisada usando líquidos que molhem as paredes em condições de saturação. Para o efeito é determinada uma isotérmica de adsorção e uma isotérmica de desadsorção com o azoto líquido, e cuja teoria assenta na equação de Kelvin que relaciona a pressão de vapor de equilíbrio do líquido confinado nos poros com o seu raio.

Para determinar a isotérmica de adsorção, o material depois de ter sido desgasificado (a 270 °C), é arrefecido sob vácuo à temperatura de ebulição do azoto líquido e a uma pressão pouco inferior à atmosférica. Em condições de temperatura constante (77 K) são adicionados pequenos volumes de azoto, deixando-se estabelecer o equilíbrio durante um certo período de tempo (ex. 50 segundos), após o que se mede a pressão de equilíbrio. Na fase de desadsorção parte-se de uma amostra "encharcada" e faz-se a redução da pressão por passos sucessivos. De acordo com a equação de Kelvin, e se se usasse azoto líquido como fluido de deslocamento, a estrutura porosa a que seria possível aceder daria raios de poros compreendidos entre cerca de 20 a 1000 Å, o que significaria uma gama de pressões compreendidas entre a pressão atmosférica e cerca de 370 mmHg (Gregg and Sing, 1986, Lowell and Shields, 1984).

Esta técnica de análise da textura de poros pode competir com a análise por porosimetria de mercúrio com a vantagem de o azoto ser uma molécula mais pequena e poder penetrar mais profundamente nos poros, mas com a desvantagem de não esclarecer a estrutura de poros com diâmetros superiores a cerca de 1000 Å. A análise da textura de poros deve fazer uso de preferência da isotérmica de desadsorção pois esta determina-se a partir dos poros cheios a plena secção enquanto que a adsorção é feita por condensação em camadas a todo o perímetro do poro. Assim a análise BET "multi-point" pode substituir ou melhor complementar a análise por porosimetria de mercúrio na determinação da estrutura porosa do coque, embora não resolva a textura dos grandes poros que se reconhecem existir nos materiais em estudo.

### 3.2.7 - Morfologia interna e externa (análise SEM) e composição superficial (análises EDS e XPS)

As características estruturais e de textura da superfície das partículas reactivas é avaliada a partir da observação das interações de radiações ou partículas com a superfície de um sólido, a partir do seu bombardeamento com radiações ou electrões. Para evitar a existência de posteriores interações, este tipo de análises decorre em condições de alto vácuo e mesmo ultra alto vácuo (10 Pa). Uma resenha das várias técnicas possíveis de utilizar pode encontrar-se em várias referências (Campbell, 1988), (Delannay, 1984). Dependendo do tipo de radiação de excitação e da radiação detectada, assim é possível caracterizar um sólido desde a composição elementar (envolvendo uma profundidade de alguns décimos de micra de profundidade) até à composição estrutural de um material (envolvendo as primeiras camadas de átomos). A análise das características morfológicas (textura) é feita por duas categorias de instrumentos: SEM e TEM. A composição elementar da superfície pode ser avaliada por WDS, EDS, XPS e outras.

A microscopia de varrimento SEM (Scanning Electron Microscope) é equivalente à análise com lupa óptica de um material, dando uma visão sobre o aspecto exterior de uma partícula, isto é, da topografia da sua superfície externa; para o efeito a superfície do material é bombardeada com electrões e depois é analisada a emissão de electrões de baixa energia (electrões secundários), que têm a particularidade de fornecer contraste topográfico; os electrões de alta energia que são emitidos simultaneamente transportam informação sobre o número atómico médio da superfície. A microscopia de transmissão TEM (Transmission Electron Microscope) é equivalente à análise ao microscópio óptico, pelo que é executada sobre lâminas muito finas de material, fornecendo imagens do arranjo estrutural dos materiais.

As análises por microsonda recorrem aos raios X emitidos como resultado do bombardeamento do material por electrões (WDS e EDS); esta técnica oferece particular interesse pois aparece combinada com SEM e é usada na determinação da composição atómica de materiais, mais propriamente em pequenos volumes à superfície (alguns  $\mu\text{m}^3$ ). A microanálise por EDS (Energy Dispersion Selection) difere da WDS (Wave Dispersion Selection), entre outras pela maior rapidez do primeiro na aquisição do espectro (utiliza as mesmas condições de observação do SEM), pela melhor resolução do WDS (melhor separação de riscas muito próximas e melhor relação pico/ruído) que a torna mais precisa na análise quantitativa; com EDS é possível aceder a todos os elementos de número atómico superior ao sódio enquanto que com WDS é possível aceder até ao boro.

As amostras de coque analisadas pela técnica SEM e EDS possuíam dimensões de 1400 a 2000  $\mu\text{m}$  e foram simplesmente fixadas sobre um suporte de alumínio com um verniz grafitado (são condutoras); as amostras de partículas de quartzo foram primeiro fixadas sobre fita-cola e depois revestidas por um filme de carbono electrodepositado. Em alguns casos as partículas receberam fractura com uma lâmina para expor o interior da partícula.

As partículas de coque analisadas foram sujeitas, em alguns casos, a ataque com agentes de gasificação ( $\text{NO}$  e  $\text{O}_2$ ). As partículas atacadas foram obtidas quer recuperando as partículas de coque após reacção em leito fluidizado quer ensaiando a reacção num reactor tubular horizontal de quartzo, em que se reconheceram condições mais deficientes no que respeita à uniformidade do ataque superficial das partículas; as partículas preparadas em leito fluidizado apresentavam normalmente melhores condições de observação pois que possivelmente o atrito das partículas do leito contribui para eliminar as cinzas que se acumulam e dificultam a observação; as condições de reacção foram de 930  $^\circ\text{C}$ , durante cerca de 10 minutos, e concentrações de  $\text{NO}$  ou  $\text{O}_2$  de cerca de 5000 ppm. As Figuras 3.2 a 3.9 documentam a superfície de cada um dos quatro coques em estudo nas condições originais, isto é sujeitas apenas a desvolatilização a 950  $^\circ\text{C}$ , e após sofrer ataque com  $\text{NO}$  a 5000 ppm a 930  $^\circ\text{C}$ .

A análise SEM do coque P0D mostra a presença de uma matriz compacta de muito baixa porosidade, com poros de pequenas dimensões de raio compreendido entre 1 a 5  $\mu\text{m}$  (ver Figura 3.2); o ataque pelo  $\text{NO}$  mostrou a existência de "pitting" à superfície com dimensões de cerca de 5 a 10  $\mu\text{m}$  com uma profundidade da mesma ordem de grandeza.

O coque de carvão de madeira (M2D) mostra a presença de estruturas celulares características do material que lhe deu origem; as cavidades com cerca de 10  $\mu\text{m}$  comunicam entre si por canais com cerca de 1 a 2  $\mu\text{m}$  (ver Figura 3.4); adicionalmente observam-se grandes traqueias correspondendo a canais com dimensões da ordem dos 100  $\mu\text{m}$  (ver Figura 3.5). A reacção de gasificação do sólido com  $\text{NO}$  é um fenómeno claramente à superfície externa, conforme documenta a Figura 3.5 que mostra uma zona de fractura intacta e uma zona de arestas arredondadas; sob outros ângulos é nítido que a reacção só consegue progredir para o interior reduzindo a espessura das paredes celulares à periferia, alargando poros existentes em paredes finas, até ao seu colapso.

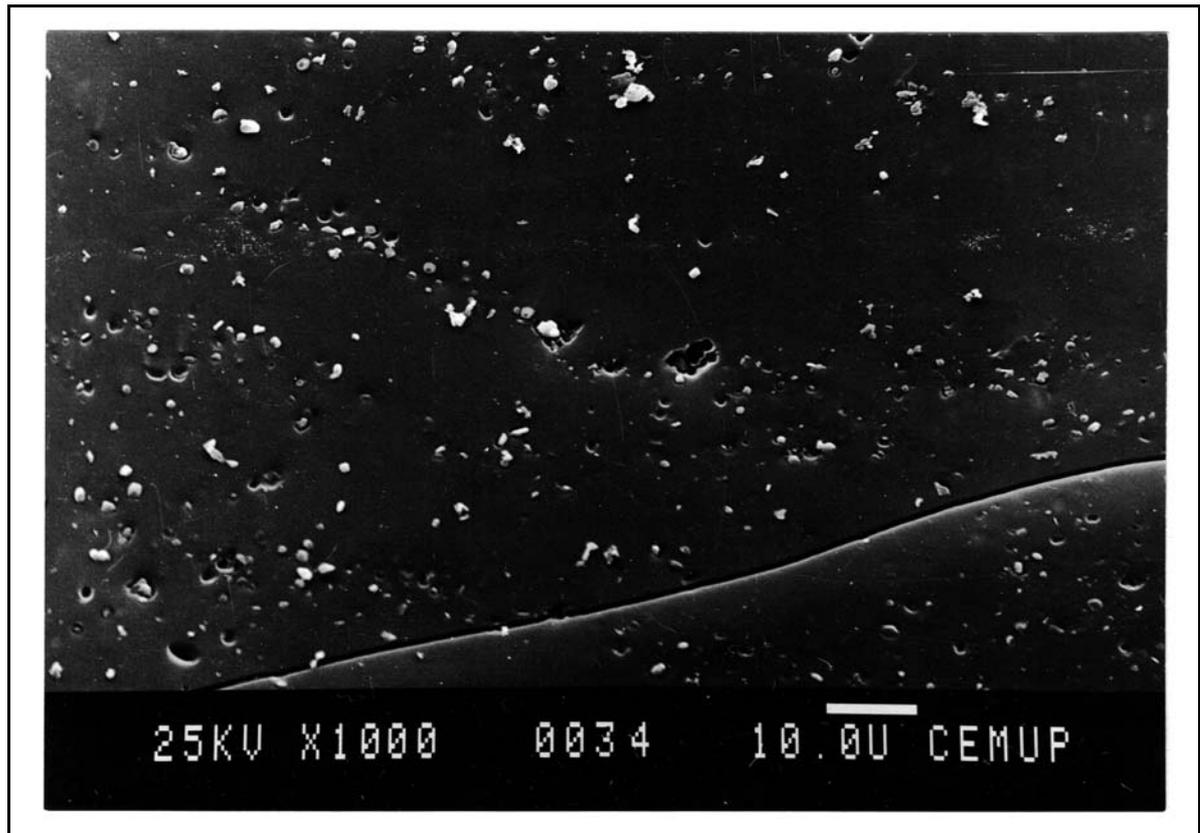


Figura 3.2 – Coque de antracite (POD)

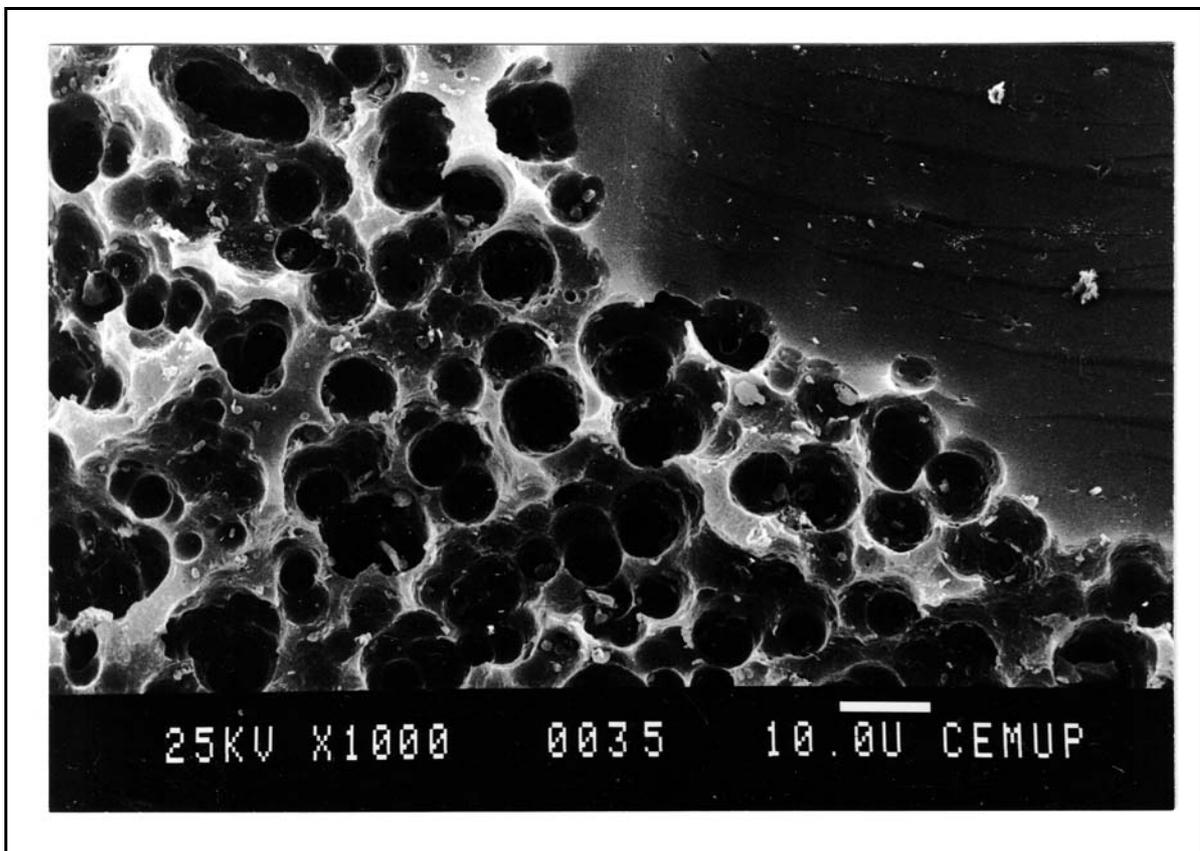


Figura 3.3 – Coque de antracite gasificado à superfície com NO (PODNO). Pormenor de fractura.

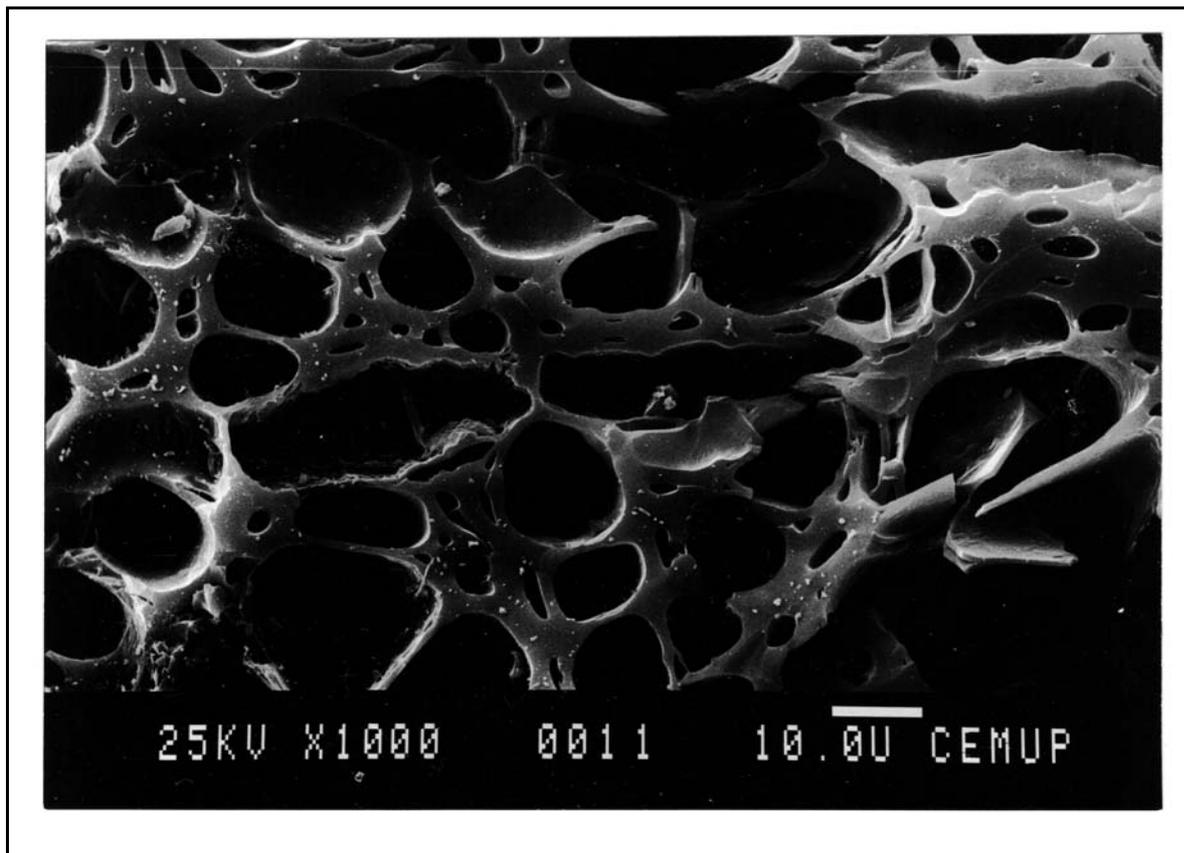


Figura 3.4 – Coque de carvão vegetal (M2D)

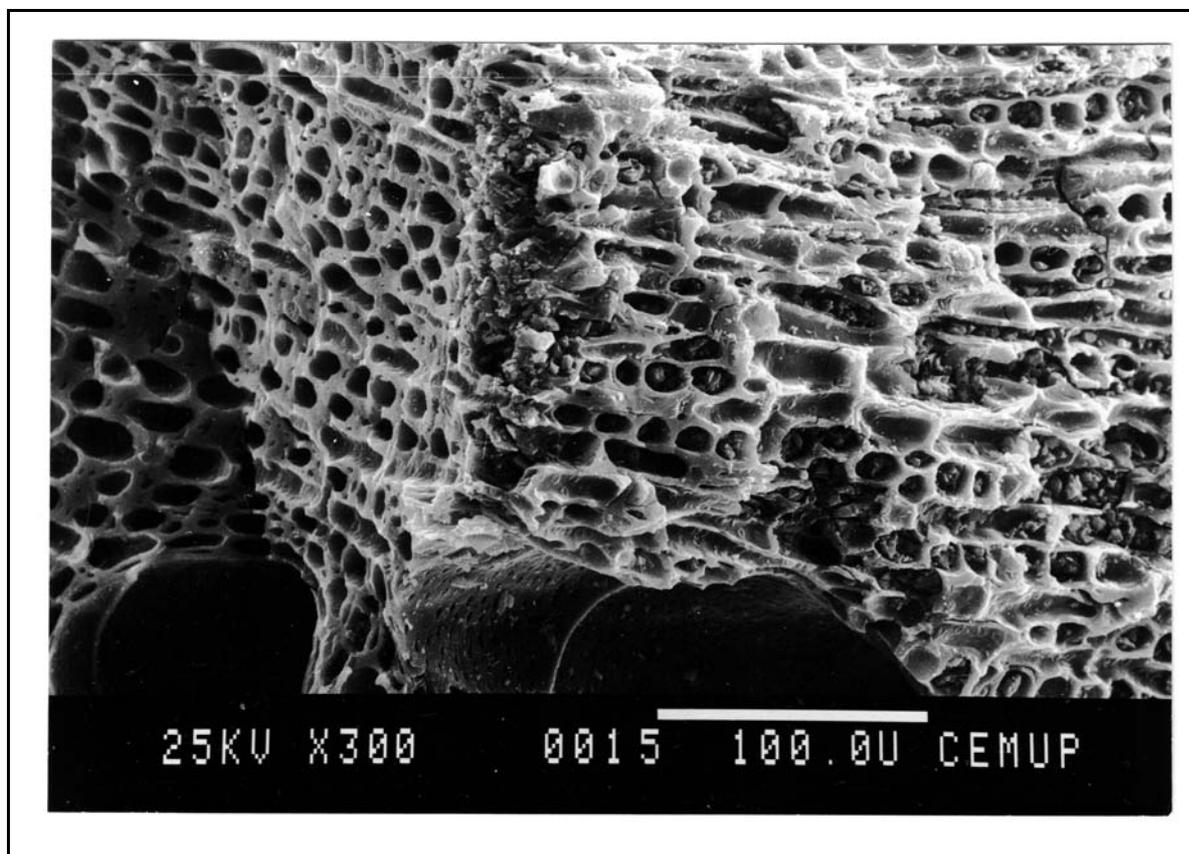


Figura 3.5 – Coque de carvão vegetal gasificado à superfície com NO (M2DNO). Pormenor de fractura.

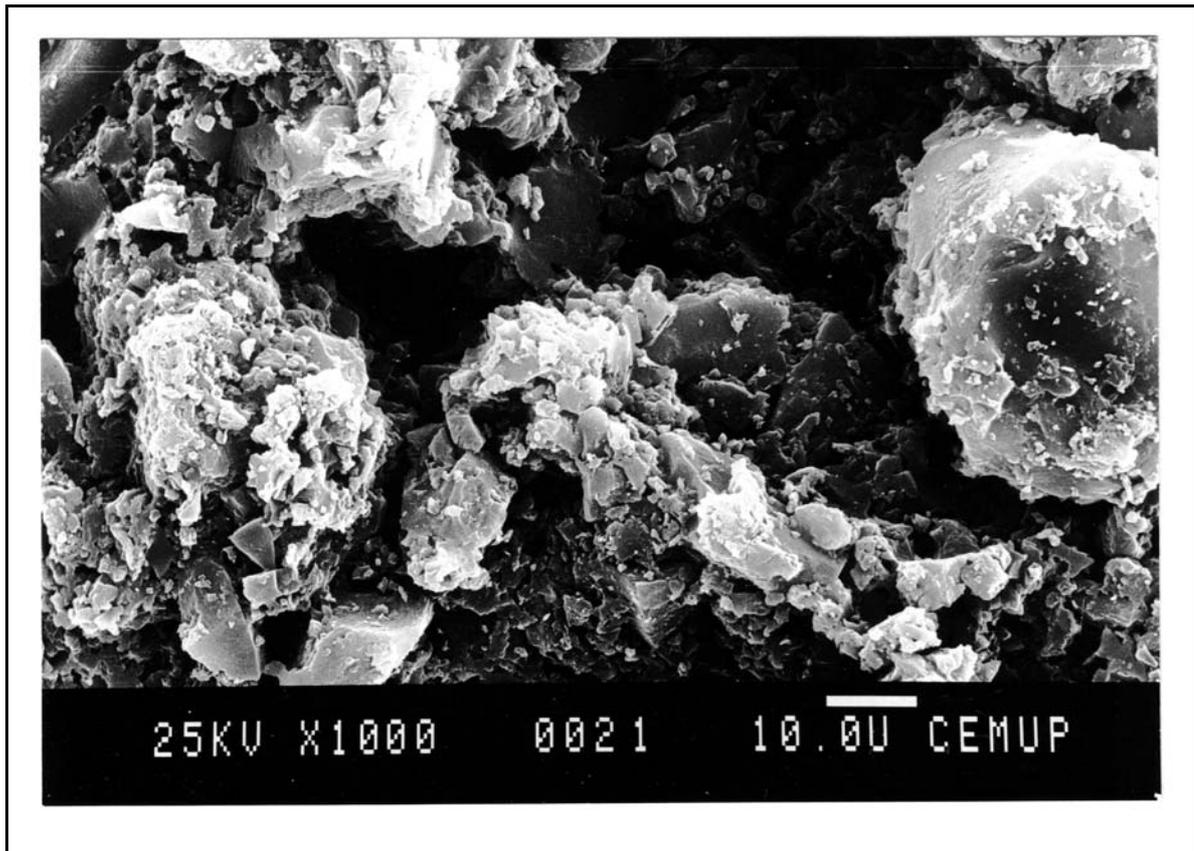


Figura 3.6 – Coque de carvão activado (A1D)

Ao contrário dos coques anteriores, o A1D é claramente um material aglomerado de partículas, a maior parte das quais compactas e com dimensões inferiores a cerca de 50  $\mu\text{m}$ , dando origem a uma superfície muito irregular; o ataque superficial denota algumas diferenças ao nível das dimensões do "pitting" com valores de cerca de 2  $\mu\text{m}$ , e portanto menos vincado.

O coque de grafite é também um aglomerado de partículas irregulares com cerca de 50  $\mu\text{m}$ , que por sua vez são compostas de partículas muito mais finas (cerca de 0.050 a 0.1  $\mu\text{m}$ ) interpenetrando-se, distinguindo-se uma superfície atacada de outra que o não foi, pelo aspecto um pouco mais arredondado das partículas maiores (ver Figura 3.7 e Figura 3.8); o desgaste superficial é restringido a isso mesmo, não se verificando qualquer penetração dos agentes de gasificação.

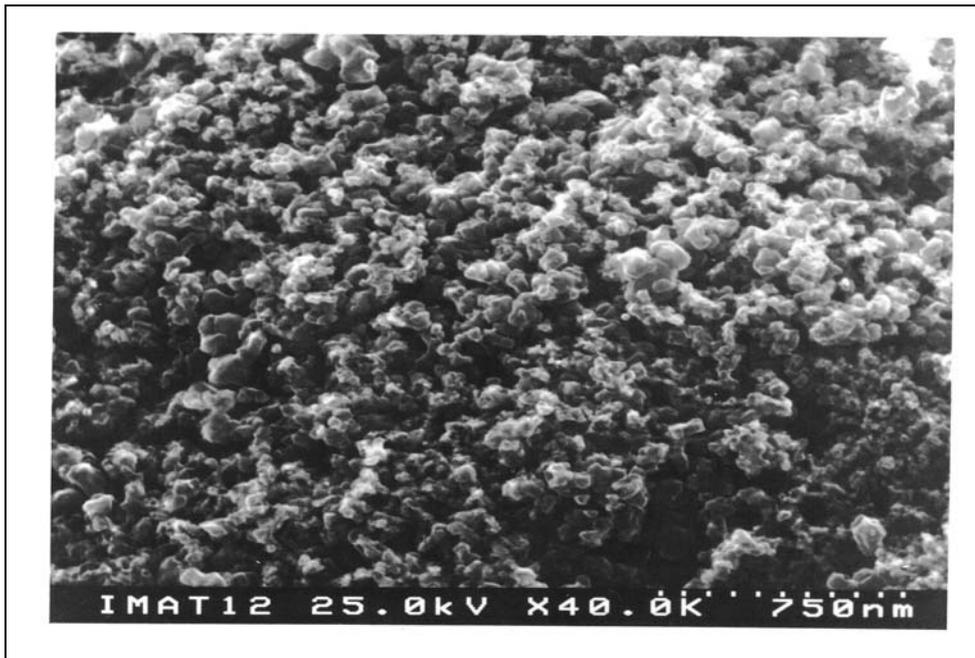


Figura 3.7 – Grafite (desvolatilizada) (G5D)

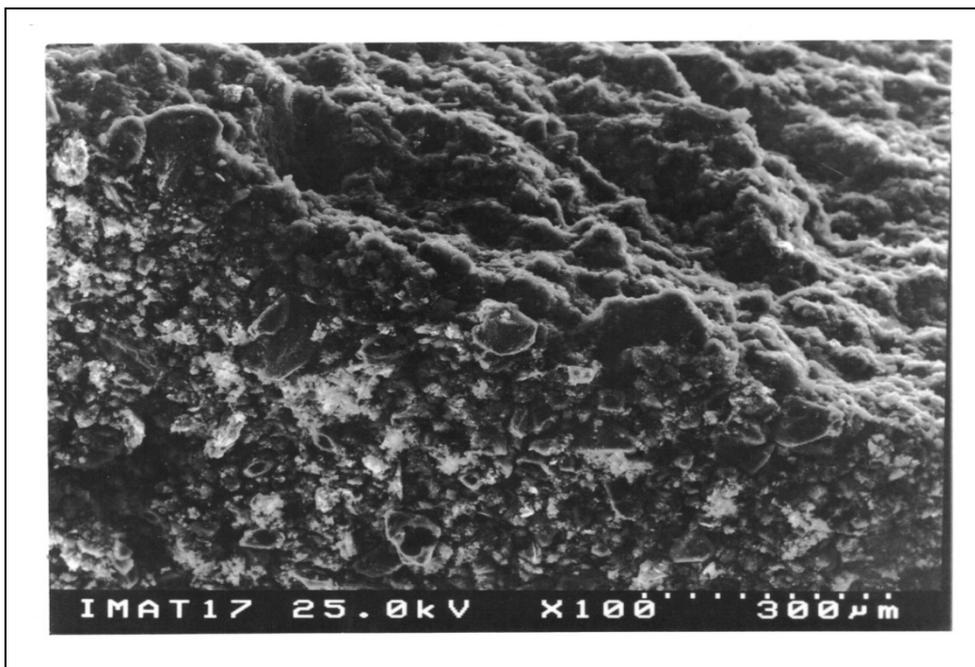


Figura 3.8 – Grafite gasificada com NO (G5DNO). Pormenor de fractura.

Os ensaios realizados com  $O_2$  mostraram que o ataque ao material era semelhante ao provocado pelo NO, isto é, processa-se exclusivamente à superfície; o "pitting" apresenta um padrão mais fino, menos profundo, irregular e mais agressivo conforme se verifica na Figura 3.9.

A análise AES (Auger Electron Spectroscopy) decorre do bombardeamento da superfície com electrões e utiliza a informação dos chamados electrões Auger. Estes electrões vêm dotados de um espectro de energias característico de um átomo e o seu microambiente (ligações com átomos vizinhos); a intensidade desse espectro é proporcional à quantidade de átomos presentes nas mesmas circunstâncias, isto é, envolvidos no mesmo tipo de ligações químicas (Campbell, 1988).

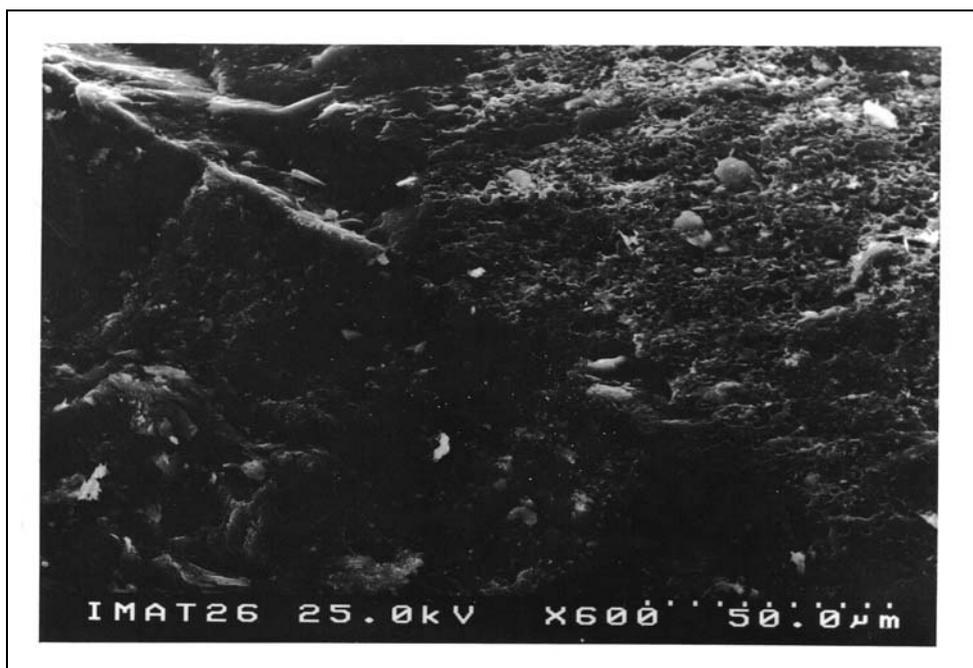


Figura 3.9 – Coque de antracite P0D atacado com 5000 ppm de oxigénio

A análise XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) decorre da irradiação da superfície com raios X, e utiliza a informação dos electrões arrancados da superfície que vêm dotados de um espectro de energias característico dos átomos e das suas ligações à superfície; a maioria dos fotoelectrões emitidos sem perdas de energia pertence às primeiras camadas de moléculas (Campbell, 1988). As técnicas de AES e XPS acedem à mesma espessura de material (5 a 10 nm), mas a segunda parece mais adequada pois é mais sensível aos arranjos estruturais dos átomos, não é destrutiva, e é mais adequada ao estudo de materiais maus condutores. A resolução lateral notável da análise AES é a única vantagem em relação a XPS (Delannay, 1984).

A utilização destas técnicas na caracterização dos carvões está relacionada com a existência de pequenos deslocamentos ("shifts") na posição dos máximos (picos) da energia de ligação ("binding energy") em relação à energia das ligações simples, permitindo a identificação e quantificação de substâncias quimicamente adsorvidas à superfície, a identificação de grupos funcionais e/ou heteratômicos - o que poderá ser muito útil à compreensão dos mecanismos de reacção química, da própria reactividade e eventualmente da própria termodinâmica das superfícies.

A energia de ligação ("binding energy") dos electrões  $C_{1s}$  (electrões da orbital 1s do carbono) para a ligação C-C, que para a grafite é de 284.3eV, sofre "shifts" no sentido de um aumento de energia para C=C, C≡C e ligação benzénica; por outro lado as ligações  $C_{1s}$  com átomos vizinhos de oxigénio, variam desde 286 eV a 290 eV, aumentando com o conteúdo de oxigénio C-O, C=O, O-C=O; os desvios devidos à presença de azoto são pequenos e variam desde 286 eV a 287 eV para o -NH<sub>2</sub>, -N-, -CN e -NO<sub>2</sub>. Os "shifts" do  $O_{1s}$  por ligações a carbono são normalmente pequenos e variam 532 eV a 533 eV para o C=O e C-O respectivamente; também o -OH mostra picos nesta região, pelo que os "shifts" do espectro  $C_{1s}$  pode ser usado para distinguir C-O do -OH. Os "shifts" do  $N_{1s}$  são bastante significativos variando desde 399 eV a 406 eV para -CN, -NH<sub>2</sub>, -NO, e -NO<sub>2</sub> por esta ordem (Ikeo *et al.*, 1991). Existe uma base de dados em relação a esta matéria (Wagner, 1989) com a qual é possível confrontar os registos observados.

A aplicação desta técnica de análise a um material tão complexo como é o carvão ou apenas o coque, é provavelmente uma situação onde coexistem mais de um tipo de ligações a envolver os diferentes átomos que os compõem, o que traz consigo dificuldades de interpretação dos registos complexos obtidos; a título de exemplo o azoto pirrólico possui um pico a 400.3±0.3 eV e 398.7±0.3 eV para o azoto piridínico, mas detectou-se outros tipos de ligação a envolver o azoto em carvões, conforme refere Kelly, 1991.

A interpretação dos resultados passa pelo tratamento espectral dos sinais obtidos tendo por pano de fundo um conjunto de expectativas em relação ao tipo de ligações químicas que envolvem os vários átomos e que se traduzem em restrições em relação à localização dos picos e à sua largura no espectro de energias, mas que de momento saem fora do alcance deste trabalho. A Figura 3.10 é uma tentativa arbitrária de interpretação de um registo obtido para o  $N_{1s}$  (ver a Figura 3.18).

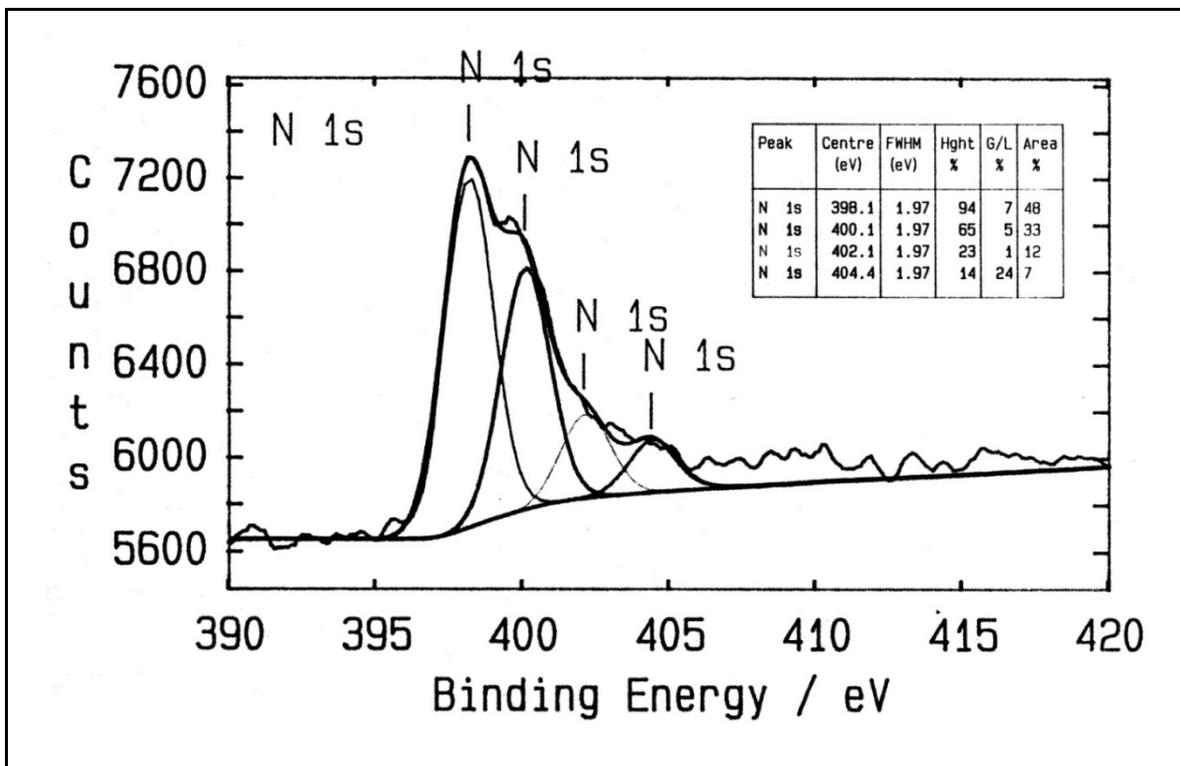


Figura 3.10 – Processamento numérico do pico referente ao azoto de uma partícula de coque atacada com NO 5000 ppm

A análise de XPS exige uma área de observação de cerca de 6x6 mm, tendo sido preparadas partículas especiais de carvão em termos de dimensões; algumas destas partículas foram submetidas ainda às mesmas operações dentro de um reactor tubular de quartzo: desvolatilização lenta em azoto R e depois ataque com um gás agente de gasificação com cerca de 2000 a 6000 ppm, durante um período de 10 minutos, e arrefecimento rápido até à temperatura ambiente em azoto R; outras, para além do procedimento anterior, foram ainda atacadas por diversos agentes de gasificação, a diferentes temperaturas. A anteceder a observação por XPS, e após fixação a um suporte de alumínio com fita-cola, as amostras foram submetidas a desgasificação em alto vácuo durante algumas horas.

A definição das condições de observação a usar (resolução e sensibilidade) têm a ver com os objectivos pretendidos; no caso presente foi dado um carácter prospectivo em que se visou a identificação de átomos presentes, pelo que se operou com baixa resolução e grande sensibilidade, com uma banda de energia de passagem do feixe de raios X de 50 eV. Em alternativa, e definidos os átomos a investigar, poder-se-ia melhorar a resolução (diminuindo a banda de energia de passagem) pelo que os picos apareceriam melhor definidos (mais estreitos), embora localizados sensivelmente no mesmo sítio, e só nestas condições de resolução é que é aconselhável proceder à identificação do tipo de ligações em que o átomo está envolvido; nestas mesmas condições a largura a meia altura é característica do átomo e da ligação em causa, ficando compreendida entre 1 a 2 eV.

A Figura 3.11, a Figura 3.12 e a Figura 3.13 ilustram os aspectos mais marcantes da análise XPS para os vários carvões e coques, para todo o espectro de energias ("survey"), e que permite identificar os principais elementos químicos presentes à superfície; as figuras 3.6 à 3.11 mostram as características dos espectros de energia 1s na vizinhança do carbono, azoto e oxigénio. Desde já se chama atenção para a

eventual presença de "artefactos" (isto é materiais que não fazem parte do material a analisar, e que estão presentes circunstancialmente) e que só são perceptíveis tendo em conta o maior número de registos de que se dispôs e que não é possível reproduzir aqui.

Para os vários carvões ensaiados (G5, A1, M2, P0 e hulha B0) verifica-se a existência de diferenças profundas em termos de composição (ver Figura 3.11 a,b,c e Figura 3.12 a,b,c); nos mesmos materiais, não se observa quaisquer diferenças de composição entre a superfície exterior e o interior (numa superfície resultante de fractura) e de que não se apresenta figuras. A complexidade estrutural do material traduz-se num maior aumento da linha de base com o aumento da energia de ligação "binding energy"  $B0 > M2 > P0 > G5$ ; também o ataque com agentes de gasificação faz aumentar o nível de base e que deverá estar relacionado com a acumulação de produtos de reacção à superfície (Figura 3.13 c).

O processo de desvolatilização dos carvões traduz-se por um empobrecimento generalizado em oxigénio, não se observando diferenças de composição entre a superfície exterior e o interior e que foi observado em P0D e M2D; por outro lado os picos referentes ao carbono em todos os coques oriundos do carvão vegetal (Figuras 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19) centram-se sobre o mesmo valor da energia de ligação, contrastando com o carvão tal e qual (Figura 3.15); esta conclusão é válida ainda para G5 e todos os coques ensaiados, independentemente da sua proveniência, que por razões de espaço não se apresentam aqui. O oxigénio tem um comportamento menos nítido que resulta da presença de cinzas acumuladas à superfície.

Um aspecto notável que se pode constatar é a semelhança que existe entre os espectros obtidos a partir de superfícies limpas dos coques de diferente proveniência, conforme ilustram as Figuras 3.12 c e 3.13 b; recorde-se que o processo de preparação dos vários coques foi idêntico, sugerindo uma composição de equilíbrio dependente da temperatura de preparação dos respectivos coques e possivelmente do tempo.

No entanto, talvez o aspecto mais marcante deste conjunto de observações, seja a diferença notável que existe, para uma partícula de coque sujeita a ataque com NO, entre o interior da partícula, em que se constata a existência de uma composição em tudo idêntica à do mesmo material não atacado, e a superfície exterior; de facto, a superfície exterior, para além de mostrar a presença de óxidos metálicos (cinzas) que não foram varridas pela passagem do gás, mostra ainda a presença de quantidades apreciáveis de azoto e oxigénio quimicamente ligados à superfície que tiveram indubitavelmente origem no agente de gasificação. Esta observação é válida para um coque não poroso como o P0D (não faz parte das figuras), e igualmente válida para o muito mais poroso coque M2D (ver Figuras 3.13 b e 3.13 c). Este aspecto pode ser mais nitidamente avaliado na Figura 3.18 quando comparada com as Figuras 3.17 e 3.19; é ainda interessante o pequeno "shift" do pico do carbono no sentido do aumento da "binding energy" e o "shift" do pico do oxigénio no sentido contrário quando se compara com uma superfície não atacada. A principal conclusão a retirar destas observações é a de que a reacção com o agente de gasificação se desencadeia exclusivamente à superfície externa das partículas independentemente da porosidade e "reactividade" destas, e que ele permanece adsorvido quimicamente à superfície; por outro lado se se pensar que a profundidade de interacção das radiações é limitada às primeiras camadas de átomos, é provável que a quantidade de azoto ligado à superfície seja importante.

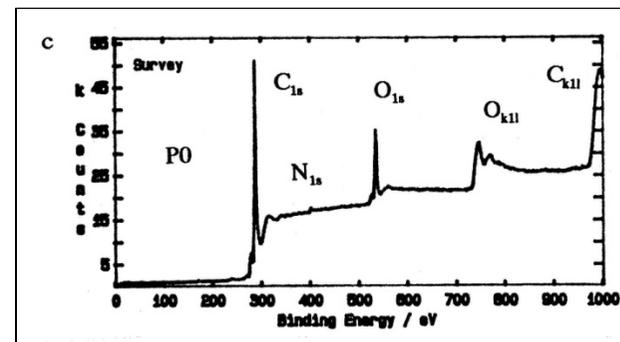
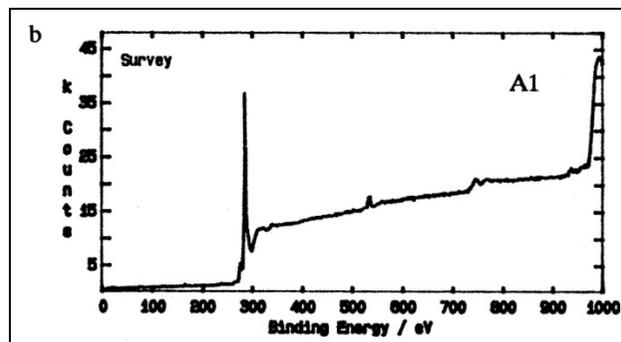
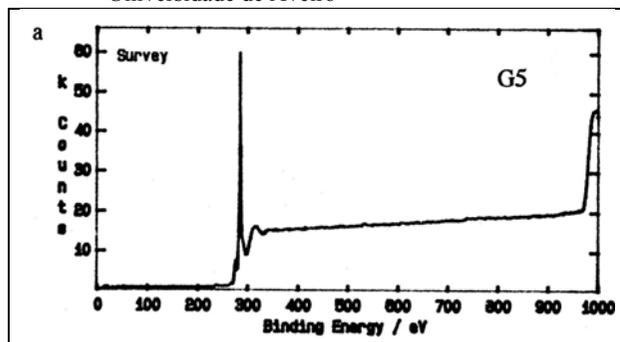


Figura 3.11 a,b,c – Espectro de energias XPS (survey) da superfície de G5, A1 e P0

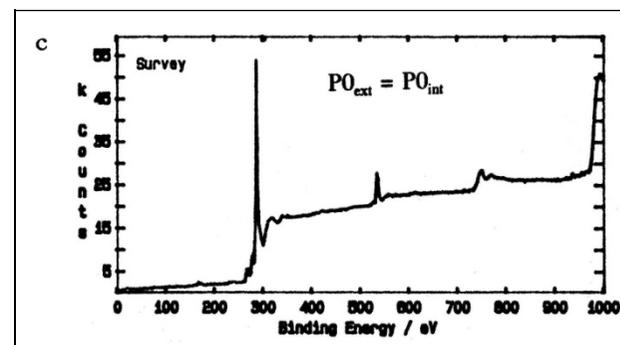
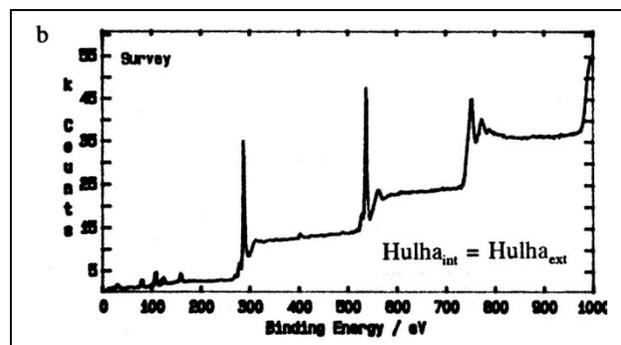
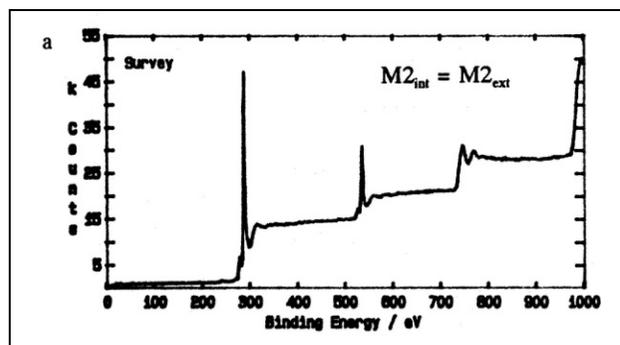


Figura 3.12 a,b,c – Espectro de energias XPS (survey) da superfície de M2, hulha e P0D

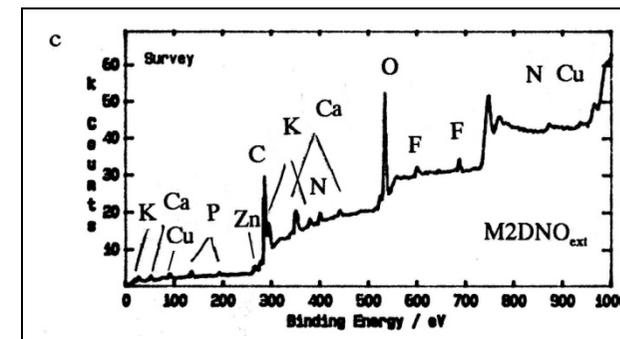
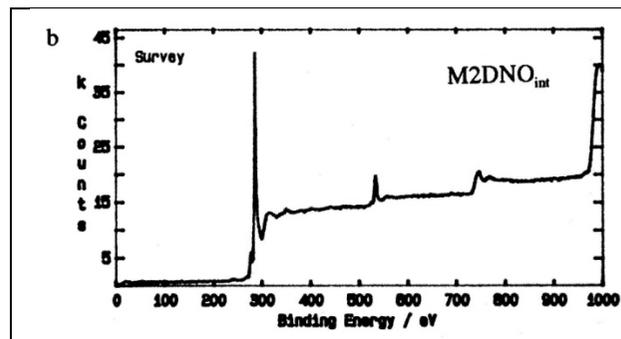
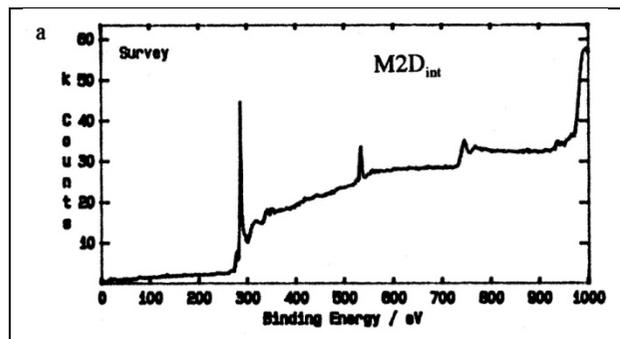


Figura 3.13 a,b,c – Espectro de energias XPS (survey) da superfície de M2D, M2DNO interior e M2DNO exterior

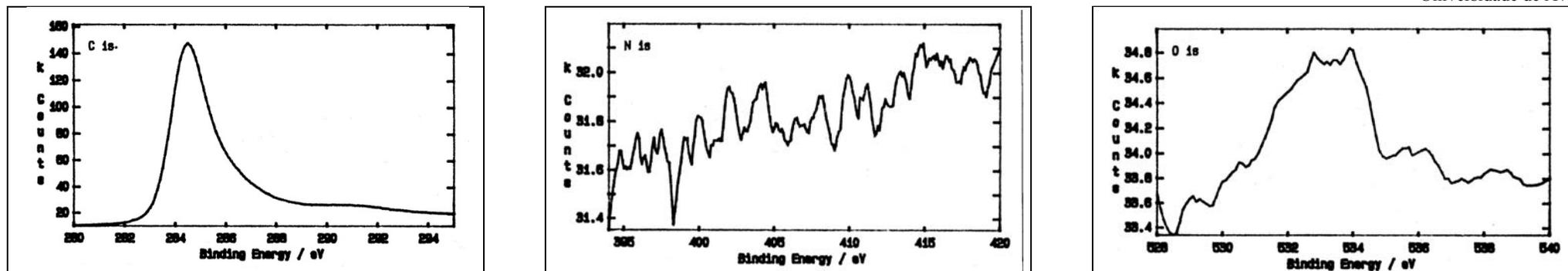


Figura 3.14 – Espectro de energias XPS da superfície (exterior) de G5 para os elementos C,N,O

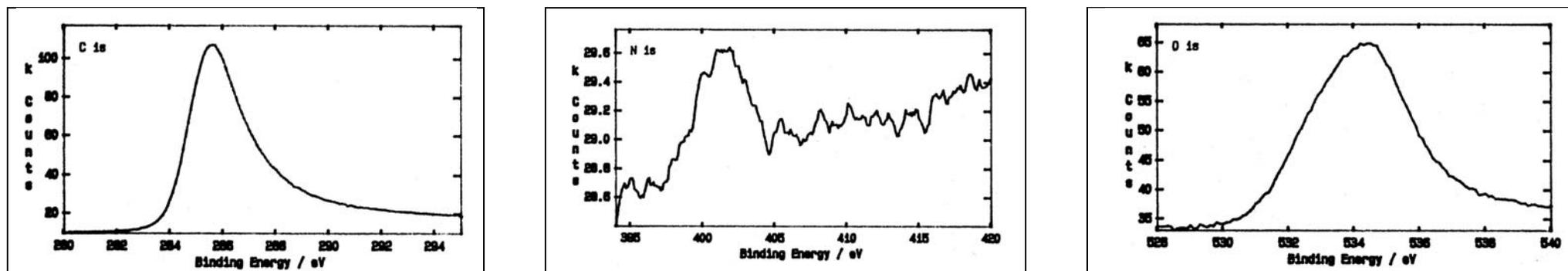


Figura 3.15 – Espectro de energias XPS da superfície (interior) de M2 para os elementos C,N,O

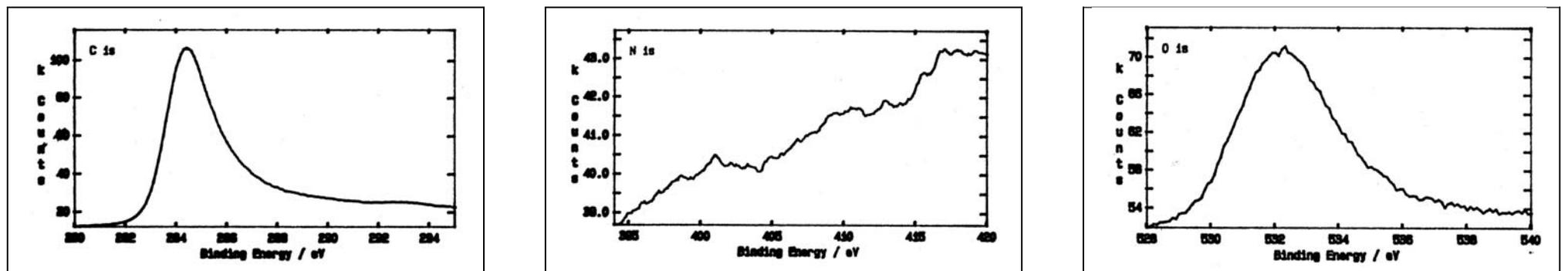


Figura 3.16 – Espectro de energias XPS da superfície interior de M2D para os elementos C,N,O

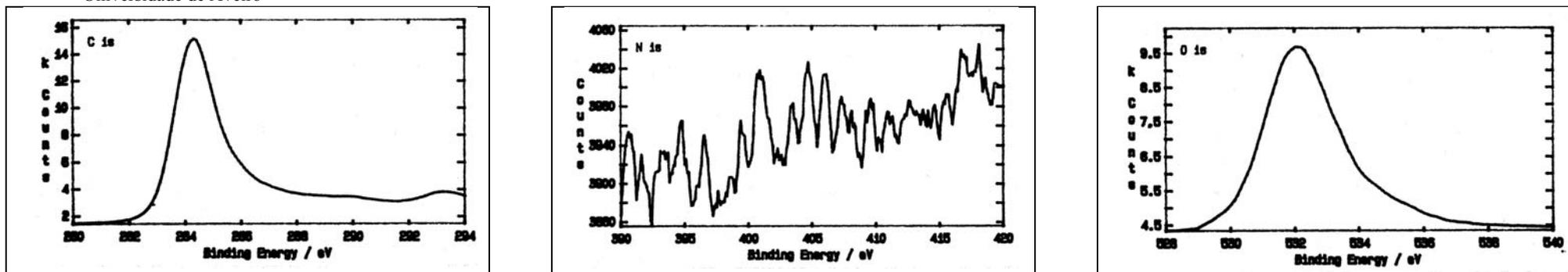


Figura 3.17 – Espectro de energias XPS da superfície exterior de M2D para os elementos C,N,O

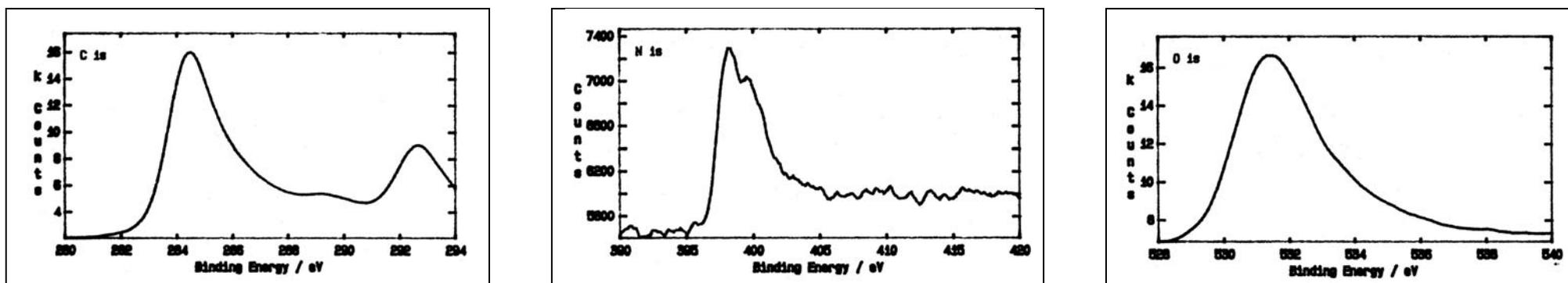


Figura 3.18 – Espectro de energias XPS da superfície exterior de M2DNO para os elementos C,N,O

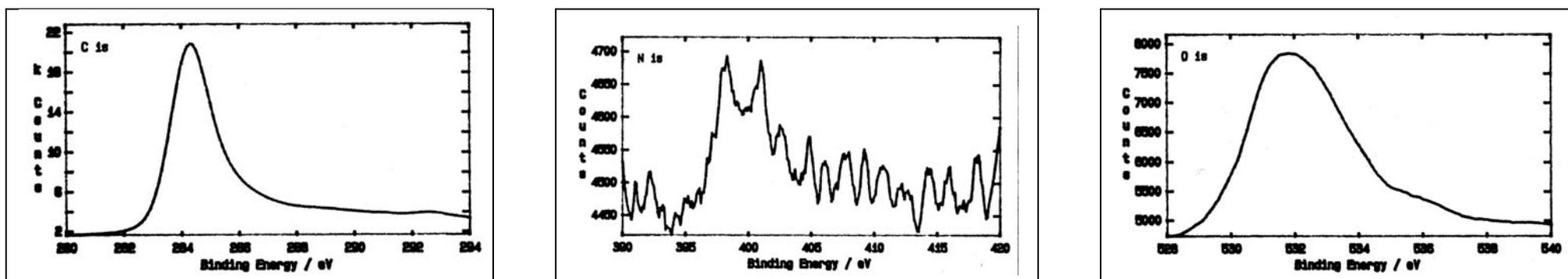


Figura 3.19 – Espectro de energias XPS da superfície interior de M2DNO para os elementos C,N,O

Em contraponto, e em relação à análise XPS de coques M2D tratados com NO (M2DNO) a diferentes temperaturas, ou com outros agentes de gasificação (nomeadamente CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> e CO), entendeu-se que, por as condições de gasificação não terem sido as mais adequadas sob o ponto de vista da garantia da oportunidade das várias superfícies externas se encontrarem com o agente de gasificação, a concentração em equivalente-de-oxigénio do agente de gasificação ser diferente, a extensão da remoção das cinzas acumuladas à superfície ser desconhecida, o número de amostras disponíveis ser insuficiente, e as condições de observação (50 eV por passagem) não permitirem uma melhor definição dos picos - quaisquer conclusões a retirar arriscar-se-iam a não ser representativas.

O esclarecimento das incertezas detectadas passa pela cuidada preparação das amostras de coque (temperatura, tempo e pureza do gás inerte), de ataque à superfície (uniformidade), de limpeza das cinzas que se acumulam à superfície. Um conjunto de condições adequadas à preparação de superfícies adequadas aos estudos referidos no parágrafo anterior, seriam a gasificação das partículas com cerca de 2000 ppm em equivalente-oxigénio durante 1 a 5 minutos (dependendo do material e da temperatura). Para propiciar às superfícies exteriores igual oportunidade de reacção com o agente de gasificação recomenda-se que o processo seja efectuado em leito fluidizado. Com amostras bem preparadas é possível a minimização da presença de artefactos e a obtenção de espectros representativos, capazes de serem interpretados à luz do conhecimento disponível (bases de dados de espectros de energias vs tipos de ligação).

### 3.2.8 - Difracção de raios-X

A técnica de difracção de raios-X propicia uma medida do grau de ordem ou organização molecular presente e pode ainda indicar a dimensão das cristalites que possam compor o material. Para o efeito o material depois de finamente dividido num almofariz, é irradiado por um feixe de raios-X que ao interagir com os planos cristalográficos dos materiais em análise sofrem difracção, isto é são desviados sob ângulos característicos da natureza (composição) do material, correspondendo a picos de maior intensidade no detector e com uma dispersão (ou largura de pico) relacionada com o tamanho das cristalites que compõem o material ou com a presença de defeitos na estrutura cristalina (Edwards, 1989) que compõem o material. Uma utilização adicional desta técnica para pequenos ângulos de difracção (SAXS) permite a determinação da área superficial de todos os poros (abertos e fechados).

Os coques isotrópicos são os coques menos densos e mais desorganizados fazendo pressupor uma grande diversidade de estruturas moleculares e superficiais; ao contrário as estruturas anisotrópicas apresentam os seus átomos em elevado estado de organização estrutural e portanto estabilizados numa rede cristalina de difícil acesso e só acessíveis nos pontos da rede cristalina em que há arestas ou defeitos, elementos heteratômicos ou impurezas inorgânicas. Os carbonos microporosos apresentam uma estrutura extremamente desordenada como foi revelado por análise TEM de alta resolução (McEnamey, 1989).

Uma análise de difracção de raios-X vem na Figura 3.20 para os vários coques, donde se conclui o elevado grau de isotropia de todos eles com a excepção da grafite. A localização dos picos evidencia a sua composição carbonosa, mas os máximos do composto de referência (grafite C, ref 26-1077) apresentam ângulos de Bragg (2 $\theta$ ) em 26.6, 43.9, 45.6, 54.8 e 80.0 o que se verifica claramente na grafite G5D embora com "shifts" que evidenciam distâncias interplanares ligeiramente superiores.

A grafitização do coque obriga a que as cristalites de carbono possuam mobilidade suficiente para alinhar e coalescer em maiores estruturas. A mobilidade é reforçada se o material for rico em hidrogénio, exibindo plasticidade ao ser aquecido. Níveis elevados de oxigénio, por outro lado, levam ao desenvolvimento de ligações cruzadas que conferem rigidez, dificultando a mobilidade das estruturas e portanto a grafitização. Embora haja uma plethora de factores a influenciar a reactividade do coque durante a sua gasificação, esta reactividade é geralmente maior para os carbonos mais desorganizados já que estes contêm uma maior proporção de "edge-carbons", precisamente os mais reactivos. A incapacidade de se tornar ordenado confere aos coques de origem vegetal uma elevada reactividade ao oxigénio. Wornat *et al.* (1994) realizou análise de difracção de raios-X de coques derivados de materiais vegetais e concluiu que a ausência de picos a 25 ° e a 44 ° no espectro traduziam o seu estado amorfo.

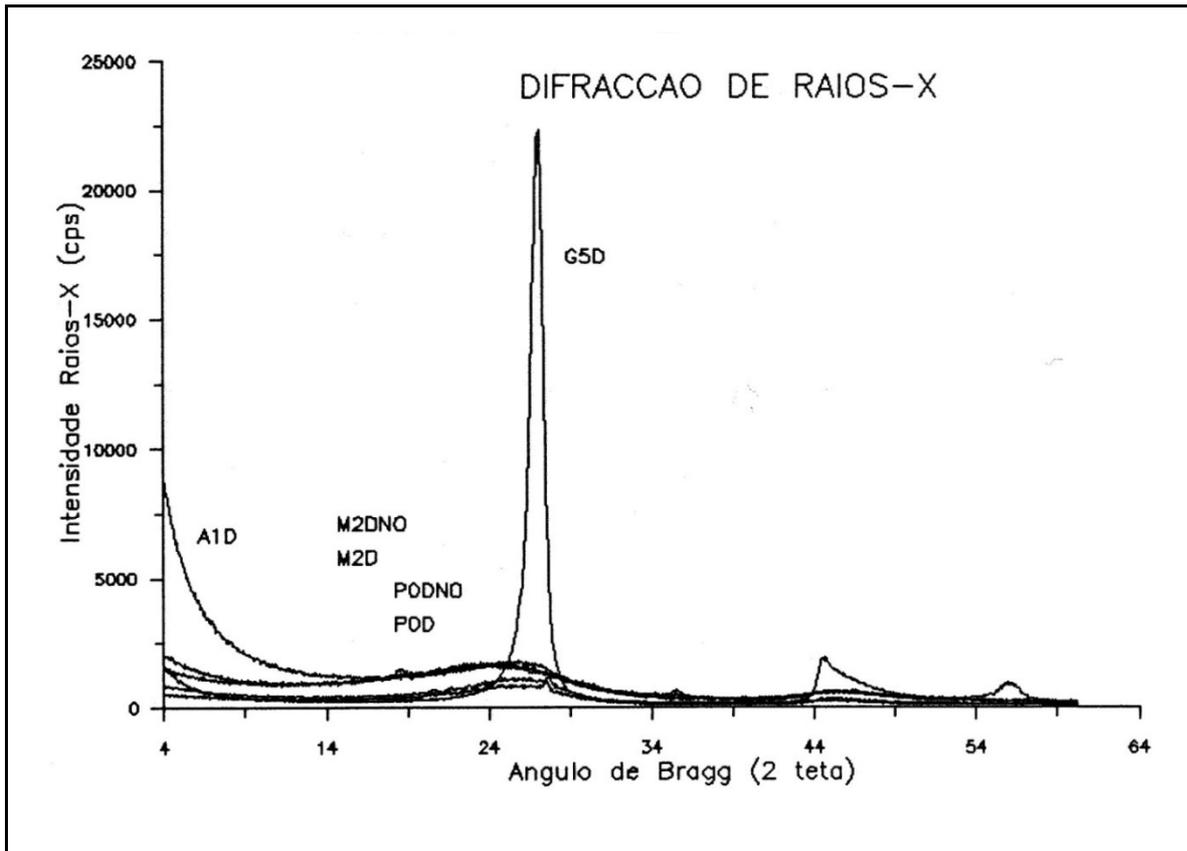


Figura 3.20 -Análise por difracção de raios-X de coques tratados sob partículas de 1400-2000  $\mu\text{m}$

### 3.3 - Leito (composição e caracterização)

O leito ou enchimento é o suporte sólido ("diluyente") das partículas reactivas de coque. De acordo com a mobilidade das partículas dentro do reactor assim se definem diversos tipos de reactores; cada reactor tem assim condições de escoamento e portanto de transferência de massa e calor específicos. Num reactor de leito fluidizado o enchimento é móvel no sentido em que as partículas descrevem trajetórias mais ou menos erráticas, pelo que a temperatura é muito uniforme em todo o leito; as partículas do enchimento apresentam dimensões pequenas. Num leito fixo as partículas carecem de mobilidade, isto é, as partículas ocupam sempre a mesma posição no leito, e, ao contrário de um leito fluidizado, podem existir diferenças significativas na temperatura entre os vários locais, embora normalmente tal não seja desejável e se propiciem condições para que tal não suceda; as partículas do enchimento são relativamente grandes. Naturalmente a mobilidade das partículas afecta enormemente as características do escoamento gasoso. Por outro lado o tamanho, densidade e até a forma das partículas que constituem o leito afectam também as características de escoamento.

As propriedades do leito com relevo para os estudos em causa, incluem: a densidade, a forma das partículas, a composição química, o tamanho das partículas (diâmetro médio de Sauter  $d_{12}$ ), a fracção de vazios interparticulares (porosidade do enchimento fixo ou fluidizado), a capacidade calorífica e a condutibilidade térmica.

Como foi já indicado anteriormente, o quartzo foi o material de base escolhido para suporte ao leito, pois é um material bastante inerte sob o ponto de vista das reacções em estudo. A utilização de outros enchimentos sólidos (CaO, cinzas, etc.) tem interesse no estudo de fenómenos de adsorção e catálise envolvendo alguns dos gases atrás referidos (caso do  $\text{SO}_2$ ). A condutibilidade térmica e a capacidade calorífica das partículas do leito (quartzo) dependem da temperatura e vêm apresentadas no Apêndice 1.

Para além do quartzo que compõe o enchimento ou paredes, há ainda aço refractário a contactar com o gás. A composição do aço foi analisada por EDS e está sensivelmente de acordo com o que é especificado na norma do aço AISI-310 (Perry's, 1973). Com vista a caracterizar as perdas de calor através das paredes no caso do reactor RPFZ, foi reunida a informação respeitante à capacidade calorífica e condutibilidade térmica quer do aço AISI-310 quer do isolamento térmico.

Uma compilação e tratamento das várias propriedades dos materiais sólidos referidos foi efectuado por Matos, 1995; entendeu-se transcrever para este texto a informação respeitante à capacidade calorífica, a condutibilidade térmica e respectivas equações de regressão, que vêm dadas por

$$cp \left[ \text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1} \right] = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3 \left( \frac{1}{T} \right)^2 \quad [\text{K}] \quad (\text{Eq. 3.1})$$

e por

$$k \left[ \text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1} \right] = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \quad [\text{K}] \quad (\text{Eq. 3.2})$$

com coeficientes de correlação superiores de 0.99; os coeficientes polinomiais respectivos vêm tabelados na Tabela 3.7e Tabela 3.8.

Tabela 3.7 – Coeficientes de regressão da capacidade calorífica a pressão constante de alguns materiais sólidos do reactor

Sólido	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	gama [K]	Ref
Grafite	0.58987E+03	0.18965E+01	-0.64858E-03	-0.35726E+08	300 a 1500	1
AISI-316	0.52327E+03	0.51657E-01	0.38140E-04	-0.72929E+07	400 a 1500	2
Sílica	0.10350E+04	0.14073E+00	0.84400E-05	-0.29974E+08	300 a 1200	2

1 (Stull and Prophet, 1971)

2 (Incropera, 1985)

Tabela 3.8 – Parâmetros de regressão da condutibilidade térmica de vários materiais sólidos que constituem o leito

Sólido	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	gama [K]	Ref
Aço AISI 316	0.11426E+02	0.54712E-02	0.12195E-04	-0.45381E-08	400 a 1500	2
Carbono amorfo	0.20564E+00	0.62088E-02	-0.62138E-05	0.23579E-08	200 a 1500	2
Lã de rocha	0.23528E-01	-0.73254E-05	0.92838E-07	0.18169E-09	323 a 673	1
Cerablanket 96	-0.45451E-01	0.24440E-03	-0.95893E-07	0.10108E-09	473 a 1273	1
Cerablanket 128	-0.55756E-01	0.30830E-03	-0.19194E-06	0.11791E-09	473 a 1273	1
Sílica	0.88416E+00	0.24038E-02	-0.33198E-05	0.29008E-08	300 a 1200	2

1 (folhetos do fabricante)

2 (Incropera, 1985)

### 3.3.1 - Leito do reactor RLFZ

O material seleccionado para constituir o enchimento do reactor de leito fluidizado laboratorial foi o quartzo preparado de acordo com a técnica referida na sec.2.6.2. A análise da distribuição do material triturado mostrou um padrão complexo porque houve necessidade de triturar as fracções mais grossas, pelo que se considerou uma relação linear simples entre a frequência acumulada e a raiz quadrada do diâmetro.

A granulometria escolhida para o leito fluidizado RLFZ foi a que compreendia partículas entre 125 e 180  $\mu\text{m}$ , tendo sido seleccionada de entre outras granulometrias de tal modo que o caudal de gás fosse o mais pequeno possível para evitar elutriação significativa (em especial, na operação com as granulometrias mais pequenas de carvão), mas suficiente para garantir um certo excesso relativamente ao caudal

necessário à operação dos analisadores (cerca de  $1.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), permitindo ainda um leito borbulhante com boas características de fluidização. A instalação do enchimento no reactor era realizada a frio.

A forma das partículas não se pode considerar propriamente esférica, mas antes irregular com arestas angulosas: a esfericidade ( $\phi_s$ ) adoptada para estas partículas foi de 0.67 de acordo com Kunii & Levenspiel, 1991. As várias características das partículas deste leito vêm na Tabela 3.9, e foram determinadas experimentalmente. A massa de partículas do leito era de cerca de 150 gramas, dando um leito com uma altura muito semelhante ao diâmetro. Na condição de mínima fluidização a expansão do leito é pequena e certamente não superior a 10 % em volume.

Apesar de puro inicialmente, o leito foi sendo gradualmente contaminado pelas operações de combustão local do coque. A contaminação, visível em termos de coloração, foi observada por SEM (ver Fot.3.10) e sumariamente identificada por EDS ao microscópio electrónico. Esta contaminação não era lixiviável com água-régia. A consequência desta contaminação traduzia-se em falhas de fluidização a alta temperatura (superior a cerca de  $880 \text{ }^\circ\text{C}$ ), mais marcadas quando o leito continha as partículas de carvão mais pequenas e nas temperaturas mais altas. Um leito novo não apresentava estes problemas. A explicação deste fenómeno parece ser devida à existência de pequenos glóbulos, compostos por óxidos de K, Ca e Fe que adquirem estado pastoso a alta temperatura provocando a aglutinação de partículas adjacentes; esta aglutinação é reversível, isto é, se se agitar o leito mecanicamente ou se se baixar a temperatura, as partículas adquiriam o comportamento fluidizado normal.

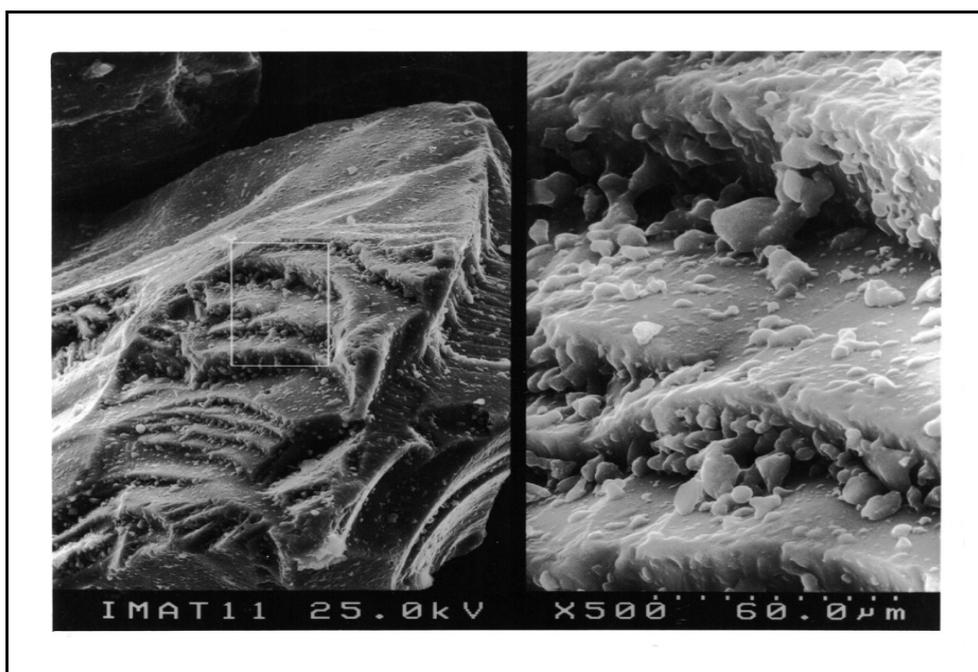


Figura 3.21 – Aspecto das partículas contaminadas de leito do reactor RLFZ

Na Tabela 3.9 vêm as propriedades de interesse para o fenómeno da fluidização. Alguns dos valores foram determinados laboratorialmente enquanto que outros foram retirados da literatura. A porosidade de leito fixo foi determinada por deposição natural ao ar sem compactação.

### 3.3.2 - Leito do reactor RLFZ

O leito seleccionado para o reactor RLFZ era composto de partículas de quartzo com dimensões compreendidas entre  $500$  a  $710 \mu\text{m}$ , pertenciam à mesma série das do reactor RLFZ, admitindo-se a mesma esfericidade de 0.67. A massa de leito utilizado era de cerca de 140 gramas, correspondendo a uma altura de partículas de 5 cm. As partículas de carvão eram dispersas em cerca de metade do volume do leito. As características do leito estão indicadas na Tabela 3.9. A instalação do leito no reactor era realizada a frio.

### 3.3.3 - Leito do reactor RPFZ

O leito do reactor RPFZ foi preparado por crivagem de areia da praia, pelo que é composta fundamentalmente de sílica, embora se reconheça a existência de outros componentes, em especial silicatos e carbonatos de cálcio. Os ensaios preliminares de avaliação das performances do reactor (estratégias de pré-aquecimento, velocidade mínima de fluidização, perdas de carga, etc.) e equipamentos auxiliares, foram efectuados com partículas com dimensões compreendidas entre 500 e 710  $\mu\text{m}$ ; a esfericidade correspondente à areia arredondada por erosão natural é de 0.86 (Kunii and Levenspiel, 1991). A massa de leito utilizado era de cerca de 24 quilogramas, correspondendo a uma altura de leito de 24 cm. A expansão do leito por fluidização era pequena e da mesma ordem de grandeza do reactor RLFZ. Uma listagem das propriedades do enchimento vem documentada na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Propriedades das partículas de enchimento dos reactores RLFZ, RLFX e RPFZ

Aplicação (reactor)	RLFZ	RLFZ	RPFZ	Ref.
Origem/composição	quartzo	quartzo	areia	-
Massa volúmica ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	2.65	2.65	2.62	1
Porosidade do leito fixo $\chi_b$	0.464	0.340	0.414	1
Esfericidade $\phi_s$	0.67	0.67	0.86	2
Diâmetro superior	180	710	710	1
Diâmetro inferior	125	500	500	1
Diâmetro de Sauter $d_{12}$	150	596	596	1

1 (valores experimentais)  
2 (Kunii and Levenspiel, 1991)

## 3.4 - Gases

### 3.4.1 - Introdução

Ao contrário dos carvões, os gases são substâncias com composição bem definida e com as respectivas propriedades mais ou menos bem conhecidas *a priori*. As propriedades dos gases a considerar dependem do processo em estudo (equilíbrio químico, a cinética química, o transporte, a análise, etc.)

Para os vários tipos de gases considerados de relevo no âmbito das reacções de gasificação do coque, e tendo em vista a sua implementação em modelos matemáticos, foram reunidas informações relativas a propriedades de gases puros na forma gráfica, tabelar ou paramétrica. O tratamento desta informação e nomeadamente a sua formatação foi condicionada pelo tipo de estudo em que foram utilizados e evidentemente pela própria disponibilidade de dados. Assim foram considerados dois grupos de componentes: um em que se dispunha apenas da informação termodinâmica essencial aos estudos de equilíbrio químico (mais de 60 componentes), e outro em que foi possível dispor ainda de informação relativa às propriedades de transporte (cerca de 13 componentes apenas) necessários aos estudos de cinética, de transferência de massa e de calor.

As propriedades referidas nas secções anteriores são conhecidas ou previsíveis para cada componente enquanto puro. A informação reunida foi devidamente enquadrada em ficheiros acessíveis a programas de tratamento de dados (ver Matos, 1995). Essas propriedades incluem-se nas seguintes categorias:

- propriedades termodinâmicas: entalpia, entropia, calor específico (equilíbrio químico);
- propriedades de transporte: viscosidade, condutibilidade térmica e difusividade gasosa (cinética);
- propriedades críticas e de ebulição: temperatura, pressão e volume específico (propriedades de transporte).

Complementarmente, entendeu-se reunir informação específica relativa a outras propriedades:

- propriedades espectrofotométricas: emissão ou absorção da luz ultravioleta, visível e infravermelha usadas nos métodos instrumentais de análise dos gases;
- aplicações, toxicidade, propriedades organolépticas;
- reacções químicas.

A utilidade das propriedades atrás referidas advém do facto de elas serem necessárias ao cálculo das propriedades das misturas. A aproximação de comportamento ideal para cada componente em mistura permite simplificar os cálculos; no presente caso considerou-se que esta aproximação é razoável nas condições de temperatura e pressão em que as reacções decorrem.

### 3.4.2 - Propriedades termodinâmica

As variáveis termodinâmicas com mais interesse para os estudos de equilíbrio químico em fase gasosa homogénea e heterogénea necessários a este trabalho incluem a temperatura e a pressão para além da composição elementar do sistema.

Nas condições de pressão e temperatura em que decorrem as reacções químicas, a aproximação dos gases perfeitos é normalmente adequada; nestas condições a equação de estado que relaciona a composição com a temperatura e pressão é dada por

$$PV = n_T R^* T \quad (\text{Eq. 3.3})$$

com

$$n_T = \sum_{i=1}^N n_i + n_0 \quad (\text{Eq. 3.4})$$

embora se registem desvios para casos de H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> às condições de temperatura ambiente.

No entanto é necessária a segunda lei da termodinâmica para descrever qual a composição de equilíbrio da mistura. A composição de equilíbrio do sistema pode determinar-se a partir na minimização da energia livre de Gibbs desse sistema, a temperatura e a pressão especificadas, a partir da energia livre de formação padrão de cada espécie química pura,  $g$ , que é a energia livre da reacção de formação dessa espécie a partir dos seus elementos químicos na forma de moléculas simples (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>graf</sub>, etc.), e pode calcular-se a partir de

$$g_i^\circ = g_{i,f}^\circ(T, 1\text{atm}) = \Delta g^\circ = \Delta h^\circ - T \Delta s^\circ \quad (\text{Eq. 3.5})$$

em que

$$\Delta s^\circ = \sum_{j=1}^J v_j s_{j,T}^\circ \quad (\text{Eq. 3.6})$$

e

$$\Delta h^\circ = \sum_{j=1}^J v_j h_{j,T}^\circ = \sum_{j=1}^J v_j h_{j,298}^\circ + \sum_{j=1}^J v_j (h_{j,T}^\circ - h_{j,298}^\circ) \quad (\text{Eq. 3.7})$$

em que os coeficientes estequiométricos ( $v_j$ ) são negativos para os reagentes e positivos para os produtos. Os valores de  $h_{j,298}^\circ$ ,  $(h_{j,T}^\circ - h_{j,298}^\circ)$  e  $s_{j,T}^\circ$  vêm nas Tabelas de JANNAF (Stull e Prophet, 1971), a intervalos de 100 K. Para valores intermédios faz-se a respectiva interpolação com base em polinómios de interpolação; os procedimentos de interpolação utilizados vêm descritos por Conte and de Boor, 1981.

Em alternativa, a entropia absoluta da substância pura,  $s_{j,T}^{\circ}$ , pode ser determinada a partir da entropia absoluta da substância às condições de referência de pressão e temperatura,  $s_{j,T^{\circ}}^{\circ}$ , e da capacidade calorífica a pressão constante, dados por

$$s_{j,T}^{\circ} = s_{j,T^{\circ}}^{\circ} + \int_{T^{\circ}}^T \frac{cp_j^{\circ}}{T} dT \tag{Eq. 3.8}$$

De igual modo, a variação de entalpia de uma substância pura,  $(h_{j,T} - h_{j,298})$ , pode determinar-se a partir da capacidade calorífica pressão constante, por

$$h_{j,T}^{\circ} - h_{j,T^{\circ}}^{\circ} = \int_{T^{\circ}}^T cp_j^{\circ} dT \tag{Eq. 3.9}$$

As citadas condições de referência são estabelecidas de acordo com a existência de valores tabelados para  $s_{j,T^{\circ}}^{\circ}$  e  $h_{j,T^{\circ}}^{\circ}$ ; nas tabelas de JANNAF os valores apresentados têm como referência  $P^{\circ}=1$  atm e  $T^{\circ}=298$  K. Para um gás real puro, verifica se que a capacidade calorífica a pressão constante de uma espécie,  $cp$ , apresenta uma certa dependência da temperatura. A expressão de regressão utilizada para estimar esta propriedade é um polinómio. Os parâmetros de regressão polinomial do 3º grau para vários gases vêm apresentados por Yaws (1976). No entanto, por se dispor dos dados tabelados a 1 atm nas tabelas de JANNAF, foi também ensaiada a regressão polinomial dos dados. O modelo de regressão que apresentou os melhores resultados para todos os gases é dado por

$$cp_j^{\circ} \text{ (cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3\left(\frac{1}{T}\right)^2 \text{ [K]} \tag{Eq. 3.10}$$

com coeficientes de correlação típicos de 0.999; os coeficientes polinomiais para vários gases e as gamas de temperatura em que as equações são válidas vêm na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Coeficientes de regressão da capacidade calorífica a pressão constante de alguns gases (Eq. 3.10)

Gás	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	gama [K]	Ref
Ar	4.9700E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	250 a 1500	1
Air	5.9451E+00	2.3564E-03	-4.5287E-07	3.1872E+04	250 a 1500	2
CO	5.5581E+00	3.1708E-03	-8.5348E-07	4.8515E+04	250 a 1500	3
CO <sub>2</sub>	7.9405E+00	7.3972E-03	-2.2577E-06	-9.7555E+04	250 a 1500	3
H <sub>2</sub>	7.1806E+00	-5.9276E-04	6.4130E-07	-1.4286E+04	250 a 1500	3
H <sub>2</sub> O	6.4806E+00	3.7046E-03	-3.6105E-07	4.2558E+04	250 a 1500	3
N <sub>2</sub>	5.6460E+00	2.7775E-03	-6.6598E-07	4.9736E+04	250 a 1500	3
NO	5.5783E+00	3.5495E-03	-1.0610E-06	5.2425E+04	250 a 1500	3
NO <sub>2</sub>	7.3296E+00	7.8442E-03	-2.6407E-06	-5.7153E+04	250 a 1500	3
N <sub>2</sub> O	8.4272E+00	6.9778E-03	-2.1911E-06	-9.8693E+04	250 a 1500	3
NH <sub>3</sub>	5.2596E+00	1.0460E-02	-2.2752E-06	2.9223E+04	250 a 1500	3
O <sub>2</sub>	5.9393E+00	3.4704E-03	-1.0844E-06	1.1325E+04	250 a 1500	3
SO <sub>2</sub>	8.9387E+00	6.3529E-03	-2.1560E-06	-1.0312E+05	250 a 1500	3

1 (Perry's,1973)  
 2 (Incropera,1985)  
 3 (Stull and Prophet,1971)

### 3.4.3 - Propriedades de transporte de gases puros

Os modelos matemáticos usados na análise dos resultados cinéticos fazem uso extensivo das diversas propriedades dos gases às condições de operação. A utilização de expressões teóricas baseadas na teoria cinética de gases para o seu cálculo necessita de ser feita com precaução, pois em vários casos não

traduz com a fidelidade desejada o seu valor, como é o caso dos gases constituídos por moléculas polares, moléculas excitadas (radicais e iões) e moléculas de cadeia longa. Nestas circunstâncias devem usar se métodos empíricos ou correlações.

A pesquisa bibliográfica efectuada não ofereceu dados tabelados suficientes para as propriedades de todos os gases e em todas as gamas de temperatura desejadas. Por outro lado foram encontradas várias fórmulas de regressão linear (Yaws, 1976), tabelas de valores (Spiers, 1977; Perry's, 1973), fórmulas de base empírica e/ou teórica com parâmetros conhecidos (Spiers, 1977; Weber, 1979) e ábacos (Perry's, 1973).

Foi levado a efeito um conjunto de estudos comparativos entre as diversas fontes, tendo se concluído (comparando com as tabelas) que as fórmulas derivadas da teoria cinética dos gases representavam razoavelmente os gases puros para a viscosidade e condutibilidade térmica. No entanto gases com acentuada polaridade (H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>) apresentavam significativos desvios. A interpolação em ábacos generalizados (Perry's, 1973) para estudos comparativos tem certamente algum interesse mas apresentará os mesmos problemas de representatividade das expressões empíricas e/ou teóricas, atrás referidas. Tendo em vista a aplicação computacional, a solução mais adequada e rigorosa é a utilização de fórmulas de regressão de tipo polinomial com parâmetros determinados para cada gás.

- Viscosidade dinâmica de gases puros

A fórmula de Chapman Enskog (Bird *et al.*, 1960) é a expressão com base teórica que melhor se adequa ao cálculo da viscosidade dos gases. Esta expressão baseia se na teoria cinética de gases e aplica se a gases monoatômicos e poliatômicos a baixa pressão; o desvio padrão apresentado é de cerca de 1.5 a 13 %, com a exceção de H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>. Para o caso do vapor de água e do amoníaco, verificou-se que a fórmula de Stiel Thodos (Perry's, 1973) aplicável a gases polares e não polares, apresentava os erros mais baixos (cerca de 4 a 10 %). Uma lista de coeficientes de regressão polinomial do 2º grau é apresentada em Yaws, 1976. Os coeficientes polinomiais usados neste trabalho são calculados por regressão polinomial, a partir dos dados tabelados a 1atm (Spiers, 1977). O modelo de regressão que apresentou os melhores resultados para todos os gases é dado por

$$\mu_i \left[ \text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1} \right] = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \quad [\text{K}] \quad (\text{Eq. 3.11})$$

com coeficientes de correlação de cerca de 0.999; os coeficientes polinomiais para vários gases e as gamas de temperatura (K) em que são válidos vêm apresentados na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 – Parâmetros de regressão da viscosidade dinâmica de alguns gases puros (Eq. 3.11)

Gás	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	gama (K)	Ref
Ar	5.0458E-06	6.3459E-08	-1.7506E-11	3.7009E-15	250 a 1500	2
Air	2.7895E-06	6.0175E-08	-2.6799E-11	6.9325E-15	250 a 1500	2
CO	3.0012E-06	5.6504E-08	-2.3998E-11	6.2734E-15	250 a 1500	2
CO <sub>2</sub>	-1.6636E-06	6.3064E-08	-2.6223E-11	5.8813E-15	250 a 1500	2
H <sub>2</sub>	3.3007E-06	2.0186E-08	-3.8324E-12	6.3827E-16	250 a 1500	2
H <sub>2</sub> O	-4.2017E-03	4.5346E-05	-5.0862E-09	1.5565E-12	250 a 1500	2
N <sub>2</sub>	3.1619E-06	5.6192E-08	-2.4148E-11	6.1370E-15	250 a 1500	2
NO	5.6770E-05	4.8140E-07	-8.4340E-11	0.0000E+00	300 a 1500	1
NO <sub>2</sub>	-8.3801E-06	9.5423E-08	-4.7640E-11	1.1857E-14	250 a 1500	3
N <sub>2</sub> O	3.2280E-05	4.4540E-07	-7.7080E-11	0.0000E+00	300 a 1500	1
NH <sub>3</sub>	-9.3720E-06	3.8990E-07	-4.4050E-11	0.0000E+00	300 a 1500	1
O <sub>2</sub>	2.6918E-06	6.8519E-08	-2.9857E-11	7.5600E-15	250 a 1500	2
SO <sub>2</sub>	-3.7930E-06	4.6450E-07	-7.2760E-11	0.0000E+00	170 a 1700	1

1 (Yaws, 1976)  
 2 (Spiers, 1977)  
 3 (este estudo)

A dependência da viscosidade dinâmica em relação à pressão é pouco pronunciada, mas significativa acima de cerca de 10 atm (Perry's, 1973). Weber (1979) descreve metodologias para a estimativa da viscosidade a pressões elevadas, que passam aliás pelo cálculo da viscosidade a baixa pressão.

- Condutibilidade térmica de um gás puro

O cálculo da condutibilidade térmica de gases poliatômicos a baixa pressão se for efectuado através da fórmula semiempírica de Eucken desenvolvida a partir da teoria cinética para gases monoatômicos (Bird *et al.*, 1960) apresenta um desvio padrão de 2.5 a 5.4 % quando comparado com os valores tabelados, com a exceção de H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub>. A utilização da equação de Chapman Enskog (Bird *et al.*, 1960), para H<sub>2</sub>O e NH<sub>3</sub> forneceu os melhores valores possível, mas com desvio padrão de 47 e 14 % respectivamente. Uma lista de coeficientes de regressão polinomial simples do 3º grau é apresentada por Yaws, 1976. Os coeficientes polinomiais usados neste trabalho, são calculados por regressão polinomial dos valores tabelados a 1atm (Spiers, 1977). A expressão de regressão que ofereceu os melhores resultados para todos os gases é dada por

$$k_i \left[ \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \right] = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \quad [\text{K}] \quad (\text{Eq. 3.12})$$

com coeficientes de correlação de cerca de 0.999; os coeficientes polinomiais para vários gases e as gamas de temperatura (K) em que são válidos vêm apresentados na Tabela 3.12. Para os gases tabelados os coeficientes do polinómio eram sensivelmente idênticos aos de Yaws, 1976.

A dependência da condutibilidade térmica em relação à pressão é pouco pronunciada, (cerca de 0.5 a 2 % por atmosfera na gama de 1 a 10000 mmHg conforme é referente em Perry's, 1973). Weber, 1980 descreve métodos para estimar a condutibilidade térmica a pressões elevadas que passam aliás pelo cálculo da condutibilidade a baixa pressão.

Tabela 3.12 – Parâmetros de regressão da condutibilidade térmica de alguns gases puros (Eq. 3.12)

Gás	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	gama [K]	Ref
Ar	2.1233E-03	5.6616E-05	-1.6438E-08	1.4470E-12	250 a 1500	2
Air	3.4045E-03	8.1366E-05	-1.7108E-08	-2.3074E-13	250 a 1500	2
CO	1.0224E-03	8.9079E-05	-3.2557E-08	8.9390E-12	250 a 1500	2
CO <sub>2</sub>	-9.5947E-03	9.2700E-05	-1.9366E-08	3.2189E-12	250 a 1500	2
H <sub>2</sub>	4.3300E-03	5.1715E-05	-2.0664E-08	7.7842E-12	250 a 1500	2
H <sub>2</sub> O	-7.9293E-03	7.6030E-05	3.1270E-08	-1.0805E-11	250 a 1500	2
N <sub>2</sub>	4.7088E-03	7.8562E-05	-2.6266E-08	5.5540E-12	250 a 1500	2
NO	5.0166E-03	7.1881E-05	-8.3680E-10	-3.5564E-12	300 a 1500	1
NO <sub>2</sub>	-1.4025E-02	1.1071E-04	-3.1589E-08	4.4811E-12	300 a 1500	1
N <sub>2</sub> O	-7.8283E-03	8.8952E-05	-8.9621E-09	-2.6656E-12	300 a 1500	1
NH <sub>3</sub>	3.8074E-04	5.3848E-05	1.2259E-07	-3.6317E-11	300 a 1400	1
O <sub>2</sub>	3.3470E-03	8.1930E-05	-1.6987E-08	2.9881E-12	250 a 1500	2
SO <sub>2</sub>	-8.0793E-03	6.3388E-05	-1.3807E-08	2.3012E-12	300 a 1700	1

1 (Yaws, 1976)

2 (Spiers, 1977)

- Difusividade de um par molecular gasoso

A difusividade de um gás (A) em outro gás (B) é uma propriedade que para além de depender da temperatura e pressão absolutas depende da natureza do par gasoso considerado, embora seja sensivelmente independente da abundância de cada um deles; a força motriz é a diferença de concentração. Contudo esta situação modifica-se para misturas envolvendo três ou mais componentes, pois a difusividade passa a ser dependente também da abundância relativa das espécies (Wesselingh, 1990).

A informação experimental sobre a difusividade de pares gasosos é muito limitada em gama e rigor; as correlações de cálculo da difusividade são mais baseadas na teoria do que na experimentação

(Bird *et al.*, 1960). O cálculo mais rigoroso da difusividade gasosa é conseguido provavelmente pela fórmula de Chapman Enskog que se baseia na função de energia potencial de Lennard Jones (Bird *et al.*, 1960). No caso vertente foram conduzidos diversos estudos comparativos com dados tabelados, tendo se concluído que o desvio padrão é de 3.5 a 8 %

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_2} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

com

$$\sigma_{AB} = \left( \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right) \quad (\text{Eq. 3.14})$$

e

$$\left( \frac{\varepsilon}{k} \right)_{AB} = \sqrt{\left( \frac{\varepsilon}{k} \right)_A \left( \frac{\varepsilon}{k} \right)_B} \quad (\text{Eq. 3.15})$$

em que  $\sigma$  e  $\varepsilon/k$  estão disponíveis em tabelas para vários gases (ver Tab.3.7);  $\Omega_2$  designa a função integral de colisão  $\Omega_2 = f(T^*)$  com  $T^* = T/(\varepsilon/k)_{AB}$ , ver Bird *et al.*, 1960. Pelas mesmas razões já apontadas, tentou-se a regressão polinomial da função integral de colisão, tendo-se conseguido

$$\frac{1}{\Omega_2} = a_0 + a_1 \ln T^* + a_2 (\ln T^*)^2 + a_3 (\ln T^*)^3 \quad (\text{Eq. 3.16})$$

com os coeficientes polinomiais e a gama de aplicabilidade dados na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 – Coeficientes da função de regressão múltipla do integral de colisão

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	gama (-)	$r^2$	n
0.6920101E+00	0.3826580E+00	-0.5912901E-01	0.7449406E-02	0.95 a 30.	0.99990	18

### 3.4.4 - Propriedades críticas de algumas substâncias

As constantes do potencial de Lennard Jones,  $\sigma$  (A) e  $\varepsilon/k$  (K), nem sempre aparecem na forma tabelada. Nos casos em que esta situação ocorre, ainda é possível a sua estimativa recorrendo às propriedades do fluido no ponto crítico (c), no ponto de ebulição (b) ou no ponto de fusão (m), através das seguintes relações empíricas (Bird *et al.*, 1960):

$$\frac{\varepsilon}{k} = 0.77 T_c \quad \sigma = 0.841 V_c^{1/3} = 2.44 (T_c/P_c)^{1/3} \quad (\text{Eq. 3.17a,b,c})$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 1.15 T_b \quad \sigma = 1.166 V_b^{1/3} \quad (\text{Eq. 3.18a,b})$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 1.92 T_m \quad \sigma = 1.222 V_m^{1/3} \quad (\text{Eq. 3.19a,b})$$

com  $T_c, T_b, T_m$  em graus Kelvin,  $V_c, V_b, V_m$  em  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $P_c$  em atmosferas.

Para o conjunto de gases objecto deste trabalho, estas expressões apenas foram necessárias para o NO<sub>2</sub>, tendo sido usadas as propriedades no ponto crítico e no ponto de ebulição; os resultados foram ligeiramente diferentes entre si pelo que na ausência de outro critério mais objectivo fez-se a média aritmética. Uma listagem numérica das várias propriedades para as várias substâncias vem na Tabela 3.14.

### 3.4.5 - Propriedades de misturas gasosas

O ambiente reaccional que temos vindo a referir é de composição complexa. Dado que os valores das diversas propriedades diferem entre os componentes da mistura, então torna-se necessário calcular as propriedades do fluido como mistura.

Tabela 3.14 – Tabela de constantes críticas de várias substâncias

Gás	M [g.mol <sup>-1</sup> ]	ε/k [K]	σ [Å]	Tc [K]	Pc [atm]	Vc [cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]	Ref.
Ar	39.94	124.0	3.418	151.2	48.00	75.2	1
Air	28.96	97.0	3.617	132.0	36.40	86.6	1
CO	28.01	110.0	3.590	134.2	35.00	93.1	1
CO <sub>2</sub>	44.01	190.0	3.996	304.3	73.00	94.0	1
H <sub>2</sub>	2.02	38.0	2.915	33.3	12.80	65.0	1
H <sub>2</sub> O	18.01	363.0	2.655	647.3	218.40	77.7	1
N <sub>2</sub>	28.02	91.5	3.681	126.1	33.50	90.1	1
NO	30.01	119.0	3.470	180.0	64.00	57.0	1
NO <sub>2</sub>	46.01	296.9	3.482	331.4	101.30	51.5	2
N <sub>2</sub> O	44.02	220.0	3.879	309.7	71.70	96.3	1
NH <sub>3</sub>	17.03	315.0	2.624	405.6	111.50	73.8	1
O <sub>2</sub>	32.00	113.0	3.433	154.4	49.70	74.4	1
SO <sub>2</sub>	64.07	252.0	4.290	430.7	77.80	122.0	1

1 (Bird *et al.*, 1960)

2 (este estudo)

Quando a composição é maioritária num componente (superior a 97 %), é razoável considerar que as propriedades da mistura são praticamente idênticas às propriedades do componente maioritário. Esta aproximação é provavelmente razoável para os estudos com os reactores RLFZ/RLFX, mas certamente não o será com RPFZ pois a concentração de oxigénio pode atingir 20 % ou mais. Por esta razão entendeu-se dotar os modelos matemáticos, usados na análise da velocidade de reacção química, com a capacidade de cálculo das propriedades de misturas. Mesmo nestas condições admitiu-se que o comportamento de cada componente em mistura é aproximadamente ideal, o que deverá ser razoável atendendo às condições de temperatura e pressão a que decorrem as reacções químicas.

A informação necessária ao cálculo das propriedades das misturas incluem a sua composição em termos da fracção molar de cada componente ( $y_i$ ), a temperatura absoluta (T) e a pressão absoluta (P) da mistura.

#### - Composição de uma mistura gasosa

A composição de uma mistura gasosa refere a identidade e a abundância ou concentração de cada componente gasoso na mistura. A identidade de cada componente é descrita pela fórmula química e a abundância pela sua fracção molar ( $y_i$ ). A fracção molar de um componente na mistura pode calcular-se através do volume parcial ( $V_i$ ), da pressão parcial ( $p_i$ ) e do número de moles do componente ( $n_i$ ) em relação ao valor da propriedade da mistura

$$y_i = \frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n_T} = \frac{P_i}{P} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

Outras formas correntes para exprimir a concentração ( $C_i$ ) de um componente numa mistura são o ppmv,  $\mu\text{g.m}^{-3}$  e  $\text{g.g}^{-1}$

$$y_i = C_i [\text{ppmv}] \frac{1}{10^6} = C_i [\mu\text{g.m}^{-3}] \frac{R^* T}{PM_i} \frac{1}{10^6} = C_i [\text{g.g}^{-1}] \frac{M}{M_i} \quad (\text{Eq. 3.21a,b,c})$$

Para a gama de temperaturas e pressões usadas nas experiências, a aproximação de mistura ideal é adequada, ou seja

$$V = \sum y_i V_i^\circ \quad , i=1,2,\dots,N \quad (\text{Eq. 3.22})$$

em que  $V_i^\circ$  é o volume da substância pura à mesma pressão e temperatura da mistura,  $V_i^\circ$ .

- Massa molecular de uma mistura gasosa

A massa molecular de uma mistura gasosa,  $M$ , é dada pela expressão

$$M = \sum y_i M_i \quad , i=1,2 \dots N \quad (\text{Eq. 3.23})$$

- Massa específica de uma mistura gasosa

A densidade de uma mistura gasosa calcula se a partir da massa molecular da mistura, através de

$$\rho_g = \frac{PM}{R^* T} \quad (\text{Eq. 3.24})$$

- Capacidade calorífica de uma mistura gasosa

A capacidade calorífica de uma mistura gasosa ideal a uma determinada temperatura  $T$  e à pressão de 1atm, calcula se a partir da capacidade calorífica de cada componente puro a essa temperatura (Eq.3.10), e é dada por

$$c_p = \frac{4187 \sum y_i c_{p,j}^\circ}{M} \quad , i=1,2 \dots, N \quad (\text{Eq. 3.25})$$

- Viscosidade de uma mistura gasosa

A viscosidade de uma mistura gasosa calcula se a partir da viscosidade de cada componente puro à temperatura dada, através da fórmula semiempírica de Wilke (Bird *et al.*, 1976):

$$\mu = \sum \frac{y_i \mu_i}{\sum y_j \Phi_{ij}} \quad , i, j=1,2 \dots N \quad (\text{Eq. 3.26})$$

em que:

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left( 1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[ 1 + \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_j}} \sqrt[4]{\frac{M_j}{M_i}} \right]^2 \quad , i,j=1,2 \dots, N \quad (\text{Eq. 3.27})$$

com um erro de 2 %. Em algumas misturas a dependência da viscosidade da mistura em relação à composição é extremamente não linear, particularmente para aquelas de gases pesados com gases leves; para gases polares ou de cadeias longas esta expressão não pode ser aplicada com grande confiança, por causa do campo de forças existentes criados pelo ângulo que existe entre os átomos destas moléculas.

- Condutibilidade térmica de uma mistura gasosa

A condutibilidade térmica de uma mistura gasosa calcula se a partir de uma expressão análoga à da viscosidade (Bird *et al.*, 1960)

$$k = \frac{\sum y_i k_i}{\sum y_j \Phi_{ij}} \quad , i, j = 1, 2 \dots N \quad (\text{Eq. 3.28})$$

em que  $\Phi_{ij}$  se calcula pela equação usada para a viscosidade.

- Difusividade de um gás (A) numa mistura

A difusividade do componente A numa mistura depende do fluxo dos vários componentes da mistura. Em rigor, seria necessário conhecer todos os fluxos para poder calcular todas as difusividades. No entanto, em casos de misturas diluídas (concentrações inferiores a 0.5 %), a difusão unimolar (difusão de um componente numa mistura estacionária) é adequada, e neste caso a difusividade do componente A numa mistura vem dada por

$$D_{A,m} = \frac{1 - y_A}{\sum \frac{y_i}{D_{A,i}}} \quad , i = 1, 2 \dots N \quad (\text{Eq. 3.29})$$

em que  $D_{A,i}$  é a difusividade de par gasoso com  $i \neq A$ .

No reactor piloto RPFZ a situação é de facto mais complexa que nos casos anteriores pois a mistura é muito mais concentrada em oxigénio (ar atmosférico enriquecido ou empobrecido de azoto). Nestas circunstâncias o cálculo das propriedades da mistura é mais sujeito a erro, mas admite se que as propriedades de mistura possam ser calculadas pelas expressões atrás apresentadas, merecendo o cálculo da difusividade um tratamento mais aprofundado.

### Nomenclatura do Capítulo 3

$c_p$	- Capacidade calorífica a pressão constante de uma mistura gasosa	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
$c_p^o_j$	- Capacidade calorífica a pressão constante da espécie j	$[cal.mol^{-1}.K^{-1}]$
$D_{AB}$	- Difusividade gasosa de um par gasoso	$[cm^2.s^{-1}]$
$g_i^o$	- Energia livre de formação padrão da espécie i pura a $P^o, T$	$[cal.mol^{-1}]$
$h_{j, f, 298}^o$	- Entalpia de formação da espécie j a 298 K, 1 atm	$[cal.mol^{-1}]$
$(h_{j, T}^o - h_{j, 298}^o)$	- Calor sensível da espécie j a T, 1 atm	$[cal.mol^{-1}]$
$k$	- Condutibilidade térmica de uma mistura gasosa	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
$M$	- Massa molecular de uma mistura gasosa	$[kg.kmol^{-1}]$
$N$	- Número de espécies gasosas de uma mistura	$[-]$
$n_i$	- Número de moles da iésima espécie	$[-]$
$n_T$	- Número total de moles em fase gasosa	$[-]$
$n_0$	- Número de moles de gás inerte	$[-]$
$P$	- Pressão absoluta da mistura reaccional	$[atm]$
$P^o$	- Pressão de referência (= 1 atm)	$[atm]$
$P_i$	- Pressão parcial da espécie i	$[atm]$
$R^*$	- Constante dos gases perfeitos $[= 1.987 cal.mol^{-1}.K^{-1}, = 8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}, = 82.05 cm^3.atm^{-1}.mol^{-1}.K^{-1}]$	
$s_{j, T}^o$	- Entropia absoluta da espécie j a T, 1 atm	$[cal.mol^{-1}.K^{-1}]$
$T^o$	- Temperatura de referência (298 K)	$[K]$
$T$	- Temperatura absoluta	$[K]$
$V$	- Volume de uma mistura gasosa	$[m^3]$
$y_i$	- Fração molar da espécie i	$[-]$
$\Theta$	- Número de fases do sistema	$[-]$
$v_j$	- Coeficiente estequiométrico da espécie j numa dada reacção	$[-]$
$\mu$	- Viscosidade dinâmica de uma mistura gasosa	$[kg.m^{-1}.s^{-1}]$

## Referências do Capítulo 3

- ASTM, (1991), "Gaseous Fuels; Coal and Coke", Vol05.05 of 1991 Annual Book of ASTM Standards Section 5 Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
- ASTM, (1981), "Refractories, Glass, Ceramic Materials; Carbon and Graphite Products", Part 17 of 1981 Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Easton, USA.
- Bird, R.B., Stewart, W.E. & Lightfoot, E.N., (1960), Transport Phenomena, John Wiley & Sons, New York.
- Campbel, I.M., (1988), Catalysis at Surfaces, Chapman and Hall, London.
- Conte, S.D. and de Boor, C., (1981), Elementary Numerical Analysis - An Algorithmic Approach, 3rd ed., McGraw-Hill, Singapore.
- Delannay, F. and Delmon, B., (1984), Methods of Catalyst Characterization: an Overview, Delannay, F., (ed.), Chemical Industries, No.15, Marcel Dekker Inc., New York, USA.
- Edwards, I.A.S., (1989), "Structure in Carbons and Carbons Forms", Ch.1, in Introduction to Carbon Science, Marsh, H., (ed), Butterworths, London.
- Elliot, M.A., (ed), (1981), Chemistry of Coal Utilization - Second Supplementary Volume, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W, (1982), Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London.
- Incropera, F.P. & DeWitt, D.P., (1985), Introduction to Heat Transfer, John Wiley & Sons, New York.
- Ikeo, N., Iijima, Y., et al., (1991), Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, JEOL.
- Kelly, M.D., Buckley, A.N. and Nelson, P.F., (1991), Functional Forms of Nitrogen in Coals and Coal Volatiles in Relation to NO<sub>x</sub> Formation, 1991 International Conference on Coal Science Proceedings, IEA Coal Research ed., Butterworth-Heinemann, England.
- Kunni D. and Levenspiel, O., (1991), Fluidization Engineering, 2nd. ed., Butterworth-Heinemann, Boston.
- Lowell, S. and Shields, J.E., (1984), Powder Surface Area and Porosity, 2nd. ed., Powder Technology Series, Chapman and Hall, London.
- Marsh, H., (ed.), (1989), Introduction to Carbon Science, Butterworths, London.
- Massey, L.G., (1979), "Coal Gasification for High and Low BTU Fuels", in Coal Conversion Technology, C.Y.Wen and E.S.Lee, (eds), pp. 313-427, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.
- Matos, M.A.A., (1988), Cinética da redução do óxido nítrico (NO) pelo coque em leito fluidizado, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Matos, M.A.A., (1995), Propriedades termofísicas e outras, de gases e sólidos, Relatório internam (em preparação), Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- McEnamey B., and Mays, T.J., (1989), "Porosity in Carbons and Graphites", Ch.5, in Introduction to Carbon Science, Marsh, H., (ed), Butterworths, London.
- Perch, M., (1981) "Solid Products of Pyrolysis" in Ch15 of Chemistry of Coal Utilization, Elliot, M.A., (ed), John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Pereira, F.J., (1975), Nitric Oxide Emissions from Fluidised Coal Combustion, PhD Thesis, Department of Chemical Engineering and Fuel Technology, University of Sheffield, England.
- Perry, R.H. & Chilton, C.H., (1973), Chemical Engineer's Handbook, 5th edition, McGraw Hill Book Company, New York.

Sá, C., (1990), Curso de Introdução à Microscopia Electrónica de Varrimento e Microanálise por Raios X, Centro de Materiais da Universidade do Porto, Portugal.

Sharey, A.G. and McCartney, J.T., (1981) "Physical Properties of Coals and its Products" in Ch4 of Chemistry of Coal Utilization, Elliot, M.A., (ed), John Wiley & Sons, Inc., New York.

Spiers, H.M., (1977), Technical Data on Fuel, 7th ed., British National Committee, World Energy Conference, London.

Stull, D.R. and Prophet, H., (1971), JANNAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NDRS-NBS 37, National Bureau of Standards, Washington.

Wagner, C.D., (1989), X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA.

Weber, J.H., (1979), "Predict the viscosities of pure gases", Chem. Eng., June 18, pp111-117.

Weber, J.H., (1981), "Predict thermal conductivities of pure gases", Chem.Eng., January 12, pp127-132.

Wesselingh, J.A. and Krishna, R., (1990), Mass Transfer, Ellis Horwood, New York.

Wornat, M.J., Hurt, R.H., Yang, N.Y.C. and Headley, T.J., (1994), "Structural and Compositional Transformations of Biomass Chars during Combustion", Combustion and Flame, 100, pp131-143.

Yaws, C.L., (1976a), "Correlation Constants for Chemical Compounds 22", Chem.Eng., August 16, 1976, pp.79.

Yaws, C.L., (1976b), "Correlation Constants for Chemical Compounds 24", Chem.Eng., November 22, 1976, pp.153.

## Anexo A3.1 - Diâmetros médios de partículas

As dimensões das partículas são um parâmetro muito importante em todo este estudo, quer em relação às partículas do enchimento do leito fluidizado (modelo de fluidização), quer em relação às partículas reactivas de coque (modelo de reacção).

As partículas do enchimento e de coque possuem formas irregulares resultantes do processo de fragmentação, foram classificadas granulométricamente pelo recurso a peneiros, embora devam pertencer a um contínuo de tamanhos. Esta classificação de partículas por classes de tamanho permite a determinação de um modelo distribuição da abundância de partículas por classes de tamanho. Na prática corrente há necessidade de definir um diâmetro médio representativo de cada classe ou diâmetro equivalente. Essa definição de diâmetro médio está dependente do tipo de propriedade em estudo. Algumas dessas propriedades são a área superficial externa, o volume, a área externa por unidade de volume, etc.

A separação granulométrica de uma amostra por crivagem dá origem a fracções caracterizadas por um diâmetro máximo e um diâmetro mínimo; quanto maior for o número de malhas (gamas granulométricas) tanto mais homogénea se torna cada gama em termos de tamanhos das partículas.

### A3.1.1 - Diâmetro equivalente para uma partícula.

Kunii and Levenspiel (1991) indica que para partículas irregulares de forma quase esférica, a análise por crivagem permite aproximar razoavelmente ao seu diâmetro equivalente, mas contudo poderá sobrestimá-lo se a forma da partícula for muito diferente da esférica.

Considere se as seguintes definições para uma partícula não esférica:

- diâmetro equivalente ( $d_p$ ) corresponde ao diâmetro de uma esfera com o mesmo volume da partícula;
- esfericidade ( $\phi_s$ ) é a razão entre superfície de uma esfera e superfície de uma partícula com o mesmo volume; a esfericidade é uma característica do material considerando se que este parâmetro é independente do tamanho das partículas. Ver Tabela.A3.1.1.

Tabela A3.1. 1 – Esfericidade e fracção de vazios às condições de mínima fluidização ( $\epsilon_{mf}$ )

Partículas	Esfericidade ( $\phi$ )	Diâmetro [mm]					
		0.05	0.07	0.10	0.20	0.30	0.40
Areia angulosa	0.67	0.60	0.59	0.58	0.54	0.50	0.49
Areia arredondada	0.86	0.56	0.52	0.48	0.44	0.42	-
Carvão antracite	0.63	0.62	0.61	0.60	0.56	0.53	0.51

Fonte: Kunii and Levenspiel, 1991.

Com base nas anteriores definições, é possível determinar expressões para a área superficial, volume e massa de uma partícula não esférica (ver Tabela A3.1.3), e concluir que o diâmetro de uma esfera com a mesma área da partícula é dado por  $d_p / \sqrt{\phi_s}$ , e a área superficial externa da partícula por unidade de volume é dada por  $6/(\phi_s d_p)$ .

### A3.1.2 - Funções de distribuição granulométrica

Uma distribuição granulométrica é uma relação entre o diâmetro das partículas e a respectiva abundância. O critério de avaliação das dimensões depende da técnica analítica utilizada na classificação

(crivagem, observação óptica, sedimentação, etc.) devendo utilizar-se uma técnica que faça uso de um mecanismo o mais semelhante possível ao que estamos interessados em utilizar as partículas.

A técnica de trituração dá origem a um contínuo de tamanhos, mas o processo de crivagem classifica as partículas em  $n$  classes de tamanho cada uma das quais caracterizada por um diâmetro inferior ( $d_{pk-1}$ ) e outro superior ( $d_{pk}$ ). A fracção ponderal  $g_k$  das partículas que passam o peneiro de abertura  $d_{pk}$  e são retidas no peneiro com malha  $d_{pk-1}$ , calcula-se por

$$g_k = \frac{m_k}{\sum m_k} \quad k=1,2, \dots, n \quad (\text{Eq.A3.1.1})$$

A técnica de separação por sedimentação avalia a abundância ponderalmente, mas a observação óptica ou por contador avalia a abundância numericamente, e, neste caso, a fracção numérica  $f_k$  calcula-se por

$$f_k = \frac{n_k}{\sum n_k} \quad k=1,2, \dots, n \quad (\text{Eq.A3.1.2})$$

As funções de abundância por classe de tamanho,  $g_k$  e  $f_k$ , relacionam-se com a distribuição de ocorrência em massa e número ( $G_k$  e  $F_k$ ) por

$$g_k = G_k - G_{k-1} \quad (\text{Eq.A3.1.3})$$

e

$$f_k = F_k - F_{k-1} \quad (\text{Eq.A3.1.4})$$

e com as funções densidade ponderal  $g(d_p)$  e numérica  $f(d_p)$  de ocorrência por

$$g_k = \bar{g}(d_p) \Delta d_p = \int_{d_{pk-1}}^{d_{pk}} g(d_p) dd_p \quad (\text{Eq.A3.1.5})$$

e

$$f_k = \bar{f}(d_p) \Delta d_p = \int_{d_{pk-1}}^{d_{pk}} f(d_p) dd_p \quad (\text{Eq.A3.1.6})$$

As funções de distribuição cumulativas inferiores são aquelas em que se consideram as fracções com dimensões de partículas inferiores a  $d_{pk}$ :  $G(d_{pk})$  ou mais simplesmente  $G_k$  (distribuição cumulativa inferior em massa), e  $F(d_{pk})$  ou mais simplesmente  $F_k$  (distribuição cumulativa inferior em número).

$$G(d_{pk}) = \int_{d_{p0}}^{d_{pk}} g(d_p) dd_p \quad (\text{Eq.A3.1.7})$$

e

$$F(d_{pk}) = \int_{d_{p0}}^{d_{pk}} f(d_p) dd_p \quad (\text{Eq.A3.1.8})$$

A substituição de uma distribuição discreta por uma distribuição contínua, poderá fornecer uma forma menos arbitrária de realizar interpolações dentro de cada gama de tamanhos. As distribuições contínuas com interesse para materiais moídos incluem a distribuição de Rosin-Ramler e raiz-normal.

### - Distribuição de Rosin Ramler

A expressão da distribuição cumulativa inferior de Rosin-Ramler é dada por

$$G(d_{pk}) = 1 - \exp\left(-\frac{d_{pk}}{d_{pm}}\right)^n \quad (\text{Eq.A3.1.9})$$

O cálculo dos parâmetros de distribuição faz-se após a linearização da equação anterior, e a partir da distribuição cumulativa observada  $G(d_{pk})$ , fazendo a regressão

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-G(d_{pk})}\right)\right) = n \ln(d_{pk}) - n \ln(d_{pm}) \quad (\text{Eq.A3.1.10})$$

que é uma equação do tipo  $y = ax + b$ , em que  $n = a$  e  $d_{pm} = \exp(b/a)$ .

### - Distribuição raiz quadrada normal

A expressão da distribuição cumulativa inferior raiz quadrada normal, vem dada por

$$G(d_{pk}) = \frac{1}{\sqrt{\sigma_s} \sqrt{2\pi}} \int_{\sqrt{d_{p0}}}^{\sqrt{d_{pk}}} \exp\left\{-\frac{(\sqrt{d_p} - \sqrt{d_{pm}})^2}{2\sqrt{\sigma_s}}\right\} d\sqrt{d_p} \quad (\text{Eq.A3.1.11})$$

em que a variável normal reduzida é dada por  $z = \frac{\sqrt{d_p} - \sqrt{d_{pm}}}{\sqrt{\sigma_s}}$ .

O cálculo dos parâmetros da distribuição faz-se após a determinação dos valores de  $z_k$  (variável normal reduzida) a partir da distribuição cumulativa observada  $G(d_{pk})$  e fazendo a regressão

$$z_k = a\sqrt{d_{pk}} + b \quad (\text{Eq.A3.1.12})$$

que sendo uma equação do tipo  $y = ax + b$  permite determinar os parâmetros da distribuição  $\sigma_s = (1/a)^2$  e  $d_{pm} = (-b/a)^2$ .

### **A3.1.3 - Diâmetro médio de um conjunto de classes granulométricas**

A representação de uma gama de tamanhos (classe granulométrica) por um único valor (diâmetro médio ou equivalente) é naturalmente uma necessidade para a utilização em modelos. Não é difícil concluir que não é possível representar pelo mesmo valor o diâmetro correspondente à área média das partículas e o diâmetro correspondente ao volume médio das partículas, a menos que as partículas sejam esféricas e possuam exactamente o mesmo diâmetro.

O diâmetro médio equivalente de uma mistura de granulometrias (Foust, 1982 e Licht, 1980) resumem-se na Tabela.A3.1.2 para:

- diâmetro linear equivalente ao diâmetro médio ( $d_{10}$ );
- diâmetro areolar equivalente à superfície média ( $d_{20}$ );
- diâmetro volumar equivalente ao volume médio ( $d_{30}$ );
- diâmetro médio de Sauter ( $d_{12}$ ), que corresponde ao de uma partícula que tem o volume médio por unidade de superfície entre as partículas (muito usado em trabalhos de engenharia química nomeadamente em fluidização (Foust, 1982 e Kunii & Levenspiel, 1991)).

Tabela A3.1. 2 – Expressões para o diâmetro médio

Designação	Base ponderal		Base numérica	
	discreta	contínua	discreta	contínua
$d_{10}$	$\frac{\sum g_k d_{pk}^{-2}}{\sum g_k d_{pk}^{-3}}$	$\frac{\int d_p^{-2} dG}{\int d_p^{-3} dG}$	$\frac{\sum f_k d_{pk}}{\sum f_k}$	$\frac{\int d_p dF}{\int dF}$
$d_{20}$	$\sqrt{\frac{\sum g_k d_{pk}^{-1}}{\sum g_k d_{pk}^{-3}}}$	$\sqrt{\frac{\int d_p^{-1} dG}{\int d_p^{-3} dG}}$	$\sqrt{\frac{\sum f_k d_{pk}^2}{\sum f_k}}$	$\sqrt{\frac{\int d_p^2 dF}{\int dF}}$
$d_{30}$	$\sqrt[3]{\frac{\sum g_k}{\sum g_k d_{pk}^{-3}}}$	$\sqrt[3]{\frac{\int dG}{\int d_p^{-3} dG}}$	$\sqrt[3]{\frac{\sum f_k d_{pk}^3}{\sum f_k}}$	$\sqrt[3]{\frac{\int d_p^3 dF}{\int dF}}$
$d_{12}$	$\frac{\sum g_k}{\sum g_k d_{pk}^{-1}}$	$\frac{\int dG}{\int d_p^{-1} dG}$	$\frac{\sum f_k d_{pk}^3}{\sum f_k d_{pk}^2}$	$\frac{\int d_p^3 dF}{\int d_p^2 dF}$

Fonte: Licht (1980), Foust (1982)

Esta metodologia embora seja normalmente aplicada a um amplo conjunto de gamas granulométricas, não impede a sua aplicação a uma única gama granulométrica, em que o comportamento dentro de cada gama pode ser subdividido com a ajuda da distribuição (contínua) encontrada para o conjunto das gamas de granulometria.

A utilização prática das referidas expressões impõe a utilização de um critério que defina o significado valor médio para o diâmetro a adoptar em cada uma das subclasses assim definidas em cada gama. Spiers (1962) indica que, de forma expedita, o diâmetro equivalente de uma classe granulométrica pode ser tomado como a média geométrica dos diâmetros extremos das classes (raiz quadrada do produto); outros autores fazem-no considerando a média aritmética. A integração numérica das expressões apresentadas sugere que se deva antes calcular a média aritmética dos valores da propriedade em análise nos extremos do intervalo; tome-se como exemplo o cálculo de  $d_{20}$  a partir de dados em número

$$d_{20} = \sqrt{\frac{\int d_p^2 dF}{\int dF}} = \sqrt{\frac{\int d_p^2 f(d_p) dd_p}{\int f(d_p) dd_p}} = \sqrt{\frac{\sum (d_{pi}^2 f(d_{pi}) + d_{pi-1}^2 f(d_{pi-1})) \Delta d_{pi}}{\sum (f(d_{pi}) + f(d_{pi-1})) \Delta d_{pi}}} = \sqrt{\frac{\sum (d_{pi}^2 + d_{pi-1}^2) f_i}{2 \sum f_i}} \tag{Eq.A3.1.13}$$

que não faz qualquer pressuposto sobre o diâmetro médio representativo de cada classe, mas apenas faz uso dos valores do diâmetro nos pontos extremos de cada classe.

Na Tabela A3.1.3 vêm as expressões de cálculo de algumas propriedades de partículas não esféricas pertencentes a classes granulométricas.

Tabela A3.1. 3 – Expressões para diâmetro, área, volume e massa para uma partícula não esférica simples e para uma partícula equivalente a uma mistura de partículas não esféricas

Dimensão média/partícula	Partícula simples	Mistura granulométrica
Tamanho linear	$d_p = d_p$	$d_p = d_{10}$
Área superficial	$A_p = \pi d_p^2 / \phi_s$	$A_p = \pi d_{20}^2 / \phi_s$
Volume	$V_p = \pi d_p^3 / 6$	$V_p = \pi d_{30}^3 / 6$
Massa	$m_p = \pi d_p^3 \rho_p / 6$	$m_p = \pi d_{30}^3 \rho_p / 6$

#### A3.1.4 - Dimensão característica das partículas de coque

Por razões que adiante de tornarão claras, interessa considerar como dimensão característica (raio equivalente) de um conjunto de partículas não esféricas, pertencentes a uma dada gama granulométrica, e caracterizadas por um diâmetro médio em área ( $d_{20}$ ) e em volume ou massa ( $d_{30}$ ), como

$$r^2 = \frac{\phi_s}{2} = \frac{d_{30}^3}{d_{20}^2} \quad (\text{Eq.A3.1.14})$$

#### Referências do Anexo A3.1

Kunii, D., Levenspiel, O., (1991), Fluidization Engineering, 2nd ed., Butterworth Heinemann, Stoneham, USA.

Licht, W., (1980), Air Pollution Control Engineering, Marcel Dekker Inc., New York.

Spiers, H.M., (1977), Technical Data on Fuel, 7th ed., British National Committee, World Energy Conference, London.

Foust, A.S., et al., (1982), Princípios das Operações Unitárias, 2ª ed., Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro

## **Anexo A3.2 - Porosidade, densidade verdadeira e aparente de partículas de coque**

### **A3.2.1 - Objectivo**

A determinação da densidade (ou massa volúmica) aparente e verdadeira de partículas de coque fazendo uso da técnica picnométrica aplicada à medida do volume de sólidos irregulares com dimensões inferiores a 5mm, usando a água como agente de deslocamento, é o objectivo do presente protocolo.

Especificamente este protocolo foi desenvolvido para aplicação ao derivado desvolatilizado do carvão (coque), fazendo uso da água como agente de deslocamento usando a técnica picnométrica. A norma ASTM-D167 é a única que refere este assunto embora não apresente o interesse esperado em virtude da técnica apresentada não ser adequada à finalidade que nos propomos (dimensões das partículas e picnometria). As normas ASTM-C135, ASTM-C329, ASTM-C357 e ASTM-C373, embora aplicadas a materiais cerâmicos refractários, parecem-nos mais adequadas e precisas para a gama granulométrica destes materiais. Para a definição das condições de realização destas determinações foram consideradas ainda as discussões de Sharkey *et al.* (1981) e Perch (1981).

### **A3.2.2 - Definições**

- A densidade verdadeira refere-se à massa volúmica da matriz sólida; a sua determinação exige que o fluido de deslocamento penetre os poros. Isto é conseguido por dois processos: desgasificação por vácuo ou por ebulição.
- A densidade aparente refere-se à massa volúmica das partículas como um todo, fazendo uso da medida do deslocamento de água, conseguido mediante a prévia penetração total dos poros pelo fluido de deslocamento.
- A porosidade é a fracção de volume das partículas ocupado pelos poros acessíveis através da periferia das partículas, e é calculada a partir das densidades aparente e verdadeira.

### **A3.2.3 - Material e reagentes**

O material necessário à realização destes ensaios é o seguinte:

- picnómetro de 50 ml de boca larga;
- placa de aquecimento eléctrico;
- termómetro preciso;
- copo largo de 250 ml;
- esférulas para controlo da ebulição;
- água bidestilada fresca (sem ar dissolvido); em alternativa pode usar-se uma solução de tensoactivo a 0.5 % em água bidestilada fresca (Sharkey and McCartney, 1981);

### **A3.2.4 - Procedimento para determinar a densidade verdadeira ( $\rho_s$ )**

- Preparar um banho termoestabilizado a uma temperatura fixa de cerca de 20 °C e de forma que ela não varie mais de 0.3 °C para a água bidestilada. A escolha de um dia com nebulosidade facilita a manutenção da temperatura constante, obviando mesmo ao banho termoestabilizado.
- Pesas o picnómetro previamente seco a 105 °C e arrefecido em exsiccador ( $P_1$ ).

- Introduzir no picnómetro cerca de 10 gramas de partículas de coque, com dimensões de cerca de 0.2 mm (Perch, 1981), previamente secas e limpas de poeiras por sopragem com azoto. Pesar com precisão ( $P_2$ ).
- Adicionar cerca de metade do volume de água do picnómetro e aquecer em banho-maria até à ebulição, deixando ferver cerca de meia hora. Arrefecer o picnómetro a 20 °C. Encher de água até à marca, retirando os excessos e secando o exterior cuidadosamente. Pesar de novo ( $P_3$ ). Abrir o picnómetro e ler a temperatura ( $T_1$ ).
- Verter fora o conteúdo do picnómetro, assegurar que ficou completamente limpo. Voltar a encher de solução até à marca, retirando os excessos e secando o exterior. Pesar novamente ( $P_4$ ). Abrir o picnómetro e ler a temperatura da água ( $T_2$ ).

### A3.2.5 - Procedimento para determinar a densidade aparente ( $\rho_p$ )

- Colocar cerca de 10 gramas de coque (granulometria compreendida entre 2 a 4 mm) num copo de 250 ml e juntar cerca de 100 ml de água desionizada ou bidestilada fervida recentemente. Aquecer e deixar em ebulição durante uma hora. Verificar a períodos regulares o nível da água e mantê-lo por adição de mais água. Verificar se todas as partículas ficam imersas. Arrefecer, decantar a água para eliminar os pós finos em suspensão ou à superfície; se necessário, voltar a adicionar água, lentamente, até que os pós finos sejam eliminados. Retirar os grãos de material decantado para cima de um filtro de papel macio previamente encharcado; revolver os grãos de forma que apenas a água superficial seja removida e não a água dos poros. É necessário muito cuidado no sentido de verificar se o papel de filtro está suficientemente saturado, de forma garantir que só a água superficial é removida; isto é evidenciado quando os grãos deixam de se agarrar entre si.
- Pesar o picnómetro previamente seco a 105 °C e arrefecido em exsiccador ( $P_1$ ).
- Colocar cerca de 7 gramas de material no picnómetro e pesar ( $P_2$ ).
- Encher o picnómetro com água e ajustar o nível até à marca. Secar cuidadosamente o exterior e os excessos de líquido; pesar de novo ( $P_3$ ). Abrir o picnómetro e medir a sua temperatura ( $T_1$ ).
- Verter o conteúdo do picnómetro sobre um filtro de papel em forma de funil e deixar a água escorrer. Tomar o filtro e secá-lo na estufa a 105 °C. Recuperar as partículas para um cadinho previamente pesado ( $P_5$ ), completar a secagem elevando a 280 °C durante 10 minutos, e pesar o cadinho após arrefecimento em exsiccador ( $P_6$ ).
- Finalmente, encher o picnómetro só com água, ajustar o nível, retirar os excessos de água e pesar de novo ( $P_4$ ). Medir a temperatura da água do picnómetro ( $T_2$ ).

### A3.2.6 - Cálculos

- A densidade verdadeira ( $\rho_s$ ) é calculada por

$$\rho_s = \frac{P_2 - P_1}{\frac{P_4 - P_1}{\rho_w(T_2)} - \frac{P_3 - P_2}{\rho_w(T_1)}} \quad (\text{Eq.A3.2.1})$$

em que  $\rho_w(T_1)$  e  $\rho_w(T_2)$  vêm dadas pela equação da Tab.A3.2.1.

- A densidade aparente ( $\rho_p$ ) é calculada por

$$\rho_p = \frac{P_6 - P_5}{\frac{P_4 - P_1}{\rho_w(T_2)} - \frac{P_3 - P_2}{\rho_w(T_1)}} \quad (\text{Eq.A3.2.2})$$

- A porosidade é calculada por

$$\chi = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad (\text{Eq.A3.2.3})$$

- Outra estimativa da densidade verdadeira ( $\rho_s$ ) pode ser calculada através

$$\rho_s = \frac{P_6 - P_5}{\frac{P_4 - P_1}{\rho_w(T_2)} - \frac{P_3 - P_1 - (P_6 - P_5)}{\rho_w(T_1)}} \quad (\text{Eq.A3.2.4})$$

em que  $\rho_w(T_1)$  e  $\rho_w(T_2)$  vêm dadas pela equação da Tab.A3.2.1.

### A3.2.7 - Densidade da água

A massa volúmica da água a uma determinada temperatura T ( $\rho_w(T)$ ) vem apresentada na norma ASTM C329. Para os efeitos de cálculo determinou-se uma equação de regressão

$$\rho_w \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad [^\circ\text{C}] \quad (\text{Eq.A3.2.5})$$

com parâmetros de regressão dados na Tab.A3.2.1.

Tabela A3.2. 1 – Parâmetros de regressão da massa volúmica da água líquida,  $\rho_w$

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	gama [ $^\circ\text{C}$ ]	$r^2$	n
9.998413E-01	6.730686E-05	-8.952707E-06	8.741329E-08	-6.401297E-10	0 a 29	0.999991	29

## Referências do Anexo A3.2

ASTM, (1991), "Gaseous Fuels; Coal and Coke", Vol 05.05 of 1991 Annual Book of ASTM Standards - Section 5 - Petroleum Products, Lubricants, and Fossil Fuels, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.

ASTM, (1981), "Refractories, Glass, Ceramic Materials; Carbon and Graphite Products", Part 17 of 1981 Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Easton, USA.

Perch, M., (1981), "Solid Products of Pyrolysis" in Ch15 of Chemistry of Coal Utilization- Second Supplementary Volume, Elliot, M.A., (ed), John Wiley & Sons, Inc., New York.

Sharkey, A.G. and McCartney, J.T., (1981), "Physical Properties of Coals and its Products" in Ch4 of Chemistry of Coal Utilization - Second Supplementary Volume, Elliot, M.A., (ed), John Wiley & Sons, Inc., New York.

## Capítulo 4 - Preparação, calibração e operação do equipamento

O presente capítulo descreve o conjunto de procedimentos de preparação, verificação, calibração e operação dos sistemas de amostragem e análise, de aquisição de dados e controlo automático, de controlo de temperatura e de alimentação de carvão.

Os procedimentos de preparação incluem a articulação dos vários sistemas, a configuração do software de aquisição de dados e de controlo automático necessários à operação automática quer do sistema de amostragem quer do sistema reaccional, e a verificação e ensaio da operacionalidade dos vários sistemas. A verificação e ensaio dos vários sistemas inclui os seguintes procedimentos: a substituição eventual de filtros e adsorventes, a análise da estanquicidade das linhas de gás, localização de sondas e termopares, o ajuste dos caudais de gás AMOSTRA e gás ZERO, ensaio estímulo/resposta do sistema de amostragem e análise (atraso e dispersão). A preparação do sistema reaccional inclui ainda o ajuste de caudais dos gases de reacção, o aquecimento e estabilização do sistema analisador e o ensaio do sistema de aquisição de dados e controlo.

Os procedimentos de calibração dos diversos instrumentos de medida (rotâmetros, termopares, sensor de pressão, analisadores automáticos de gás, alimentador de carvão, etc.) são essenciais quer para a operação fiável do equipamento quer para estabelecer o significado físico dos resultados obtidos.

A operação diz respeito ao conjunto de tarefas relativas ao pré-aquecimento do sistema reaccional e à execução das tarefas de ensaio das reacções químicas.

### 4.1 - Preparação e articulação dos vários sistemas

O conjunto de actividades de preparação dos vários sistemas inclui a montagem do sistema reaccional, a sua articulação com o sistema analisador, a ligação destes dois sistemas ao sistema de aquisição e controlo automático.

A preparação do sistema reaccional inclui os procedimentos de montagem do reactor propriamente dito, a instalação do respectivo equipamento auxiliar de controlo e a preparação das misturas gasosas de reacção; o conjunto de operações de preparação do sistema analisador inclui a ligação pneumática entre as várias unidades do sistema analisador e do sistema reaccional, a instalação e ligação das sondas de amostragem e termopares, a ligação dos sinais de saída dos analisadores ao sistema de aquisição automática de dados, a ligação do sistema de comando automático ao sistema analisador; a articulação do sistema reaccional ao sistema analisador inclui a instalação de um número de sondas de amostragem de gás e de termopares adequado, e ainda a ligação da UCC1 ou UCC2 ao sistema de comando automático.

Outras acções necessárias incluem: a substituição dos adsorventes e filtros para remoção de gases interferentes e poeiras, a ligação e verificação do sistema de recirculação de água de arrefecimento das sondas, a instalação dos necessários dispositivos de isolamento térmico, e colmatar as deficiências de isolamento destes dispositivos com fibra cerâmica.

## 4.2 - Programação e configuração

A concepção aberta e genérica do sistema de amostragem, que permitiu a sua utilização para operar com qualquer dos sistemas reaccionais, serviu de princípio ao desenvolvimento do hardware e do software de controlo e aquisição de dados preparado para realizar a operação quer do sistema de amostragem quer de qualquer dos sistemas reaccionais, sem contudo perder capacidade de se adequar especificamente mediante um procedimento de configuração que pode ser efectuado em três níveis.

No primeiro nível estão incluídos os valores que fazem parte de um ficheiro de dados (DADOS.DAT) onde vêm especificados a maior parte dos parâmetros. Nesta situação estão incluídos o reactor a operar (tipo de reactor e características do enchimento) e as condições de operação (posição de cada flutuador no rotâmetro respectivo, caudal/massa de carvão, granulometria, a interface específica de cada sistema (sinóptico gráfico ou numérico) onde se apresentam os dados de monitorização auxiliares (temperatura e pressão), as sondas a operar, os tempos de resposta/espera específicos de cada analisador e o seu modo de operação (um ou mais analisadores em simultâneo), período de amostragem e o número de amostras, programa de SET POINT's do controlador de temperatura, etc.

No segundo nível incluem-se os dados que fazem parte do próprio software de aquisição e que referenciam e localizam (em conformidade com o hardware descrito no anexo A2.2) as sondas, os termopares e os sensores (termopares, CJC, sensor de pressão e analisadores de gás), que especificam a escala de leitura e o ganho, e ainda que estabelecem os SET POINTS de operação do controlador de aquecimento ou do alimentador de carvão; fazem ainda parte dos programas de aquisição os dados relativos à calibração dos analisadores de gás, do sensor de pressão, dos termopares, dos rotâmetros e do alimentador de carvão.

Em último caso, é ainda possível intervir sobre alguns dos parâmetros operacionais, parar e refazer alguns processos durante a fase de aquisição de dados propriamente dita.

## 4.3 - Verificações preliminares

Após montagem, articulação e configuração dos vários sistemas estão reunidas as condições mínimas de trabalho para operar os vários sistemas, nomeadamente no apoio a um conjunto de operações preliminares tais como a verificação dos circuitos de gás, a verificação da localização dos termopares e sondas de amostragem gasosa e a verificação das curvas de calibração dos diversos instrumentos e analisadores.

A articulação de tão vasto número de peças e equipamentos exige um conjunto de procedimentos de verificação preliminares que têm a ver com a análise da estanquicidade do circuito de gás com vista ao despiste de fugas ou perdas de gás amostra ou gás zero nos circuitos sob pressão, ou de entradas de ar nos circuitos em depressão. A verificação de fugas é feita por pincelagem com água e sabão das juntas de ligação pressionando o circuito. Este mesmo processo foi usado para ensaiar os circuitos que normalmente estão depressionados. A verificação final dos circuitos de gás do sistema de amostragem é feita com gás árgon nas condições operacionais, por aspiração a partir de cada sonda de amostragem, usando os analisadores de CO<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> para detectar a presença de contaminações. Em princípio é conveniente fazer esta verificação como uma rotina e em conjunto com a verificação da calibração.

O conhecimento da forma das curvas de resposta dos analisadores (atraso e dispersão) é essencial para verificar a estanquicidade do sistema, para estabelecer o tempo mínimo de amostragem para os ensaios em estado estacionário, para deduzir a resposta em tempo real para os fenómenos em estado não estacionário, etc. A resposta de um analisador a uma determinada concentração presente no reactor está desfasada no tempo (atraso), e sofre de distorção (dispersão). A razão de ser disto prende-se com o caudal que atravessa o analisador, de entre o reactor e o local de medida medear uma certa distância, de existirem volumes mortos ou alargamentos súbitos (presentes no sistema de preparação da mistura gasosa, nos reactores e no sistema de amostragem, incluindo os analisadores).

#### 4.4 - Calibração e cálculo dos caudais de gás

O caudal de gás admitido ao reactor é uma variável de importância fundamental pelo que necessita de ser conhecido com bastante rigor. Os caudais gasosos utilizados neste trabalho estão relacionados com as dimensões dos vários reactores. Os reactores RLFZ e RLFX funcionam com caudais típicos de 1 a 3 l.min<sup>-1</sup> e são operados através da UCC1, enquanto que RPFZ pode operar com caudais de 5 a 45 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> e é operado pela UCC2. Para os primeiros, o fluido de arraste é o argon, enquanto que para RPFZ trata-se de ar ou, melhor, azoto. Em qualquer dos casos a medição do caudal é feita com rotâmetros; a utilização de rotâmetros necessita da sua prévia calibração.

A calibração de rotâmetros consiste no estabelecimento de uma relação entre o caudal e a posição do respectivo flutuador; esta curva é estabelecida com o auxílio de um contador de gás húmido (caudais de 1 a 80 L.min<sup>-1</sup>), com um medidor de bolha de sabão (1 a 1000 ml.min<sup>-1</sup>) ou pelo método das diluições ou de orifícios calibrados quando se trata de grandes caudais.

##### 4.4.1 - Calibração dos rotâmetros da UCC1

A calibração dos rotâmetros instalados na UCC1 foi levada a efeito com argon puro, e em condições próximas das utilizadas na operação do reactor RLFZ, isto é usando argon como gás de calibração, a cerca de 40 °C e de 0.2 bar manométricos; o sistema calibrador foi um contador de gás húmido (CGH). O conjunto de procedimentos utilizados vêm protocolados no Anexo A4.1. Para a calibração de cada um dos rotâmetros foi usado um modelo de regressão linear dado por

$$v_s \text{ [L PTN.min}^{-1}\text{]} = a_0 + a_1 h \text{ (Div)} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

em que  $h$  é a posição do flutuador (Div = divisão) na escala do rotâmetro e  $v_s$  é o caudal volumétrico definido nas condições de referência especificadas; os parâmetros de regressão e as condições de calibração estão presentes na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros de regressão das curvas de calibração dos rotâmetros presentes na UCC1 às condições de referência

Rotâmetro (ref)	$a_0$ [L PTN.min <sup>-1</sup> ]	$a_1$ [L PTN.min <sup>-1</sup> .Div <sup>-1</sup> ]	gama [Div]	r	n
FP1/4PP	0.1598415	9.604612E-02	5 a 40	0.9989	19
FP1/8SS	-0.2440397	1.323063E-01	3.5 a 7.5	0.9985	6
CP1/8SS	-0.0125502	5.257543E-03	15 a 120	0.9996	7

Calibração com contador de gás húmido,  
 Condições de referência (PTN)  $P_s=101330 \text{ Pa}$   $T_s=273.15 \text{ K}$  Gás: argon  
 Div = divisão na escala do rotâmetro

##### 4.4.2 - Calibração dos rotâmetros da UCC2

A calibração dos rotâmetros da UCC2 foi realizada em condições operacionais próximas das de operação. O rotâmetro Krône KG2112 foi calibrado pelo método da diluição, usando ar comprimido como gás de arraste e CO<sub>2</sub> como agente traçador; a análise da concentração de CO<sub>2</sub> foi efectuada com o analisador automático NDIR disponível; no Anexo A4.1 vem descrito o protocolo utilizado para o efeito.

A curva de calibração do rotâmetro é dada também pela Eq.4.1; as constantes de regressão e as condições de calibração vêm indicadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros de regressão das curvas de calibração dos rotâmetros presentes na UCC2 às condições de referência

Rotâmetro (ref)	a <sub>0</sub> [L PTN.min <sup>-1</sup> ]	a <sub>1</sub> [L PTN.min <sup>-1</sup> .Div <sup>-1</sup> ]	gama [Div]	r	n	Ref.
KG2112	22.035	1.235	15 a 160	0.9991	9	(a)
PA10HS	0.4478	0.0	29 a 31	-	2	(b)

(a) Calibração por diluição: Ar (21 %O<sub>2</sub> e 79 %N<sub>2</sub>) e CO<sub>2</sub> (1 a 6 %), pressão manométrica = 0.2 bar

(b) Calibração com contador de gás húmido: Ar (21%O<sub>2</sub> e 79%N<sub>2</sub>),

Condições de referência (PTN) P<sub>s</sub>=101330 Pa T<sub>s</sub>=273.15 K Gás: Ar (21%O<sub>2</sub> e 79%N<sub>2</sub>)

Foi ainda projectado, executado e instalado um medidor de orifício que foi ensaiado como instrumento de medida de caudais alternativo ao rotâmetro; o projecto deste orifício fez uso das equações e ábacos que vêm em Coulson and Richardson, 1975. O ensaio paralelo do medidor de orifício deu os resultados presentes na Figura 4.1, obtidos adoptando os procedimentos apresentados no protocolo do Anexo A4.1. A análise comparativa do caudal de descarga previsto para o orifício a partir das condições operacionais, em comparação com o caudal medido por um rotâmetro calibrado mostra uma concordância razoável (erro sistemático de cerca de 5 %), conforme se pode verificar na Figura 4.1.

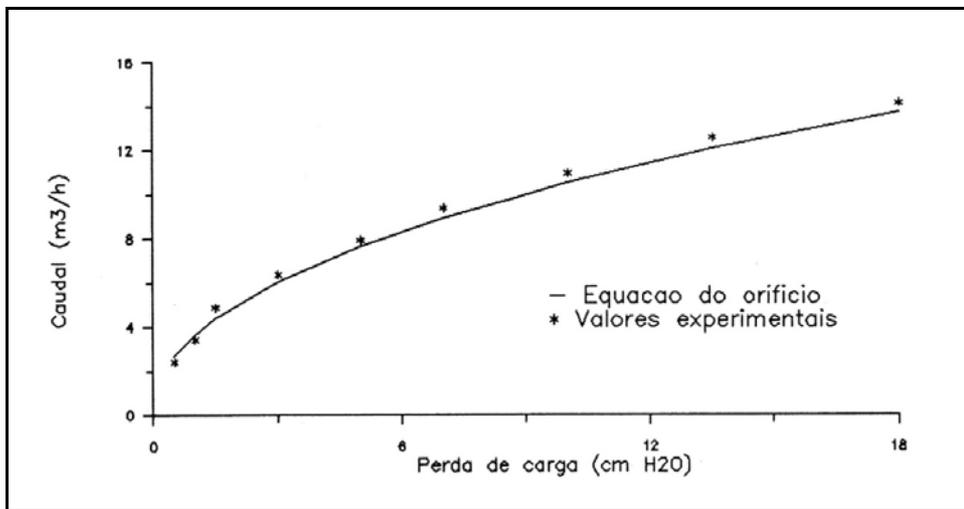


Figura 4.1 – Caudal de descarga do medidor de orifício MO-ARL/1 em função da perda de carga

#### 4.4.3 - Utilização da equação de calibração de um rotâmetro

A utilização da curva de calibração de um rotâmetro para uma determinada aplicação, está dependente da temperatura e da pressão de operação do rotâmetro e ainda da composição gasosa.

O procedimento de cálculo do caudal de um rotâmetro a partir da sua curva de calibração, é feita nos seguintes passos:

- ajustar as condições de utilização do rotâmetro; anotar a composição do gás (y<sub>i</sub>), a posição do flutuador (H), e as condições de operação do rotâmetro (P<sub>r</sub> e T<sub>r</sub>);
- calcular o caudal de gás às condições de referência usando a Eq.4.1 e os parâmetros de regressão constantes da Tabela 4.1 ou Tabela 4.2;
- calcular o caudal de gás, eventualmente de natureza diferente do gás de referência, às condições do rotâmetro

$$V_r = V_s \sqrt{\frac{P_r T_s M_s}{P_s T_r M_r}} \tag{Eq. 4.2}$$

em que  $M_s$  é a massa molecular do gás de referência e  $M_r$  é a massa molecular da mistura gasosa que atravessa o rotâmetro (gás de operação), calculada através de

$$M_r = \sum M_i y_i \quad (\text{Eq. 4.3})$$

em que  $M_i$  é a massa molecular e  $y_i$  é a fracção molar de cada componente da mistura gasosa usada como gás de operação;

- e finalmente, calcular o caudal de gás às condições do processo em estudo ( $v_R$ ,  $P_R$ ,  $T_R$ ) usando a equação derivada dos gases perfeitos

$$v_R = v_r \frac{P_r T_R}{P_R T_r} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

A operação dos reactores RLFZ/RLFY fazia intervir os vários rotâmetros presentes na UCC1 em simultâneo. O caudal total do grupo de rotâmetros foi calculado pela soma aritmética dos caudais calculados para cada rotâmetro. A verificação da validade deste modelo de medida de caudal mostrou apresentar erros relativos inferiores a 3 % para o caudal de operação de RLFZ/RLFY (cerca de 2.5 L PTN<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>). A pressão nos rotâmetros era monitorizada e usada como indicador para detectar eventuais alterações do caudal (ou de posição dos flutuadores) induzidas pelo accionamento das electroválvulas.

#### 4.5 - Calibração e medida da temperatura

A medida da temperatura com termopares recorre da relação unívoca entre a temperatura da junção metálica e a respectiva força electromotriz gerada. Esta relação vem tabelada para cada tipo de termopar envolvendo uma junção metálica de medida e uma junção de referência a 0 ° C in "International Standard Termocouple Tables for Nickel chromium/Nickel aluminum - Reference Junction at 0 ° C".

A utilização do sistema de aquisição automática de dados para realizar as necessárias conversões de força electromotriz para temperatura permitia a utilização de formas muito mais cómodas e expeditas do que aceder a tabelas de valores; o processo mais adequado passou pela regressão linear dos dados tabelados. Esta relação é praticamente linear para os vários tipos de junções metálicas, no entanto foram ensaiadas outras formas que ofereceram correlações mais perfeitas. As formas das equações de regressão que ofereceram melhores resultados, medidos em termos do coeficiente de correlação ( $r^2$ ) e do somatório dos desvios entre resultados observados e resultados esperados para termopares do tipo K, são dadas por

$$V \text{ [mV]} = a_0 + a_1 T + a_2 \left( \frac{1}{T} \right) + a_3 T^2 + a_4 \left( \frac{1}{T} \right)^2 \text{ [K]} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

com os parâmetros de regressão dados na Tabela 4.3,

Tabela 4.3 – Parâmetros da equação de regressão da temperatura absoluta [K] em função da força electromotriz [mV], referidos a um termopar tipo K com junção de referência a 0 ° C

$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	gama [K]	Ref
2.238463E+01	-3.151821E-02	-7.189499E+03	6.079107E-05	5.976008E+05	268 a 343	(a)

(a) Calculado com base em 76 valores compreendidos entre -5°C e 70 ° C ;  $r^2 = 1.000000$

e pela equação de regressão

$$T \text{ [K]} = a_0 + a_1 V + a_2 \left(\frac{1}{V}\right) + a_3 V^2 + a_4 \left(\frac{1}{V}\right)^2 \quad [\text{mV}] \quad (\text{Eq. 4.6})$$

com parâmetros de regressão dados na Tabela 4.4, para várias gamas de utilização.

Tabela 4.4 – Parâmetros das equações de regressão da força electromotriz [mV] em função da temperatura absoluta [K], referidas a um termopar tipo K com junção de referência a 0 °C

a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	gama [mV]	Ref
2.731500E+02	2.564103E+01	0.000000E+00	0.000000E+00	0.000000E+00	-0.039 a 0.039	(a)
2.731724E+02	2.518474E+01	1.359296E-03	-2.284787E-01	-4.583030E-05	-0.585 a 2.850	(b)
2.432478E+02	2.817159E+01	9.098816E+01	-1,391513E-01	-9.047809E+01	2.850 a 16.395	(c)
5.399335E+02	1.431241E+01	-2.939142E+03	1.213093E-01	1.215276E+04	16.395 a 46.985	(d)

- (a) Calculado com base em 3 valores compreendidos entre -1 °C e 1 °C ; r<sup>2</sup> = 1.000000
- (b) Calculado com base em 75 valores compreendidos entre -5 °C e 70 °C exceptuando 0 °C; r<sup>2</sup> = 1.000000
- (c) Calculado com base em 78 valores compreendidos entre 70 °C e 410 °C; r<sup>2</sup> = 0.999998
- (d) Calculado com base em 77 valores compreendidos entre 390 °C e 1150 °C; r<sup>2</sup> = 1.000000

#### 4.5.1 - Cálculo da temperatura de medida

A realização prática de circuitos de medida com termopares faz uso da junção de referência (que é também um termopar) à temperatura ambiente e não a 0 °C, pelo que, em rigor, a aplicação directa das relações apresentadas não deve ser feita (ver o Anexo A2.2 para os detalhes de montagem de circuitos de medida com termopares). Para o efeito é indispensável conhecer com rigor a temperatura dos termopares de referência, o que pode ser feito manualmente com a ajuda de um termómetro ou, de forma muito mais prática, recorrendo a circuitos electrónicos sensíveis à temperatura (circuitos de compensação de junção fria CJC - Cold Junction Compensation). Durante a fase de ensaio e durante o ajuste do circuito CJC, as medidas foram efectuadas com um termómetro de mercúrio colocado junto deste circuito e dos termopares de referência.

O processo usado neste trabalho foi o seguinte:

- ler a força electromotriz (tensão) nos terminais do circuito de compensação de junção fria (V<sub>CJC</sub>) e calcular a temperatura de referência, fazendo intervir a constante do circuito CJC (0.5 mV.°C<sup>-1</sup> e 0.0 mV a 0 °C), de acordo com

$$T_{\text{ref}} \text{ [}^\circ\text{C]} = \frac{V_{\text{CJC}} \text{ [mV]}}{0.5} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

- calcular a temperatura absoluta T [K] do termopar de referência colocado nas vizinhanças do circuito CJC e determinar a força electromotriz V [mV] gerada usando a Eq.4.5;
- ler a força electromotriz nos terminais do conjunto termopar de medida/referência, V<sub>med</sub> [mV], e calcular a força electromotriz que o termopar de medida daria em relação ao termopar de referência a 0 °C, com

$$V_T \text{ [mV]} = V_{\text{med}} + V_{\text{ref}} \text{ [mV]} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

- calcular a temperatura absoluta no termopar de medida usando a Eq.4.6.

#### 4.5.2 4.5.2 - Calibração de termopares

A calibração de termopares não é necessária. Naturalmente que o cálculo da temperatura se deve revestir de alguns cuidados preliminares que se resumem ao ajuste do circuito de compensação de junção fria, ao ajuste do *offset* da placa de amplificação e ganho (PCLD889) e ao ajuste da constante de ganho do

circuito amplificador, que também pode ser efectuado por software. Os erros envolvidos na medida da temperatura podem resultar de, entre outras razões, ruído induzido sobre os sinais nos cabos e muito particularmente induzidos pela resistência eléctrica de aquecimento. A resolução destes problemas passa pela ligação à terra da bainha do termopar (blindagem) e da instalação de uma bainha metálica a envolver as linhas de transporte de sinal.

O instrumento de comparação usado na medida da temperatura foi o controlador-programador Shimaden SR25, e os desvios máximos absolutos encontrados foram de 1 a 2 °C a 940 °C; a outras temperaturas os desvios são inferiores.

#### 4.6 - Calibração e medida da pressão

O sensor de pressão utilizado é um sensor de pressão absoluta e portanto sensível à pressão atmosférica existente a cada momento. O ajuste de ZERO foi efectuado numa situação de baixa pressão atmosférica, possibilitando que o respectivo sinal analógico de saída fosse quase sempre positivo. A calibração do sensor de pressão foi efectuada com um manómetro de Bourdon de precisão. A curva de calibração é linear e dada pela Eq.4.9, com coeficientes de regressão dados na Tabela 4.5.

$$P[\text{Pa}] = a_0 + a_1 V \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 4.9})$$

Tabela 4.5 – Parâmetros da equação de regressão da pressão absoluta (Pa) em função da força electromotriz (volts) gerada por um sensor de pressão absoluta (calibração) 0-1bar (Eq. 4.9)

Aparelho (ref)	$a_0$ [Pa]	$a_1$ [Pa.Volt <sup>-1</sup> ]	gama [bar]	r	n
KELLER PA33	100392.2	8207.27	0-0.8	0.9999645	12

Pressão ambiente de ensaio: barómetro aneróide = 1007.7 mbar

A medida da pressão faz-se colocando o local a ensaiar em contacto com o sensor e medindo a força electromotriz gerada V [volts], e calculando a respectiva pressão absoluta de acordo com a equação de regressão atrás apontada. O erro máximo detectado foi de cerca de 2 a 3 mbar à pressão atmosférica.

#### 4.7 - Calibração do alimentador de carvão

Conceptualmente, a capacidade de transporte de um determinado parafuso sem-fim (M) depende da altura de carvão no silo (H), da granulometria ( $d_{30}$ ), da velocidade de rotação do parafuso sem-fim (R) e certamente da natureza do material transportado.

O alimentador de carvão mostrou um comportamento linear, em vazio, entre o nível de entrada (variável analógica de entrada de 0 a 10 Volt) e a indicação numérica do Dinverter (que traduz a frequência da alimentação AC, desde 0 a 50) dada por

$$F (\text{Ind}) = a_0 + a_1 V \quad [\text{Volts}] \quad (\text{Eq. 4.10})$$

com parâmetros de regressão tabelados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros de regressão relativos ao controlador electrónico do alimentador de carvão (Eq. 4.10)

Aparelho (ref)	$a_0$ [Ind]	$a_1$ [Ind.Volt <sup>-1</sup> ]	gama [Ind]	r	n
DINVERTER	-0.409866	517.252	5-50	0.99984	10

Nas mesmas circunstâncias foi encontrada a relação linear dada por

$$R \text{ [Rpm]} = a_0 + a_1 F \text{ [Ind]} \tag{Eq. 4.11}$$

que relaciona a indicação numérica do Dinverter e a velocidade de rotação do parafuso sem-fim, medida com o totalizador de rotações, e com parâmetros de regressão dados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Parâmetros de regressão relativos a velocidade de rotação do alimentador de carvão (Eq. 4.11)

Aparelho (ref)	$a_0$ [Rpm]	$a_1$ [Rpm.Ind <sup>-1</sup> ]	gama [Rpm]	r	n
SF-ARL/1	-0.579990	1,4953718	10-70	0.999996	5

Em carga, e para a mesma indicação (Ind) do Dinverter, há uma ligeira diminuição da velocidade de rotação devido ao atrito do material, mas pode dizer-se que o aparelho responde bem pois essa diminuição, que acontece com todas as granulometrias e a todas as velocidades de rotação, é inferior a 0.5 % (Tarelho, 1994). Com o alimentador de carvão em carga (com partículas de antracite), o mesmo autor demonstrou que o nível das partículas no silo (alturas de 40, 27 e 14 cm) era irrelevante em relação ao caudal de descarga, dando origem a desvios inferiores a 1 %, e sem qualquer padrão característico.

A granulometria influencia a capacidade de transporte do parafuso registando-se um aumento do caudal mássico com o aumento da granulometria para a mesma velocidade de rotação e para as granulometrias intermédias; este padrão inverte-se nas granulometrias extremas o que terá certamente a ver com o efeito de atrito da parede, isto é, pela secção do filete para as partículas maiores, e pela folga entre o parafuso e a caixa deste, para as partículas mais pequenas. O caudal mássico de carvão para uma dada granulometria é condicionado pela velocidade de rotação de acordo com um padrão linear dado por

$$M \text{ [g.min}^{-1}\text{]} = a_0 + a_1 F \text{ [Ind]} \tag{Eq. 4.12}$$

com parâmetros dependentes da granulometria e que vêm apresentados na Tabela 4.8.

Um detalhe com algum interesse na operação deste alimentador prende-se com a trituração de algum do material transportado. No caso da antracite, a geração de finos correspondia ao lascar das partículas, pelo que a principal fracção dos finos pertencia à granulometria imediatamente inferior (cerca de 95 % em massa) distribuindo-se os restantes finos pelas classes granulométricas inferiores. A massa triturada decresce com a diminuição da granulometria, representando cerca de 1 a 4 % da massa total transportada pelo sem-fim (ver a Tabela 4.9); a composição ponderal da fracção triturada vem na Tabela 4.10 (Tarelho, 1994).

Tabela 4.8 – Parâmetros de regressão relativos ao caudal mássico do alimentador de carvão

Granulometria [μm]	$a_0$ [g.min <sup>-1</sup> ]	$a_1$ [g.min <sup>-1</sup> .Ind <sup>-1</sup> ]	gama [Ind]	r	n
250 - 355	0.5223694	1.224569	10-50	0.9999	15
355 - 500	-1.0791590	1.274740	10-50	0.9999	15
500 - 710	-0.8453830	1.366751	10-50	0.9999	15
710 - 1000	-1.4428100	1.483709	10-50	0.9990	15
1000 - 1400	-2.0902750	1.647321	10-50	0.9996	15
1400 - 2000	-1.1906890	1.730557	10-50	0.9997	15
2000 - 2800	-0.3590470	1.723158	10-50	0.9999	15
2800 - 4000	0.2402916	1.547988	10-50	0.9992	15

Tabela 4.9 – Fração mássica de antracite triturada por transporte através do parafuso sem-fim

Granulometria [ $\mu\text{m}$ ]	Massa transportada [g]	Fracção triturada [% w/w]
250 - 355	3031.2	1.25
355 - 500	3072.1	1.23
500 - 710	3369.3	1.25
710 - 1000	3450.7	1.35
1000 - 1400	3849.6	2.28
1400 - 2000	4178.3	2.22
2000 - 2800	4152.3	2.55
2800 - 4000	4332.3	3.84

Tabela 4.10 – Composição ponderal da fracção triturada por transporte por parafuso sem-fim

Granulometrias transportadas [ $\mu\text{m}$ ]	Fracções trituradas [% w/w]							
	< 250	250-355	355-500	500-710	710-1000	1000-1400	1400-2000	2000-2800
250 - 355	100.0	-	-	-	-	-	-	-
355 - 500	32.7	67.3	-	-	-	-	-	-
500 - 710	8.8	3.8	87.4	-	-	-	-	-
710 - 1000	1.1	1.7	3.9	93.3	-	-	-	-
1000 - 1400	0.2	0.3	0.9	5.5	93.1	-	-	-
1400 - 2000	0.3	0.2	0.5	1.7	4.3	92.9	-	-
2000 - 2800	0.4	0.1	0.1	0.3	0.9	2.6	95.7	-
2800 - 4000	1.6	0.2	0.4	0.9	1.5	2.6	6.4	86.4

#### 4.8 - Calibração e medida de concentração gasosa

A calibração de um analisador gasoso é o conjunto de procedimentos a que é necessário submeter esse analisador de gás, de forma a que seja possível associar a resposta do aparelho (indicação digital ou analógica, saída analógica em tensão) à concentração de uma mistura gasosa. A calibração dos analisadores de gás é realizada fazendo o acerto sequencial do ZERO do aparelho e de um valor fixo de concentração (CAL ou SPAN), recorrendo a um gás puro (geralmente azoto, argon ou hélio) e a uma ou mais misturas gasosas calibradas, respectivamente. Se o instrumento apresentar resposta linear, a calibração (SPAN) é executada com uma única mistura; no caso contrário, é necessário dispor de várias misturas ou de um sistema de diluição.

Nos analisadores com várias células de medida, a calibração das várias células com a mesma mistura pode não ser viável; em alguns casos é possível sobrepor uma zona de medida em duas células diferentes, e usar uma mistura com concentração escolhida para fazer o acerto de SPAN para uma das células (cerca de 75 % da leitura de fim de escala) e verificação da outra; o acerto inter-células é feito por reajuste ao nível dos circuitos electrónicos do aparelho. Todos os analisadores possuem, para a mesma célula, uma ou mais escalas de atenuação electrónica; a calibração é efectuada numa delas mas convém conhecer e verificar com rigor o factor de escala com que o aparelho opera.

A calibração deve ser feita com o aparelho quente e nas condições de serviço. A exaustão das correntes gasosas que atravessam os analisadores, deve ser efectuada à pressão atmosférica. Em medidas de baixa concentração recomendam-se cuidados especiais em relação ao gás ZERO, que deverá apresentar garantias de pureza adequadas.

Em relação ao gás ZERO verificou-se que o trem de adsorção (composto por carvão activado, cal sodada, sílica gel e um filtro de partículas, ver Figura 2.20) era incapaz de preparar um gás de purga isento

de interferentes (em particular CO<sub>2</sub>) a partir de ar comprimido; a resolução deste problema foi feito usando azoto R ou árgon como gás de purga.

Por outro lado a própria natureza do gás ZERO é ainda importante no que concerne à própria medida dos componentes a analisar. De facto, verificou-se, quer com azoto R quer com azoto U (para cromatografia), que o ZERO do analisador de oxigénio era diferente do ZERO com árgon; esta interferência do azoto era dependente da sua abundância relativa mas só era notória para concentrações elevadas de azoto (na presença de azoto puro o analisador de oxigénio dá origem a uma interferência positiva de 0.13 % v/v de oxigénio, em relação ao árgon).

Também no caso do analisador de NO é significativamente diferente a capacidade de "quenching" do gás de arraste ("third body") sobre as moléculas excitadas de NO<sub>2</sub> resultantes da reacção do NO com o O<sub>3</sub>, não sendo indiferente se o gás de calibração é preparado em azoto ou em árgon (o azoto mais eficaz que o árgon para a mesma concentração volumétrica de NO, dando origem a um sinal de quimiluminiscência mais forte); este efeito torna ainda necessário por um lado fixar com precisão o caudal de oxigénio para produzir ozono pois para além do referido efeito é susceptível de diluir a mistura a analisar. O processo de cálculo para efectuar correcções à composição de uma mistura em NO pelo facto de existirem quantidades significativas de outros gases susceptíveis de efectuar o papel de "third body" mas com uma eficácia diferente da do azoto pode ser consultada em Pereira, 1975, que apresenta ainda uma lista dos factores de eficiência de "quenching".

No caso dos reactores laboratoriais RLFZ/RLFX, quer a operação quer a calibração são efectuadas em árgon e na presença de pequenas concentrações de outros componentes (menores que 0.5% v/v), pelo que os problemas apresentados não deverão ser relevantes. Antevê-se que esta situação possa não se verificar no caso do reactor piloto RPFZ, pois a operação tem como gás de arraste o azoto e envolve concentrações em outros componentes muito superiores (digamos cerca de 21 % v/v) pelo que os cálculos das concentrações dos componentes deverão obedecer a uma estratégia adequada de correcção do efeito dos vários componentes interferentes.

A calibração dos analisadores foi feita recorrendo a misturas binárias calibradas e usando o programa CALIBR. Naturalmente, e como os analisadores têm resposta linear ou linearizada, bastam dois pontos para fazer a recta de regressão com que o sistema de aquisição automático de dados opera. Foi feita a confirmação da linearidade dos analisadores recorrendo ao sistema de diluição.

Assim a forma geral das equações de calibração de cada analisador é dada por

$$C_j \text{ [ppm]} = a_0 + a_1 V_j \text{ [volts]} \quad (\text{Eq. 4.13})$$

em que  $C_j$  é a concentração prevista pelo  $j$ -ésimo analisador, determinado a partir do sinal analógico  $V_j$  e da respectiva curva de calibração; a curva de calibração é estabelecida a partir do ensaio do analisador com gás ZERO (árgon) e uma mistura binária de árgon e do componente  $j$  a medir; os parâmetros de regressão determinados vêm na Tabela 4.11; os valores  $a_0$  têm a ver com um deslocamento positivo imposto ao potenciómetro ZERO e destina-se a acomodar alguma deriva de ZERO e a compatibilizá-lo operacionalmente com o facto da placa de aquisição de dados ler apenas valores positivos de sinal. No caso das concentrações a medir ultrapassarem a escala normal de medida, é possível comutar (manualmente) para uma escala superior de atenuação electrónica sem que os parâmetros de calibração sejam modificados para além do factor de escala usado, desde que a célula de medida seja a mesma.

Tabela 4.11 – Parâmetros de regressão das curvas de calibração para os vários analisadores de gás

Analisador (gás)	Calibração		$a_0$ [ppm]	$a_1$ [ppm.Volt <sup>-1</sup> ]	gama [ppm]
	ZERO	SPAN			
ADC Luft 1450 (CO <sub>2</sub> )	árgon	2000 CO <sub>2</sub> /árgon	-4.272887	246.5374	0-10000
SIGNAL Luft 2000 (CO)	árgon	2000 CO/árgon	-81.20461	956.2679	0-10000
ADC RF2E (N <sub>2</sub> O)	árgon	400 N <sub>2</sub> O/árgon	-10.31425	201.2234	0-2000
THERMO Electron 10R (NO <sub>x</sub> )	árgon	2000 NO/árgon	-0.251579	249.5715	0-10000
COSMA Beryl 102 (O <sub>2</sub> )	árgon	7500 O <sub>2</sub> /árgon	-66.01537	1017.954	0-10000
THERMO Electron 10R (NO)	árgon	2000 NO/árgon	-1.048801	251.9641	0-10000

Os coeficientes de regressão típicos são da ordem de 0.9999, mas isto tem pouco significado pois foi calculado com vários valores sobre dois pontos: o gás ZERO e a mistura de calibração SPAN

A verificação da calibração dos analisadores ao longo do tempo, durante vários dias consecutivos, mostrou que estes eram sujeitos a deriva não só de SPAN como de ZERO, sem correlação nítida com a pressão atmosférica ou com a temperatura ambiente. O resultado desta situação foi que se entendeu dever proceder às tarefas de ajuste de ZERO e SPAN todos os dias, usando os respectivos potenciômetros dos analisadores; as equações de calibração puderam assim ser usadas sem qualquer alteração. Os analisadores mais bem comportados em termos de estabilidade de longo prazo (dias) foram os analisadores de N<sub>2</sub>O e NO, mas também os analisadores de O<sub>2</sub> e CO tiveram um comportamento aceitável; os analisadores de CO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> revelaram os piores desempenhos. No entanto é o analisador de CO o pior comportado em termos de estabilidade de curto prazo pois apresenta oscilações erráticas de cerca de 3 Hertz que obriga à utilização da escala 0 a 10 % em vez da escala de maior sensibilidade 0 a 1 % em CO.

Um aspecto que apresenta alguma importância na realização de medidas de composição gasosa em misturas com estes analisadores, prende-se com as interferências resultantes da presença de outras substâncias, às quais o analisador é sensível. A interferência de uma substância B na análise de uma substância A é o valor em termos do sinal de A que a substância B ocasiona no sistema analisador da substância A e é expresso em ppm B/ppm A; exemplos previsíveis de interferentes são os casos das substâncias que absorvem a radiação infravermelha (CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, NO e NO<sub>2</sub>), ou que apresentam paramagnetismo (O<sub>2</sub>, NO e NO<sub>2</sub>). Para estudar a extensão do efeito, analisou-se a documentação disponível (essencialmente fornecida por fabricantes) e fez-se o seu ensaio experimental usando diversas misturas calibradas e misturas preparadas in loco com o sistema de diluição primário e a UCC1 (ver sec.2.3.4).

A análise da documentação dos fabricantes mostrou que em alguns casos os valores apresentados para as interferências eram realistas, noutros casos bastante optimistas, e ainda noutros simplesmente omissos. Deste modo entendeu-se que, tendo em conta a informação disponível e o facto de os analisadores de infravermelhos apresentarem filtros para eliminar algumas interferências, os factores de interferência a usar deveriam ser estabelecidos por via experimental e para as gamas de concentração de operação até 6000 ppm.

A análise de interferências a partir de misturas binárias é insuficiente. De facto a utilização do convertidor catalítico de óxido de ferro destinado a reduzir o NO<sub>2</sub> a NO e portanto permitir a análise de NO<sub>x</sub>, é apenas útil para misturas gasosas que não contenham compostos redutores tais como NH<sub>3</sub>, HCN, CO ou hidrocarbonetos pois estes são oxidados pela mistura de NO<sub>x</sub> nas condições do convertidor. Para obviar a este problema dever-se-ia usar um convertidor catalítico de molibdénio que opera a temperaturas bastante inferiores.

O estudo das interferências foi realizado com as misturas binárias calibradas disponíveis, e com misturas preparadas com o sistema de diluição disponível a partir de garrafas de gases "puros": CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, NO e O<sub>2</sub>. Os resultados obtidos mostraram que, para a gama de trabalho até 6000 ppm, o número de interferências de primeira ordem incluíram o N<sub>2</sub>O sobre o analisador de CO e o NO sobre o analisador de O<sub>2</sub>; as interferências de segunda ordem (inferiores a 10 %) não puderam ser estabelecidas com rigor pois eram da ordem do ruído das escalas com que se operavam os analisadores; o quadro de interferências verificado vem apresentado na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Quadro de interferências dos gases para os vários analisadores de gás

Analisador j (gás j)	Interferentes i					
	CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub> O	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	NO
CO <sub>2</sub>	1	0	0	0	0	0
CO	0	1	#	0	0	0
N <sub>2</sub> O	0	0	1	0	0	0
NOx	0	0	0	1	0	#
O <sub>2</sub>	0	0	0	+	1	#
NO	0	0	0	+	0	1

0 - não interferente    + - interferente fraco  
# - interferente forte

Os ensaios efectuados levaram ainda a concluir que qualquer das interferências apresenta uma influência aproximadamente linear com a concentração de interferente, dentro das gamas referidas na Tabela 4.11, dadas por

$$C_j \text{ [ppm]} = a_{ij} C_i \text{ [ppm]} \tag{Eq. 4.14}$$

com parâmetros de regressão dados na Tabela 4.13, para os interferentes fortes.

Tabela 4.13 – Parâmetros de interferência para os vários analisadores de gás (Eq. 4.14)

Analisador j (gás j)	Interferente (gás i)	a <sub>ij</sub> [ppm j.ppm <sup>-1</sup> i]	gama [ppm i]	r	n
COSMA Beryl 102 (O <sub>2</sub> )	NO	0.3876E+00	0-6000	0.9942	8
SIGNAL Luft 2000 (CO)	N <sub>2</sub> O	0.6785E+00	0-2000	0.9984	10

A partir dos resultados obtidos pode concluir-se que o analisador CO não vem preparado para eliminar a interferência do N<sub>2</sub>O. Por outro lado, o analisador de O<sub>2</sub> apresenta sensibilidade ao NO com valores (ver Tabela 4.13) que ficam aquém dos valores comumente aceites pelos fabricantes que é de 0.43, e que admitimos como válido para concentrações inferiores a cerca de 500 ppm.

No caso da análise do NOx, que compreende a mistura NO+NO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sabe-se através da termodinâmica que praticamente a totalidade do NO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (diferença aritmética entre o NOx e o NO) resulta da reacção do NO com O<sub>2</sub> que tem lugar à temperatura ambiente, isto é, nas condições de amostragem. Com vista à análise do NO<sub>2</sub> como interferente foram preparadas misturas ternárias de NO e O<sub>2</sub> em argon e em concentrações de cerca de 1500 ppm de NO e em diversas estequiometrias; as medidas efectuadas, e para tempos de residência de alguns segundos, mostraram não haver conversão significativa de NO em NO<sub>2</sub>. Esta mesma conclusão já havia sido retirada por Pereira, 1975 e na presença de concentrações muito superiores de oxigénio. Adicionalmente, um teste mostrou que uma mistura ternária composta por NO/argon na presença de largo excesso de CO a passar através do convertidor fez desaparecer virtualmente todo o NO.

Embora não esperado, e por comparação com as misturas de calibração disponíveis, as misturas de NO preparadas localmente a partir de NO "puro" em garrafa possuíam contaminações eventuais com N<sub>2</sub>O e NO<sub>2</sub>. A análise da composição medida e tendo em conta a incerteza dos valores apresentados, levou a concluir que o NO<sub>2</sub>, pelo menos até concentrações de 700 ppm, não apresentou interferência significativa sobre os vários analisadores de infravermelhos e de paramagnetismo como já referido. A análise dos gases das referidas garrafas mostrou cerca de 1.5 % de N<sub>2</sub>O e 1 % de NO<sub>2</sub> numa delas e cerca de 8.5 % de N<sub>2</sub>O e 12.5 % de NO<sub>2</sub> em outra. Embora a esperada sensibilidade ao NO<sub>2</sub> do analisador de O<sub>2</sub> (os valores indicados pelo fabricante para a interferência neste último caso são de cerca de 0.06 a 20 °C mas aumentando até 0.23 a 50 °C) não foi identificada objectivamente a partir do ensaio com misturas de NO

contaminadas; é desconhecida a temperatura de operação do detector pneumoparamagnético do analisador de O<sub>2</sub>.

Montgomery *et al.*, 1989, refere que a interferência do NO<sub>2</sub> sobre o analisador de N<sub>2</sub>O pode atingir cerca de 0.16 se se usar um comprimento de onda IR de 7.8 μm adequado ao estudo de misturas gasosas relativas a gases de combustão, para o que o instrumento não é sensível ao CO<sub>2</sub> (25 %) e CO (500 ppm) e ao NO (1250 ppm); nestas condições apresenta uma pequena sensibilidade ao SO<sub>2</sub> (cerca de 0.002).

De um modo geral, o cálculo da concentração dos componentes em mistura, contendo componentes susceptíveis de interferência, pode ser efectuada resolvendo o sistema linear

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} C_i = C_j, \quad j=1,2,\dots,N \quad (\text{Eq. 4.15})$$

em que C<sub>j</sub> é o valor da concentração da mistura gasosa contendo os interferentes medida no analisador j, C<sub>i</sub> é a concentração verdadeira do componente e a<sub>ij</sub> são os coeficientes de interferência do componente i sobre o analisador j da Tabela 4.12 e Tabela 4.13; como a matriz de coeficientes é muito esparsa, na prática basta fazer algumas poucas operações aritméticas. Obviamente que a Eq.4.15 só é válida se a resposta do analisador for linear e se os interferentes se comportarem independentemente entre si em relação ao princípio do método de análise; assume-se que isto seja verdadeiro para a gama de concentrações referida desde que os coeficientes sejam determinados às condições de operação dos analisadores.

No caso vertente, a aplicação prática deste processo de cálculo apresenta algumas dificuldades de detalhe relacionadas com o sistema de aquisição de dados e com a instabilidade e deriva dos vários analisadores que poderão ser bastante reduzidas mediante a realização de frequentes verificações de ZERO e SPAN em particular quando as flutuações de pressão atmosférica forem significativas. Particular atenção deve ser prestada aos dados do analisador de monóxido de carbono (dada a instabilidade do ZERO) e à deriva que caracteriza o analisador de oxigénio. Em relação ainda a este último, há mesmo alguma dificuldade de gestão do sistema analisador que deriva do facto de o analisador de oxigénio apresentar dificuldade de atingir um valor estável devido à adsorção/desadsorção de oxigénio da linha de transporte de gás.

## 4.9 - Preparação dos reactores

A anteceder a operação de cada um dos reactores descritos no Cap.2, há algumas especificidades nos procedimentos ligados a cada reactor e que dizem respeito ao seu pré-aquecimento até à temperatura de operação, a manutenção da temperatura de operação em condições estabilizadas e predefinidas e à preparação das misturas gasosas de reacção química.

### 4.9.1 - Procedimentos específicos do reactor RLFZ

O reactor RLFZ fica posicionado dentro do forno F2 por meio do dispositivo mecânico que este dispunha para o efeito. A medida da temperatura era feita mediante a instalação de três termopares: um destinado ao controlador do forno, e que era colocado no espaço compreendido entre a resistência do forno e o reactor, outro colocado na mesma posição do anterior mas destinado a servir de referência ao sistema de aquisição de dados, e o outro destinado à leitura da temperatura do leito, era colocado dentro do próprio reactor cerca de 1 cm abaixo do nível do leito. O posicionamento do termopar do controlador do forno é importante pois a sua localização menos adequada ocasionava diferenças em relação ao termopar do reactor. Completas estas operações procedia-se ao pré-aquecimento do reactor até que se atingisse a temperatura de 927 °C; esta operação demorava cerca de uma hora.

Enquanto o pré-aquecimento progredia, a garrafa de árgon era aberta para permitir um pequeno caudal através o leito durante o aquecimento ("stand by"), procedendo-se à preparação da mistura reactiva a admitir ao reactor. O caudal de gás reactivo resultava da mistura de um caudal de árgon puro com um

caudal constituído de uma mistura gasosa de dois ou três gases preparada in loco pela mistura de árgon com cada um de diversos gases reagentes puros (NO, N<sub>2</sub>O, CO e O<sub>2</sub>) (misturas primárias referidas no Cap.2 purgadas constantemente para a atmosfera); cada um dos caudais era medido e ajustado pelos rotâmetros de precisão instalados na UCC1. A concentração da mistura primária era controlada e ajustada na válvula aplicada à saída do redutor da garrafa de reagente de forma a que a mistura final apresentasse o valor pretendido (cerca de 2000 a 5000 ppm).

Os caudais nos rotâmetros à temperatura ambiente deveriam ser de cerca de 1.5 - 2.3 L.min<sup>-1</sup> para árgon, e cerca de 0.4 L.min<sup>-1</sup> para as misturas primárias de regente gasoso em cada um dos respectivos rotâmetros para uma pressão de preparação da mistura de cerca de 0.2 bar manométricos. A mistura gasosa assim preparada de árgon e NO/N<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> e/ou CO, apresenta concentrações sempre inferiores a 0.5 %, pelo que se entendeu considerar apenas o árgon para o cálculo das propriedades da mistura.

A cerca de 850 °C e durante 1/4 de hora fluidizava se abundantemente o leito juntando oxigénio para eliminar eventuais partículas de carvão presentes no leito. O reactor RLFZ era operado com cargas de coque, de massa e granulometria conhecidos; a carga de coque era introduzida a cerca de 927 °C, através do orifício de passagem da sonda que existe na placa superior usando um funil de vidro, após prévia retirada da sonda, e deixando permanecer nestas condições durante alguns minutos. Praticamente não havia perda de voláteis no acto de adição por se tratar de coque. A operação era conduzida na presença de um pequeno caudal de árgon "stand by". A massa de carvão desvolatilizado usado em cada ensaio dependia da sua natureza: para coque de antracite usou se tipicamente 2 gramas e para carvão activado e carvão vegetal cerca de 0.6 gramas, pesadas com rigor. Os estudos foram conduzidos com várias granulometrias para cada material.

Finalizadas estas operações, a sonda de amostragem era instalada dentro do reactor e posicionada de forma a ficar cerca de 5 cm acima do leito; a posição da sonda de amostragem, termopar e tubo de descarga era mantida mediante um anel de fixado com pernos roscados.

A preceder a introdução do coque, era feito um ensaio em branco para verificação do estado do reactor em relação aos reagentes gasosos.

#### 4.9.2 - Procedimentos específicos do reactor RLFZ

O conjunto de procedimentos utilizados na operação e amostragem do reactor RLFZ era muito semelhante aos referidos para o reactor RLFZ, com excepção da adição de oxigénio e partículas de coque que não eram efectuados.

Efectivamente dadas as suas características de leito fixo, a carga do reactor, que inclui uma partida de partículas de coque com massa e granulometria conhecidas, só pode processar se a frio, pelo que em leito fixo apenas é possível uma partida de cada vez, tornando a obtenção de resultados muito mais morosa. As quantidades de coque usadas são idênticas às do reactor RLFZ.

Com a sonda posicionada a muito pouca profundidade dentro do leito e suportada integralmente pela estrutura do próprio forno, a água de arrefecimento da sonda era posta a circular através da sonda e da serpentina de arrefecimento da caixa de suporte, garantindo que o anel de borracha de vedação não seria danificado pelo calor.

#### 4.9.3 - Procedimentos específicos do reactor RPFZ

O pré-aquecimento era realizado através da combustão de gás propano em ar, adicionado através do queimador que sustenta a chama piloto e através dos portos auxiliares; adicionalmente o pré-aquecimento do ar de fluidização no forno eléctrico, até atingir a temperatura de cerca de 550 °C; a partir desta temperatura o aquecimento do leito prosseguia até 850 °C mas à custa de adição de carvão. A injeção durante curtos períodos de grandes caudais de ar através do distribuidor, ajuda à mistura do leito e à transmissão de calor da superfície para o interior do leito. A manutenção de turbulência acima do leito

com a adição de ar secundário permitiu realizar a combustão de propano em muito melhores condições. O tempo de pré-aquecimento era de cerca de 2.5 horas.

Atingida a temperatura de operação, esta era mantida com o auxílio de aquecimento eléctrico e de um pequeno caudal de azoto que atravessava o leito em ("stand by"), fazendo-se o ajuste de caudais de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> de modo a obter a concentração predefinida e compreendida entre 0.5 % e 20 % em O<sub>2</sub>; o caudal no rotâmetro era estabelecido num valor compreendido entre de 5 a 30 m<sup>3</sup> PTN.h<sup>-1</sup> e de acordo com as condições de alimentação de carvão.

O sistema de arrefecimento das sondas entrava em funcionamento desde o início e a sua penetração no interior do reactor era ajustada de acordo com as condições de extracção de calor e/ou amostra, bem como de adição de mistura de propano.

#### **4.10 - Operação**

A operação dos sistemas reaccionais diz respeito ao conjunto de procedimentos de ensaio dos reactores incluindo a medida das condições operacionais conducentes à determinação da velocidade de reacção química. Os procedimentos operativos do sistema com os reactores RLFZ/RLFX eram idênticos. A única diferença residia no facto da operação com o reactor RLFZ poder continuar com a adição de novas cargas, após o conjunto de procedimentos de eliminação da carga já ensaiada, enquanto que com RLFX apenas era possível operar sobre uma única carga.

A operação dos reactores RLFZ/RLFX era efectuada a partir da temperatura de 927 °C fazendo passar a mistura gasosa através do reactor, com um caudal de cerca 1.5dm<sup>3</sup> PTN/min, antecedida da sua prévia caracterização em termos de composição (posição em BYPASS) e caudal, e feito o registo da composição da mistura à saída do reactor por aspiração através da sonda mergulhada introduzida no reactor; atingido o estado estacionário (depende da natureza do coque), a temperatura era reduzida por patamares (905, 880, 820, 680 °C) até cerca de 580 °C, repetindo os procedimentos anteriores a cada temperatura. A dificuldade de atingir o estado estacionário referido era mais notória com as maiores granulometrias, às temperaturas mais elevadas e para materiais dotados de pouca porosidade; contudo, ao fim de cerca de 10 a 15 minutos, havia uma clara tendência para a estacionariedade; registe-se que essa situação apenas ocorria de forma notória para a primeira e mais elevada temperatura. Salienta-se novamente o facto de que, especialmente a temperaturas superiores a 880 °C e para as granulometrias mais pequenas de coque, se registarem dificuldades para o leito manter um comportamento fluidizado, necessitando de ser remexido ocasionalmente para voltar ao comportamento fluidizado; este comportamento é especialmente acentuado com partícula de leito com acentuado uso. Após conclusão do ensaio, o sistema era desactivado e arrefecido no caso de RLFX; no caso de RLFZ, a temperatura poderia ser novamente elevada, proceder se à eliminação da carga ensaiada por adição de oxigénio e, de seguida, carregado com nova carga de partículas, de acordo com a lista de procedimentos preparatórios indicados na sec.4.9.1.

A operação do reactor piloto RPFZ diferia substancialmente da operação dos reactores anteriores, isto é, para além de poder operar com cargas conhecidas de coque também era possível a alimentação contínua de coque. Os procedimentos de operação do reactor piloto estão dependentes da finalidade do estudo e como não servem de base ao estudo aqui desenvolvido, não serão detalhadas aqui.

#### **4.11 - Operações de arrefecimento e manutenção dos reactores**

Concluídos os trabalhos, os reactores eram arrefecidos e, quando frios, sujeitos a manutenção mais ou menos extensa consoante as necessidades, contemplando um conjunto de tarefas que incluem ainda a substituição de vedantes, a lubrificação e desencrustagem de parafusos, a crivagem do leito, a eliminação de carbono residual, etc.

No que concerne ao reactor fluidizado laboratorial RLFZ, após a conclusão dos ensaios o forno era desligado, fechava-se a garrafa de gás reactivo (NO, O<sub>2</sub>, CO, etc.), purgavam-se todas as linhas de gás com argón, a sonda de amostragem era retirada. A água de arrefecimento era mantida a circular até que o reactor ficasse frio. Com o forno já frio, desligavam-se as condutas de gás e água e os termopares e retirava-se o reactor do seu interior; o leito era despejado, crivado pelos peneiros de 125 e 180 µm e guardado para voltar a usar em ensaio posterior. A desmontagem de RLFZ era feita só após três ou quatro grupos de ensaios. Para o efeito o reactor era primeiro lubrificado com desencrustante para parafusos calcinados, e só após algumas horas era desmontado. Particular atenção era dada à manipulação do tubo de quartzo em virtude da sua fragilidade. Na montagem, havia o cuidado de substituir as juntas de vedação em amianto e o anel de borracha se necessário, e lubrificar as roscas com massa de níquel ou cobre.

Após arrefecimento, e pelo seu lado, o reactor laboratorial de leito fixo RLFX era desmontado com as precauções necessárias à manipulação do tubo de quartzo. As partículas do leito e coque eram recolhidas, distribuídas por vários cadinhos e aquecidas ao ar num forno a 950 °C durante meia hora; após arrefecimento o leito era peneirado, soprado para eliminar cinzas e guardado.

O arrefecimento do reactor piloto RPFZ demorava algumas horas e obrigava à manutenção da operação dos sistemas de arrefecimento (circuito de água de arrefecimento). Com a utilização, o leito ia enriquecendo com cinza, mas, sempre que conveniente, este poderia ser parcialmente descarregado e/ou substituído.

A desmontagem do reactor era obrigatoriamente precedida por uma operação de desencrustagem dos parafusos com lubrificante apropriado, dado o risco de gripagem. A desmontagem era normalmente acompanhada de substituição das juntas de cartão de amianto.

## Referências do Capítulo 4

Coulson, J.M, e Richardson, J.F., (1975), Tecnologia Química - Vol I, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Nelson, G.O., (1971), Controlled Test Atmospheres Principles and Techniques, Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, USA.

Tarelho, L.C., (1994), Combustão de Coque em Leito Fluidizado, Relatório da Disciplina de Projecto, Universidade de Aveiro.

"International Standard Termocouple Tables for Nickel chromium/Nickel aluminum - Reference Junction at 0°C", Thermocouple and Resistance Thermometry Data Book, Chesterfield, England.

Matos, M.A.A., (1988), Cinética da Redução do Óxido Nítrico (NO) pelo Coque em Leito Fluidizado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Montgomery, T.A., Samuelsen, G.S. and Muzio, L.J., (1989), Continuous Infrared Analysis of N<sub>2</sub>O in Combustion Products, JAPCA, 39, 721-726.

Pereira, F.J.M.A., (1975), Nitric Oxide Emissions from Fluidized Coal Combustion, PhD Thesis, University of Sheffield, England.

## Anexo A4.1 - Protocolos de calibração de rotâmetros

### A4.1.1 - Objectivo

Os rotâmetros são medidores de caudal muito usuais e práticos; são constituídos de um tubo de vidro de diâmetro crescente, montado verticalmente, possuindo no seu interior um corpo flutuador; o tubo possui gravado no seu exterior uma escala; se se modificar as características do flutuador é possível a operação de um mesmo tubo com diferentes gamas de caudais. A posição ocupada pelo flutuador é directamente relacionada com o caudal; esta relação estabelece-se experimentalmente, ensaiando o rotâmetro com caudais conhecidos, medindo a posição do flutuador e as condições de temperatura e pressão do ensaio.

O cálculo da curva de calibração necessita ainda que seja fixada uma determinada condição de referência de pressão e temperatura (normalmente PTN, isto é 1 atm, 273.15 K) e um gás de referência.

Recomenda-se fortemente que a selecção das condições de calibração (pressão, temperatura, e gás de calibração) sejam muito próximas daquelas em que o sistema deve operar; o ensaio do rotâmetro *in situ* é o mais indicado.

### A4.1.2 - Procedimento para a calibração de rotâmetros com contador de gás húmido

A calibração de rotâmetros com contador de gás húmido ou de bolha de sabão é a técnica mais usual, precisa e conveniente. Os contadores de ar húmido usuais de maiores dimensões apresentam um limite de utilização de cerca de 80 L.min<sup>-1</sup> e os mais pequenos cerca de 1 L.min<sup>-1</sup>. para caudais inferiores é mais conveniente o uso de medidores de bolha de sabão. É a técnica adequada para a maioria das finalidades laboratoriais.

#### A4.1.2.1 - Definições

- $v_s$  - Caudal de gás às condições de referência [L.min<sup>-1</sup>]
- $P_s$  - Pressão absoluta de referência [ $1.0133 \times 10^5$  Pa]
- $T_s$  - Temperatura absoluta de referência [273.15 K]
- $M_s$  - Massa molar do gás de referência
- $P_o$  - Pressão absoluta de operação do contador de ar húmido [Pa]
- $T_o$  - Temperatura absoluta de operação do contador de ar húmido [K]
- $M_o$  - Massa molar do gás de calibração
- $v_o$  - Caudal de gás medido no calibrador [L.min<sup>-1</sup>]
- $P_r$  - Pressão absoluta de operação do rotâmetro [Pa]
- $T_r$  - Temperatura absoluta de operação do rotâmetro [K]
- H - Posição do flutuador na escala do rotâmetro [-]

#### A4.1.2.2 - Material e reagentes

O material necessário à realização destes ensaios é o seguinte:

- rotâmetro;
- contador de gás húmido;
- termómetro ou termopar e indicador de temperatura;
- manómetro ou sensor e indicador de pressão;
- barómetro aneróide;
- gás de calibração em garrafa com redutor de pressão;
- válvulas reguláveis, tubos, acessórios de ligação e de perda de carga.

## A4.1.2.3 - Procedimento para calibrar o rotâmetro

- Fazer a montagem do material de acordo com a Figura.A4.1.1.
- Ajustar a pressão de saída da garrafa no respectivo redutor.
- Anotar a pressão e temperatura de operação do contador de gás húmido  $P_o$  e  $T_o$ .
- Ajustar o caudal com V1 e V2 de modo a manter  $P_r$  sensivelmente constante e idêntica às condições de de serviço pretendidas; anotar H e  $T_r$ . A pressão  $P_r$  é fixada, se possível, de modo a não ser afectada pelas perdas de carga a jusante.
- Ler o volume inicial do calibrador e iniciar a contagem do tempo. Ao fim de algum tempo parar a contagem do tempo e anotar o volume final do contador. Calcular o caudal  $v_o$ , subtraindo o volume inicial ao volume final do contador (em litros) e dividindo pelo tempo (em minutos).
- Calcular o caudal de gás às condições do rotâmetro usando a equação derivada dos gases perfeitos

$$v_r = v_o \frac{P_o T_r}{P_r T_o} \quad (\text{Eq.A4.1.1})$$

- Calcular o caudal de gás às condições de referência usando a equação (Nelson, 1971)

$$v_s = v_r \sqrt{\frac{P_s T_r M_o}{P_r T_s M_s}} \quad (\text{Eq.A4.1.2})$$

- Repetir os procedimentos c) até g) as vezes necessárias.
- Construir a curva de calibração às condições de referência  $v_s = f(H)$ , fazendo uma regressão linear simples

$$v_s = a_0 + a_1 H \quad (\text{Eq.A4.1.3})$$

Em casos mais especiais poderão ser tentadas outras expressões de regressão.

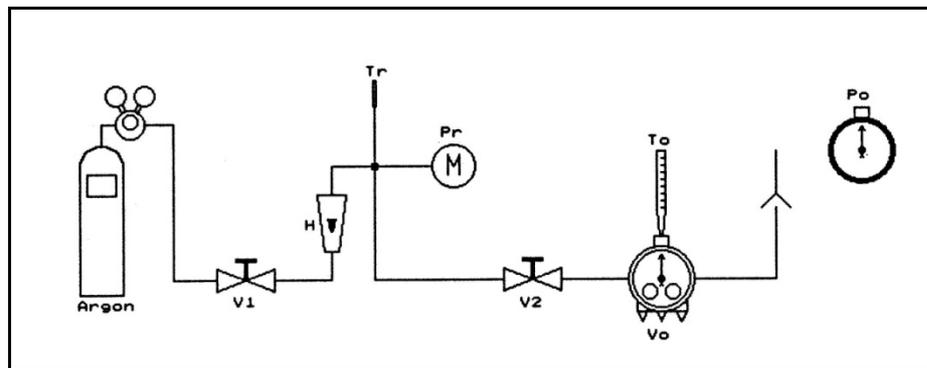


Figura A4.1. 1 – Circuito de calibração de rotâmetros fazendo uso de um contador de ar húmido

### A4.1.3 - Procedimento para a calibração de rotâmetros pelo método da diluição

A calibração de rotâmetros de grandes dimensões em toda a sua extensão não é possível de ser realizada com contador de gás húmido. O presente protocolo especifica a aplicação do método da diluição.

#### A4.1.3.1 - Definições

- $P_s$  - Pressão absoluta de referência do rotâmetro em calibração [ $1.0133 \times 10^5$  Pa]
- $T_s$  - Temperatura absoluta de referência do rotâmetro em calibração [273.15 K]
- $M_s$  - Massa molar do gás de referência do rotâmetro em calibração
- $P_r$  - Pressão absoluta de referência do rotâmetro calibrado [ $1.0133 \times 10^5$  Pa]

- $T_s$  - Temperatura absoluta de referência do rotâmetro calibrado [273.15 K]
- $M_s$  - Massa molar do gás de referência do rotâmetro calibrado
- $P_o$  - Pressão atmosférica [Pa]
- $M_i$  - Massa molar da mistura gasosa (gás de arraste+gás traçador) no local  $i$ , com  $i=0,1,2$
- $M_a$  - Massa molar do gás de arraste
- $M_t$  - Massa molar do gás traçador
- $C_i$  - Concentração do gás traçador no gás de arraste no local  $i$ , com  $i=0,1,2$
- $y_i$  - Fração molar de gás traçador no gás de arraste no local  $i$ , com  $i=0,1,2$
- $P_p$  - Pressão absoluta de operação do rotâmetro calibrado [Pa]
- $T_p$  - Temperatura absoluta de operação do rotâmetro calibrado [K]
- $H_p$  - Posição do flutuador na escala do rotâmetro calibrado [-]
- $P_g$  - Pressão absoluta de operação do rotâmetro em calibração [Pa]
- $T_g$  - Temperatura absoluta de operação do rotâmetro em calibração [K]
- $H_g$  - Posição do flutuador na escala do rotâmetro em calibração [-]

#### A4.1.3.2 - Material e reagentes

O material necessário à realização destes ensaios é o seguinte:

- rotâmetro a calibrar;
- rotâmetro pequeno calibrado às condições de referência  $P_s, T_s, M_s$ , com  $v_s = a_0 + a_1 H_p$ ;
- termómetros ou termopares e indicador de temperatura;
- manómetros ou sensor e indicador de pressão;
- barómetro aneróide;
- gás de calibração em garrafa ou depósito de compressor, com redutor de pressão;
- gás traçador puro ou diluído em garrafa com redutor de pressão;
- válvulas reguláveis, tubos, acessórios de ligação e de perda de carga;
- analisador de gás traçador.

#### A4.1.3.3 - Procedimento para calibrar o rotâmetro

- a) Fazer a montagem do material de acordo com a Figura.A4.1.2.
- b) Ajustar a pressão de saída da garrafa no respectivo redutor a cerca de 4 a 5 bar; ajustar V4.
- c) Ajustar as válvulas V3 e V5 de modo a manter constante a pressão  $P_p$  (cerca de 1 bar acima de  $P_g$ ) e a posição da bóia (o ideal seria que não fosse necessário qualquer ajuste depois do inicial); anotar  $T_p, P_p$  e  $H_p$ .
- d) Ajustar o caudal com V1; alternativamente pode-se ainda ajustar V2 de forma a manter a pressão de serviço do rotâmetro  $P_g$  constante; a pressão  $P_g$  é fixada, se possível, de modo a não ser afectada pelas perdas de carga a jusante; anotar  $T_g, P_g$  e  $H_g$ .
- e) Medir a concentração do gás traçador no gás de arraste nos locais indicados da Fig.A4.1.2:  $C_0, C_1$  e  $C_2$ . Se for garantido que o gás de arraste tem uma composição constante,  $C_0$ , basta efectuar a sua análise uma única vez; o analisador deve estar calibrado e apresentar uma resposta linear; se o analisador apresentar várias células, recomenda-se o uso de apenas uma delas para toda a gama de leituras. Calcular composição em termos de fracção volumétrica em cada local ( $y_0, y_1, y_2$ ), a partir da respectiva medida com o analisador, usando uma das Eqs.3.24.
- f) Calcular as massa moleculares da mistura gasosa em cada local  $i$

$$M_i = M_t y_i + M_a (1 - y_i) \quad , \text{ com } i=0,1,2 \quad (\text{Eq.A4.1.4})$$

- g) Calcular o caudal de gás do rotâmetro calibrado nas respectivas condições de referência

$$v_s = a_0 + a_1 H_p \quad (\text{Eq.A4.1.5})$$

- h) Calcular o caudal de gás do rotâmetro calibrado às condições do rotâmetro (Nelson, 1971)

$$v_q = v_s \sqrt{\frac{P_p T_s M_s}{P_s T_p M_1}} \quad (\text{Eq.A4.1.6})$$

i) Calcular o caudal de gás que atravessa o rotâmetro calibrado nas condições do rotâmetro a calibrar usando a equação derivada dos gases perfeitos

$$v_q = v_q \frac{P_p T_g}{P_g T_p} \quad (\text{Eq.A4.1.7})$$

j) Calcular o caudal de gás que atravessa o rotâmetro a calibrar usando a equação de balanço mássico do traçador

$$v_g = v_p \frac{y_1 - y_0}{y_2 - y_0} \quad (\text{Eq.A4.1.8})$$

k) Calcular o caudal de gás às condições de referência usando a equação (Nelson, 1971)

$$v_s = v_g \sqrt{\frac{P_s T_g M_2}{P_g T_s M_s}} \quad (\text{Eq.A4.1.9})$$

l) Repetir os procedimentos c) até j) as vezes necessárias.

m) Construir a curva de calibração às condições de referência  $v_s = f(H_g)$ , fazendo uma regressão linear simples

$$v_s = a_0 + a_1 H_g \quad (\text{Eq.A4.1.10})$$

Em casos mais especiais poderão ser tentadas outras expressões de regressão.

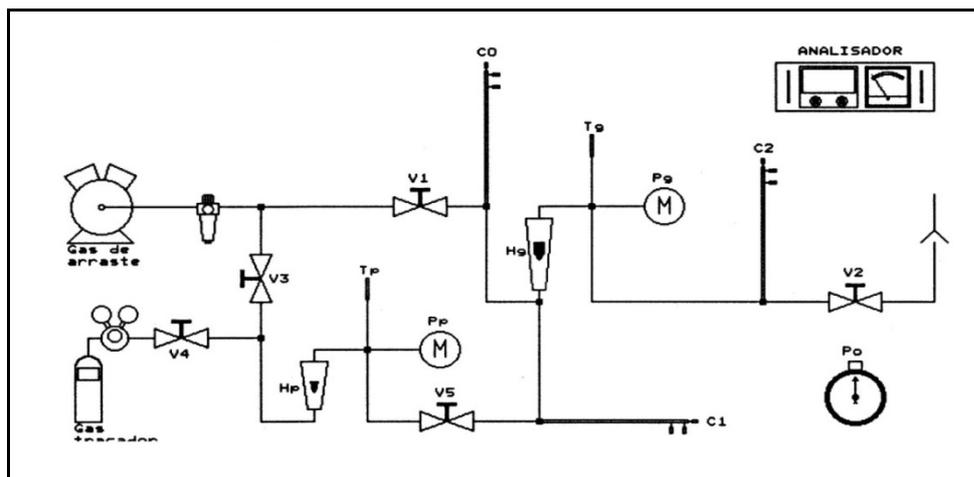


Figura A4.1. 2 – Circuito de calibração de rotâmetros fazendo uso de um sistema de diluição

#### A4.1.4 - Procedimento para a calibração de rotâmetros pelo método do orifício calibrado

A calibração de rotâmetros de grandes dimensões em toda a sua extensão não é possível de ser realizada com contador de gás húmido. Um processo alternativo ao método da diluição faz uso de Pitots, Venturis ou orifícios calibrados. A utilização de orifícios calibrados apresenta várias vantagens entre as

quais o facto de ser fácil e barato de dimensionar e construir, permite a sua utilização directa em sistemas automáticos pois apenas precisa de fazer a leitura de pressões, temperatura e conhecer a composição média do fluido, e é utilizável numa ampla gama de caudais; as desvantagens prendem-se com o facto de ser necessário a sua limpeza periódica e impor uma perda de carga no escoamento que pode ser incompatível com a aplicação.

#### A4.1.4.1 - Definições

- $P_S$  - Pressão absoluta de referência do rotâmetro em calibração [ $1.0133 \times 10^5$  Pa]
- $T_S$  - Temperatura absoluta de referência do rotâmetro em calibração [273.15 K]
- $M_S$  - Massa molar do gás de referência do rotâmetro em calibração
- $P_o$  - Pressão atmosférica [Pa]
- $v_o$  - Caudal volumétrico através do orifício [ $m^3 \cdot s^{-1}$ ]
- $M_t$  - Massa molar do gás traçador
- $C_i$  - Fracção molar de gás traçador no gás de arraste com  $i=0,1,2$
- $P_g$  - Pressão absoluta de operação do rotâmetro em calibração [Pa]
- $T_g$  - Temperatura absoluta de operação do rotâmetro em calibração [K]
- $H_g$  - Posição do flutuador na escala do rotâmetro em calibração [Div]

#### A4.1.4.2 - Material e reagentes

O material necessário à realização destes ensaios é o seguinte:

- orifício calibrado;
- termómetros ou termopares e indicador de temperatura;
- manómetros ou sensor e indicador de pressão;
- barómetro aneróide;
- gás de calibração em garrafa ou depósito de compressor, com reductor de pressão;
- válvulas reguláveis, tubos, acessórios de ligação e de perda de carga.

#### A4.1.4.3 - Procedimento para calibrar o rotâmetro

a) Fazer a montagem do material de acordo com a Figura.A4.1.3. No caso de se pretender confrontar este processo de calibração com o método da diluição é simples adequar esta montagem à representada na Fig.A4.1.2.

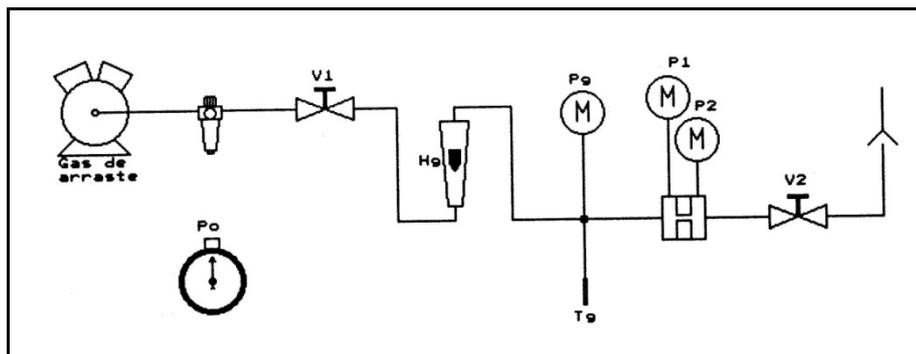


Figura A4.1. 3 – Circuito de calibração de rotâmetros fazendo uso de um medidor de orifício

- b) Ajustar o caudal com V1; alternativamente pode-se ainda ajustar V2 de forma a manter a pressão de serviço do rotâmetro  $P_g$  constante; anotar  $T_g$ ,  $P_g$  e  $H_g$ . A pressão  $P_g$  é fixada, se possível, de modo a não ser afectada pelas perdas de carga a jusante.
- c) Ler as pressões absolutas  $P_1$  e  $P_2$  respectivamente a montante e a jusante no orifício; anotar  $T_g$ .
- d) Calcular a viscosidade do gás ( $\mu_1$ ) e a densidade do gás nas condições de montante e jusante respectivamente ( $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ) a partir da fracção molar dos vários componentes da mistura ( $y_i$ ), dados pelas Eqs.3.7, 3.20, 3.15 e 3.16.

e) Arbitrar o caudal  $v_0$  que atravessa o orifício.

f) Calcular o coeficiente de descarga  $C_D$  do orifício dado pela Figura.A4.1.4 ou através da Eq.A4.1.11 obtida por discretização da mesma figura para  $D_0/D_1=0.786$  ( $A_0/A_1=0.617$ )

$$C_D = \begin{cases} 0.6493373 + 1.638634E-02 \sqrt{Re_0} + 2.372632E-04 Re_0 & , 100 < Re_0 < 3000 \\ 0.6128697 + 2.493066E+02/Re_0 + 1.307909E+06/Re_0^2 & , 3000 < Re_0 < 100000 \\ 0.61 & , Re_0 > 100000 \end{cases} \text{ (Eq.A4.1.11)}$$

em que

$$Re_0 = \frac{u_0 D_0 \rho_2}{\mu_1} = \frac{4G}{\mu_{G1} \pi D_0} \quad \text{(Eq.A4.1.12)}$$

com

$$u_0 = \frac{v_0}{A_0} \quad \text{(Eq.A4.1.13)}$$

$$u_{\text{orifício}} = \frac{G}{\rho_2 A_0} \quad \text{(Eq.A4.1.14)}$$

usando uma estimativa do caudal volumétrico  $v_0$  em primeira aproximação.

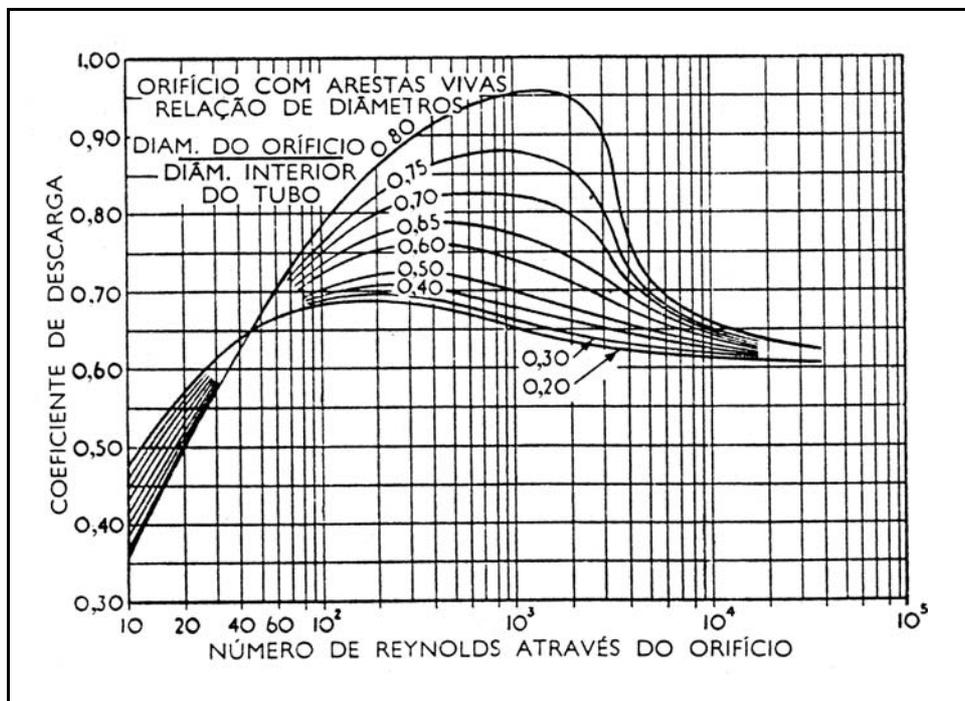


Figura A4.1. 4 – Ábaco do coeficiente de descarga  $C_D$  em função de  $Re$  através do orifício (reproduzido de Coulson and Richardson, 1975, pp134, Vol I)

g) Recalcular o caudal que atravessa o orifício às condições  $P_2, T_g$  dado por

$$v_0 = C_D A_0 \sqrt{\frac{\frac{2P_1}{\rho_1} \ln \frac{P_1}{P_2}}{1 - \left(\frac{A_0 \rho_2}{A_1 \rho_1}\right)^2}} \quad (\text{Eq.A4.1.15})$$

$$G = C_D A_0 \rho_2 \sqrt{\frac{\frac{2P_1}{\rho_1} \ln \left(\frac{P_1}{P_2}\right)}{1 - \left(\frac{A_0 \rho_2}{A_1 \rho_1}\right)^2}} \quad (\text{Eq.A4.1.16})$$

em que o  $A_1$  é a área da tubagem em que se encontra instalado o orifício com área  $A_0$ .

h) Com esta nova estimativa do caudal repetir os procedimentos e) e f) até que a diferença entre valores sucessivos de  $v_0$  seja negligenciável (o processo é rapidamente convergente).

i) Calcular o caudal de gás às condições do rotâmetro usando a equação derivada dos gases perfeitos

$$v_r = v_0 \frac{P_0 T_r}{P_r T_0} \quad (\text{Eq.A4.1.17})$$

j) Calcular o caudal de gás às condições de referência usando a equação (Nelson, 1971)

$$v_s = v_r \sqrt{\frac{P_s T_r M_0}{P_r T_s M_s}} \quad (\text{Eq.A4.1.18})$$

k) Repetir os procedimentos b) até h) as vezes necessárias.

l) Construir a curva de calibração às condições de referência  $v_s = f(H)$ , fazendo uma regressão linear simples

$$v_s = a_0 + a_1 H \quad (\text{Eq.A4.1.19})$$

Em casos mais especiais poderão ser tentadas outras expressões de regressão.

## Referências do Anexo A4.1

Nelson, G.O., (1971), Controlled Test Atmospheres - Principles and Techniques, Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, USA.

Coulson, J.M, e Richardson, J.F., (1975), Tecnologia Química - Vol I, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

## Capítulo 5 - Modelos de reactores heterogéneos de leito fluidizado

### 5.1 - Introdução

A reacção química de uma substância (fase) sólida com uma fase fluida é uma reacção heterogénea; o vaso onde tal reacção se pode efectuar de forma controlada dá-se o nome de reactor heterogéneo. Os reactores usados neste trabalho (reactores de leito fluidizado laboratorial RLFZ e piloto RPFZ e reactor de leito fixo RLFX) pertencem à categoria dos reactores heterogéneos por permitirem a coexistência de uma fase sólida e uma fase gasosa entre as quais se registam interacções ao nível de transferência de massa e reacção química; no entanto estes reactores apresentam comportamentos hidrodinâmicos distintos, nomeadamente no que respeita à mobilidade e à concentração das partículas no reactor. Estes dois tipos de contacto gás-sólido são por sua vez outros tantos casos particulares de interacção entre fluidos e sólidos particulados.

Um leito de partículas sólidas sujeito à passagem de gás com caudal crescente através dos seus interstícios passa por alguns dos regimes hidrodinâmicos representados na Figura 5.1. Para caudais pequenos tem-se a situação de leito fixo, em que as partículas mantêm as mesmas posições relativas; com o aumento do caudal as partículas adquirem mobilidade ficando em suspensão (emulsão), ou seja o leito fica no estado de fluidizado, através da qual se observa a passagem de gás sob a forma de descontinuidades (bolhas); para caudais ainda maiores, as partículas são completamente arrastadas (transportadas). No presente trabalho apenas interessa o regime hidrodinâmico correspondente ao leito fluidizado borbulhante.

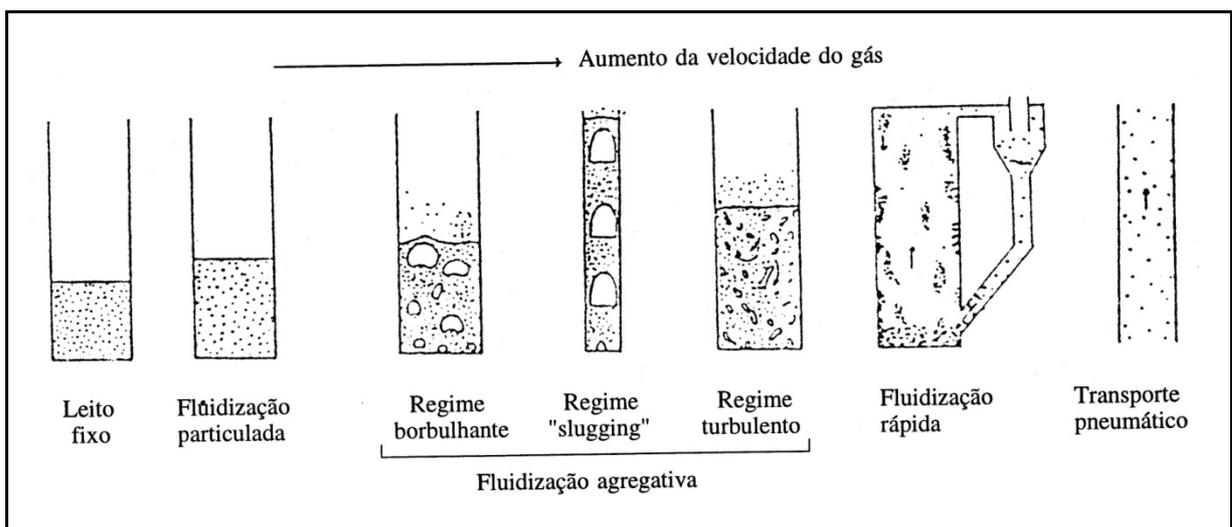


Figura 5.1 – Regimes de escoamento quando um caudal de gás flui através de um leito de partículas sólidas

As heterogeneidades de escoamento que os reactores de leito fluidizado apresentam são conhecidas por bolhas; contudo, é da linguagem corrente a designação de "fase" para nomear quer as bolhas ("fase"

bolha ou "fase" diluída) quer a emulsão ("fase" emulsão ou "fase" particulada ou "fase" densa). (Nota: para efeitos de notação serão omitidas as aspas do termo "fase" sempre que o seu enquadramento seja claro).

Os reactores de leito fluidizado apresentam características únicas tais como a uniformidade de temperatura, elevados coeficientes de transferência de calor associados a mobilidade de sólidos que os tornam atractivos para muitas reacções catalíticas e não catalíticas envolvendo partículas sólidas e gases ou líquidos, reconhecendo-se, no entanto, que o modo de contacto gás-sólido é complexo e difícil de modelizar e que o conhecimento do comportamento hidrodinâmico do leito é muito importante para compreender os aspectos cinéticos das reacções químicas.

Os leitos fluidizados apresentam um padrão de escoamento mais complexo que os leitos fixos, justificado pela existência de dois ou mais compartimentos diferenciados para o escoamento de gás (bolhas, emulsão e nuvens/esteira) através dos quais se reparte o caudal de gás e entre os quais existe transferência de massa. Além dos compartimentos anteriores pode ser necessário incluir no modelo outros tais como os que correspondem ao "freeboard" e aos injectores.

Neste capítulo são apresentados os aspectos básicos do comportamento hidrodinâmico dos leitos fluidizados, a transferência de massa e reacção química e discutidos diversos modelos de leito fluidizado.

## 5.2 - Modelo geral de reactores heterogéneos isotérmicos

A modelização de um reactor heterogéneo (de leito fixo ou fluidizado) é feita com base na equação da conservação da massa aplicada num elemento de volume infinitesimal a cada componente material presente em cada fase no leito, incorporando ainda os vários mecanismos hidrodinâmicos, de transferência de massa e de reacção química.

Um reactor de leito fluidizado é normalmente considerado isotérmico pois o movimento das partículas provoca a sua homogeneização. Ao contrário, em leito fixo a aproximação de comportamento isotérmico pode não ser razoável pelo que para além da equação de balanço mássico é necessário considerar ainda a equação do balanço energético. Em reactores de leito fixo em que existam gradientes radiais de temperatura importantes, é possível a existência de gradientes de concentração significativos por a velocidade de reacção química ser fortemente influenciada pela temperatura. Sempre que existam gradientes radiais de concentração e/ou de temperatura, o transporte axial de massa e/ou calor é significativo, e a equação de balanço mássico e/ou calor devem apresentar-se na forma bidimensional (direcção  $z$  e raio  $r$ ).

Em condições isotérmicas, o balanço mássico relativo à espécie reactiva A presente na fase hidrodinâmica  $i$  (bolha, emulsão e/ou esteira), atravessando um reactor de altura  $H$  e secção constante  $A$ , arrastado por um fluido com caudal constante e mistura radial perfeita, dá origem à equação da continuidade (Grace, 1986b)

$$\psi_i (1 - \alpha_i) \frac{\partial C_{Ai}}{\partial t} + u_i \frac{\partial C_{Ai}}{\partial z} - \psi_i D_{gi} \frac{\partial^2 C_{Ai}}{\partial z^2} + \sum_{j \neq i} k_{ij} a_{ij} (C_{Ai} - C_{Aj}) + (-R_A)_i = 0 \quad (\text{Eq. 5.1})$$

em que as cinco parcelas representam, respectivamente

- acumulação
- convecção
- dispersão axial
- transferência de massa entre fases
- poço/fonte local.

O número de termos da equação de balanço mássico a considerar, o tipo de condições fronteira e o número de fases, condicionam a complexidade do modelo e deverão ser especificados de acordo com os objectivos da modelização:

- o número de fases presente num reactor de leito fluidizado para efeitos de modelização é usualmente de dois (fase bolha e fase emulsão), enquanto que num leito fixo o número de fases é de apenas um;
- o estudo da cinética de reacções em reactores contínuos, é usualmente efectuado em estado estacionário, pelo que o termo de acumulação é nulo;
- na análise da distribuição de tempos de residência dentro de reactores com traçadores, o modelo a considerar não inclui o termo de reacção química; este assunto será objecto de análise e estudo mais detalhado no próximo capítulo;
- o termo correspondente ao fluxo convectivo da substância A através da fase i, diz respeito à variação de fluxo da substância A convectado através da espessura elementar de leito, e está presente nos modelos de reactores abertos operados em contínuo.

### 5.2.1 - A transferência de massa entre fases

A aplicação da Eq.5.1 a um reactor de leito fixo, caracterizado por contemplar apenas uma única fase e portanto não incluir o termo de transferência de massa entre fases, em estado estacionário, dá

$$u \frac{dC_A}{dz} - D_g \frac{d^2C_A}{dz^2} + (-R_A) = 0 \quad (\text{Eq. 5.2})$$

como é o caso do modelo com dispersão longitudinal de leitos fixos não isotérmicos (Froment and Bischoff, 1979).

No caso dos reactores de leito fluidizado o termo da transferência de massa entre fases é um importante parâmetro do modelo, e deve fazer parte de qualquer modelo realista de leito fluidizado.

### 5.2.2 - A dispersão axial

O termo de dispersão axial ou longitudinal contempla o transporte difusivo (molecular e turbulento) no mesmo sentido do escoamento; em reactores isotérmicos sujeitos a escoamento turbulento é usual considerar a simplificação de que dentro de cada fase este transporte é nulo. Em estado estacionário, os modelos mais simples de leito fluidizado omitem o termo da dispersão, pelo que a expressão de balanço mássico da substância A na fase i, é dada por

$$u_i \frac{dC_{Ai}}{dz} + \sum_{j \neq i} k_{ij} a_{ij} (C_{Ai} - C_{Aj}) + (-R_A)_i = 0 \quad (\text{Eq. 5.3})$$

Froment and Bischoff (1979) apresenta um modelo de leito fluidizado de duas fases (bolha e emulsão), que inclui o termo de dispersão axial apenas na fase emulsão.

Para um leito fixo isotérmico de fase única, na ausência de dispersão, a equação de balanço mássico Eq.5.1 dá origem a uma equação formalmente semelhante à de um reactor homogéneo

$$u \frac{dC_A}{dz} + (-R_A) = 0 \quad (\text{Eq. 5.4})$$

### 5.2.3 - Condições fronteira

Qualquer que seja o número de fases e o modelo de mistura considerados, o caudal à saída do leito é dado por

$$v = \sum v_i \quad (\text{Eq. 5.5})$$

e a composição da mistura gasosa em termos da substância A em  $z=H$ , isto é a composição da mistura gasosa acima do leito é dada por

$$C_H = \frac{\sum (C_{Ai} v_i) H}{v} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Nos modelos sem o termo de dispersão, a integração da equação de balanço mássico é normalmente efectuada em  $z=0$  fazendo  $C_{Ai}(0) = C_{A0}$  ou outra condição adequada.

No caso dos modelos de reactor com dispersão, a equação de balanço mássico é solucionada tradicionalmente recorrendo à condição fronteira de Danckwerts relativa à substância e para a fase onde a equação de balanço mássico é aplicada (ver Froment and Bischoff, 1979).

Para problemas em estado não estacionário é necessário especificar ainda as condições iniciais.

### 5.3 - Termos fonte/poço

O termo  $(-R_A)_i < 0$  diz respeito ao aparecimento, ou desaparecimento  $(-R_A)_i > 0$  local da substância A na fase i e, em rigor, inclui vários processos possíveis num leito de partículas:

- reacção química em fase gasosa homogénea (bolhas, emulsão, camada limite das partículas e nos poros das partículas);
- e/ou transferência de massa entre o gás e as partículas sólidas presentes na "fase" i onde acontece reacção química em fase heterogénea (nas superfícies externa e interna das partículas presentes no leito).

Por vezes é ainda possível encontrar reacções a desenvolverem-se em locais fora do volume de controlo definido para o reactor, quer homogeneamente ("freeboard", "windbox") quer heterogeneamente (nas partículas ejectadas para o "freeboard" pelo rebentamento da bolhas à superfície nos leitos fluidizados, nas paredes dos injectores, do reactor e outras). Estas reacções devem ser controladas através da escolha dos materiais de construção do reactor e acessórios, e em outros casos adequadamente modelizadas através de ensaios em branco.

Desta forma o termo  $(-R_A)_i$  da Eq.5.1 só corresponde a reacção química no sentido estrito quando a substância A reage homogeneamente na fase i; nos restantes casos dever-se-á falar em rigor de desaparecimento ou aparecimento na fase i por transferência de massa através da camada limite envolvente das partículas com ou sem transferência de massa nos poros das partículas e finalmente reacção heterogénea entre o componente A e a superfície do sólido. Este processo pode ser acompanhado ou não de limitações ao transporte do componente A entre a superfície da partícula reactiva e o "bulk" da fase gasosa envolvente (camada limite) devido a um gradiente de concentração (gradiente interfacial) que se forma na presença de reacções químicas muito rápidas na superfície do sólido; cumulativamente a esta situação, podem existir ainda limitações à velocidade de transferência de massa para o interior das partículas e ao longo dos poros devido a gradientes de concentração (gradiente intraparticular). A reacção química com o sólido engloba ainda uma fase de adsorção de reagentes e uma fase de desadsorção de produtos, qualquer delas podendo limitar a velocidade do processo.

Paralelamente, e se se observar o reactor como um todo, a velocidade média (ou velocidade global) de desaparecimento de uma substância A por unidade de volume de reactor, calcula-se a partir do balanço mássico de A entre a entrada e a saída, ou seja de

$$(-\bar{R}_A) = -\frac{v}{V}(C_H - C_0) = -\frac{u}{H}(C_H - C_0) \quad (\text{Eq. 5.7})$$

a partir do ensaio do reactor em estado estacionário com um determinado caudal  $v$  e uma dada concentração de reagente à entrada  $C_0$  e observando a concentração de saída  $C_H$ . Nestas circunstâncias é

possível ainda definir uma constante de velocidade aparente de reacção química  $K_t$ , baseada na concentração de entrada de uma substância que desaparece, como

$$(-\bar{R}_A) = K_t C_0 \quad (\text{Eq. 5.8})$$

O termo  $(-R_A)$  distingue-se do termo  $(-R_A)_i$  pois que este é determinado às condições de concentração local, isto é, diz respeito ao aparecimento/desaparecimento local de A na fase i por unidade de volume de reactor, envolvendo um ou mais dos processos já referidos.

Por outro lado, a designação  $(-r_A)_i$  diz respeito à velocidade de reacção química efectiva medida com base na concentração dos reagentes nos locais onde a reacção química verdadeiramente acontece, e vem referida de acordo com o mecanismo reaccional (velocidade referida à unidade de volume de gás para o caso das reacções homogéneas, e velocidade por unidade de massa de sólido reactivo ou por unidade de área de sólido para os casos das reacções heterogéneas catalíticas ou não).

### 5.3.1 - Reacção química homogénea

A expressão da velocidade de reacção química de desaparecimento do componente gasoso A na fase i é definida num elemento de volume de reactor, é dada por

$$(-R_A)_i = \psi_i (1 - \alpha_i) (-r_A)_i \quad (\text{Eq. 5.9})$$

e se a velocidade de desaparecimento de A em fase homogénea for de primeira ordem unicamente em A, então a equação cinética para A é dada por

$$(-r_A)_i = k_1 C_{Ai} \quad (\text{Eq. 5.10})$$

em que  $k_1$  é a constante cinética de primeira ordem definida com base na concentração do gás na fase i, com  $(-r_A)_i$  referido à unidade de volume de mistura gasosa da fase i.

Ao contrário, também é possível avaliar a velocidade de uma reacção química a partir da taxa de aparecimento dos produtos de reacção. Por exemplo, para uma reacção homogénea com a estequiometria dada por  $A \rightarrow B$ , obedecendo a uma cinética de primeira ordem unicamente em A, vem

$$(-r_A)_i = k_1 C_{Ai} = (r_B)_i = k_1 [C_{A0i} + C_{B0i} - C_{Bi}] \quad (\text{Eq. 5.11})$$

em que as abundâncias iniciais do reagente e do produto na fase i são dadas por  $C_{A0i}$  e  $C_{B0i}$  respectivamente. No sistema em estudo há lugar a reacções homogéneas com outras formas que serão apresentadas oportunamente.

### 5.3.2 - Reacção química heterogénea numa partícula porosa

As reacções envolvendo gases e sólidos designam-se de heterogéneas e desenrolam-se nas superfícies de contacto entre as fases; para o efeito compreende-se assim o papel do estado de divisão ou porosidade desses sólidos. A intervenção do sólido nas reacções segue um de dois processos, que são o de catalisador ou de reagente; neste último caso o sólido é consumido.

As reacções de maior interesse para este estudo são as reacções heterogéneas do NO, N<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> com o carbono do coque a alta temperatura, na presença ou ausência de CO, e com libertação de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e cinzas. Por outro lado a oxidação do CO pelo NO é favorecida cataliticamente a elevada temperatura por alguns metais e/ou óxidos metálicos que fazem parte do leito (cinzas, paredes do reactor, etc.) e até pelo próprio carbono das partículas de coque.

Nas reacções heterogéneas em que o sólido é consumido, como é o caso da gasificação do carbono do coque, há a considerar várias situações em relação à forma como se comportam os reagentes e produtos sólidos (Levenspiel, 1971):

- o diâmetro das partículas vai sendo reduzido e os produtos sólidos de reacção (ex. cinzas) são destacados da superfície ("shrinking core model");
- as partículas, embora mantendo o diâmetro, diminuem de densidade por alargamento dos poros;
- as partículas, embora mantendo o diâmetro aparente, são acompanhados de redução efectiva do diâmetro do material reactivo ("unreacted shrinking core model").

Em certas circunstâncias a velocidade de reacção heterogénea pode ser tão elevada que surjam limitações ao nível da transferência de massa para a superfície externa das partículas através da camada limite que as envolve; em particular estas limitações podem também acontecer ao nível da estrutura porosa do sólido reactivo.

A velocidade de reacção heterogénea envolvendo um sólido poroso e um gás, pode ser limitada pela verdadeira velocidade de reacção ou por limitações de acessibilidade de reagente gasoso ditadas por um ou mais mecanismos difusionais, isto é de transferência de massa, localizados na camada limite envolvente da partícula, na camada de cinzas depositadas sobre a superfície reactiva e nos poros das partículas. Tradicionalmente consideram-se as situações limite, também apelidadas de regimes, e que se representam na Figura 5.2

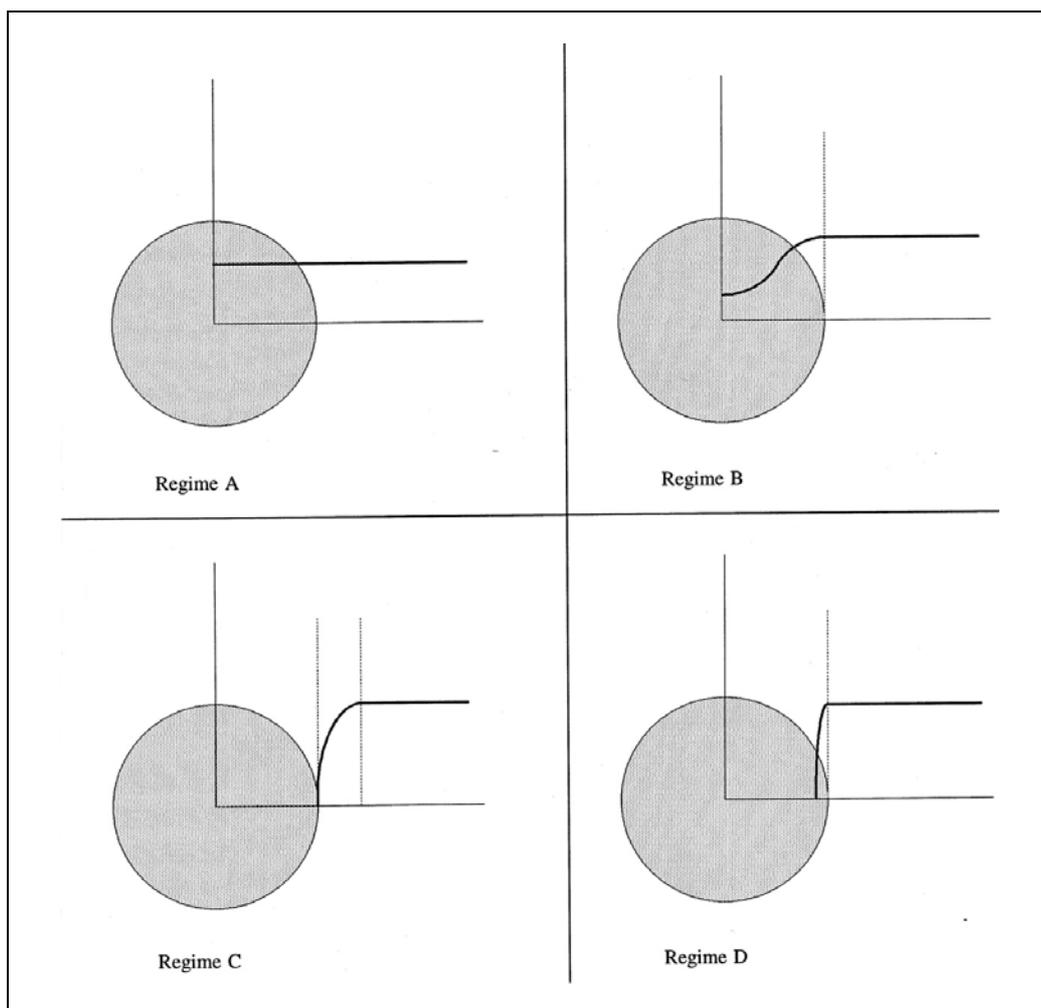


Figura 5.2 – Principais regimes em que decorre uma reacção heterogénea

- regime A - reacções lentas à superfície do sólido, que ocorrem a baixa temperatura; a concentração de gás é idêntica em todos os pontos na fase gasosa e nos poros da partícula; a velocidade global do processo é controlada pela reactividade química do sólido (cinética); a velocidade global da reacção é estritamente igual à verdadeira velocidade de reacção e independente do tamanho das partículas; a energia de activação observada é idêntica à energia de activação verdadeira; o factor de eficiência é 1 (zona I do modelo de Walker, Rusinko & Austin, 1959);

- regime B - reacções não muito rápidas à superfície do sólido, acompanhadas de gradientes de concentração nos poros para o interior das partículas, traduzidas em limitações difusionais à transferência de massa dentro dos poros; a velocidade global é controlada pela difusão nos poros e reacção química; a velocidade de reacção química varia com a distância à periferia da partícula; o factor de eficiência é inferior a 0.5 (zona II do modelo de Walker, Rusinko & Austin, 1959);

- regime C - a temperaturas elevadas as reacções são muito rápidas à superfície do sólido, mas observam-se limitações à velocidade global do processo com origem nos fenómenos difusivos de transferência de massa através do filme externo envolvente da partícula, de ou para a superfície do sólido (ou no filme); o processo é controlado pela transferência de massa de ou para a superfície externa, aparentando uma cinética de primeira ordem directamente relacionada com o facto da transferência de massa ser um fenómeno de primeira ordem; o factor de eficiência é muito inferior a 1 (zona III do modelo de Walker, Rusinko & Austin, 1959);

- regime D - reacções muito rápidas à superfície do sólido mas sem limitações com origem nos fenómenos difusivos de transferência de massa para a superfície do sólido (ou no filme); o processo é controlado pela cinética da reacção na superfície exterior; a velocidade global (ou aparente) da reacção é estritamente igual à verdadeira velocidade de reacção mas depende do tamanho das partículas de uma forma proporcional à área externa das partículas (de Soete, 1989); o factor de eficiência para uma partícula que actua como se não tivesse porosidade é unitário.

Estes regimes concebidos para partículas com papel catalítico, naturalmente podem ser estendidos para sólidos envolvidos em reacções não catalíticas, desde que sejam tidos em conta outros tipos de efeitos como o comportamento das cinzas em termos da resistência à transferência de massa; naturalmente que a situação pode ser mais complicada por envolver efeitos catalíticos nas cinzas ou radicais presentes em fase gasosa, ou ainda por envolver mecanismos cinéticos mais complexos como os associados às reacções reversíveis e às reacções em série ou em paralelo. A descrição matemática dos regimes A a D pode ser feita em termos da concentração de A na interface do sólido C.

O termo de desaparecimento local de A na fase i é dado por

$$(-R_A)_i = \psi_i \alpha_i w_i (-r_A)_i \quad (\text{Eq. 5.12})$$

em que a expressão cinética da velocidade de reacção  $(-r_A)_i$  está dependente do mecanismo cinético envolvido, com  $w_i = m_i / \Sigma(m_k / \rho_k)$  em que  $m_i$  a massa instantânea do sólido reactivo não convertido presente na fase i, e  $\Sigma(m_k / \rho_k)$  é o volume aparente da mistura de partículas presentes na fase i, com  $m_k$  e  $\rho_k$  representando a massa e a densidade aparente de cada tipo de sólido que ocorre na fase i.

No caso simples de uma cinética de primeira ordem para uma reacção irreversível de desaparecimento da substância A na fase i, a expressão da velocidade de reacção vem dada por

$$(-r_A)_i = \eta k_1 C_{Ai}^S \quad (\text{Eq. 5.13})$$

em que  $k_1$  é a constante cinética de primeira ordem definida com base na massa de sólido reactivo,  $C_i$  é a concentração de A na fase i junto à interface do sólido reactivo, e  $\eta$  designa o factor de eficiência relativo à reacção de primeira ordem.

O factor de eficiência  $\eta$  define-se como a razão entre a velocidade de reacção observada (ou velocidade média numa partícula) e a velocidade que ocorreria se toda a superfície da partícula reactiva

(interna e externa) fosse exposta ao reagente à mesma temperatura e concentração existente na interface externa sólido-gás  $C_A^S$  (Satterfield, 1970). A expressão da velocidade de reacção química observada nos poros de uma partícula reactiva esférica pode deduzir-se a partir da equação do perfil de concentração do reagente no interior da partícula, obtida a partir da integração da equação de balanço mássico aplicado a uma partícula sólida porosa em estado estacionário e difusão equimolecular (ou em contradifusão), e que vem dada por

$$D_{eA} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dC_{Ai}}{dr} \right) = (-r_A)_i \rho_c \quad (\text{Eq. 5.14})$$

com condições fronteira dadas em  $r=r_2$  por  $C_A=C_i$  e em  $r=0$  por  $dC_A/dr=0$ .

O factor de eficiência para é dado por

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \left( \frac{1}{\text{tgh}(3\Phi)} - \frac{1}{3\Phi} \right) \quad (\text{Eq. 5.15})$$

e o módulo de Thiele, para a reacção irreversível de primeira ordem, é dado por

$$\Phi = L \sqrt{\frac{k_1 \rho_c}{D_{eA}}} \quad (\text{Eq. 5.16})$$

que se sabe ser uma função quase independente da forma da partícula, desde que tenha sido utilizada uma correcta definição para a dimensão característica  $L$ .

A difusividade efectiva num sólido poroso para uma mistura binária e difusão equimolecular (Froment and Bischoff, 1979), é dada por

$$\frac{1}{D_{eA}} = \frac{\tau_c}{\chi_c} \left( \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{kA}} \right) \quad (\text{Eq. 5.17})$$

em que a difusividade de Knudsen de A nos poros do coque é dada por

$$D_{kA} = \frac{4}{3} R_p \sqrt{\frac{2R^*T}{\pi M_A}} \quad (\text{Eq. 5.18})$$

em que a  $\tau_c$  tortuosidade dos poros de coque, normalmente compreendida entre 2 a 6, tipicamente 3, (Satterfield, 1970), e em que a porosidade das partícula  $\chi_c$  é dada (ver sec.A3.2) por

$$\chi_c = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_s} \quad (\text{Eq. 5.19})$$

A dimensão característica  $L$  representa a razão entre o volume das partículas e a área externa das partículas (Smith, 1981). Para partículas irregulares de coque e com dimensões compreendidas entre dois extremos granulométricos, propomos que tendo em conta os diâmetros médios representativos da área  $d_{20}$  e do volume  $d_{30}$  dessas partículas e ainda a sua esfericidade  $\phi_c$ , que a dimensão característica (ou raio equivalente das partículas) seja dado por (ver sec.A3.1)

$$r_2 = \frac{\phi_c d_{30}^3}{2 d_{20}^2} \quad (\text{Eq. 5.20})$$

vindo a dimensão característica (instantânea) empregue no módulo de Thiele da Eq.5.16 dada por

$$L = \frac{r_2}{3} = \frac{\phi_c}{6} \frac{d_{30}^3}{d_{20}^2} \quad (\text{Eq. 5.21})$$

A constante de velocidade  $k_1$  relaciona-se com a constante cinética intrínseca de primeira ordem  $k$ , baseada na área específica total disponível para reacção química  $S_t$ , através de

$$k_1 = S_t k' \quad (\text{Eq. 5.22})$$

A área interveniente na reacção química recebe a contribuição quer da área interna quer da área externa; em termos específicos

$$S_t = S_v + S_e \quad (\text{Eq. 5.23})$$

Tradicionalmente considera-se a área específica interna  $S_v$  como a área específica determinada por adsorção de  $N_2$  (área BET) ou  $CO_2$  (área DR), fortemente dependentes da "história" das partículas, em particular de processos de activação.

A área específica externa  $S_e$  (área interfacial), referida à unidade de massa de coque, é dependente das dimensões iniciais das partículas  $r_{20}$ , do estado de conversão do sólido reactivo ( $f$ ), da acumulação dos produtos sólidos de reacção (cinzas). A área específica externa de uma partícula que se liberta dos produtos sólidos à medida que são produzidas ("shrinking core model"), ou a área interfacial do núcleo não reagido de uma partícula parcialmente convertida, é dada por

$$S_e = \frac{3}{r_{20} \rho_c} \quad (\text{Eq. 5.24})$$

enquanto que a área específica externa de uma partícula parcialmente convertida ("unreacted shrinking core model") por unidade de massa de sólido não convertido, é dada por

$$S_e = \frac{3}{r_{20} \rho_c f^3} \quad (\text{Eq. 5.25})$$

em que  $f$  é a razão entre o raio da interface que ainda não reagiu e o raio inicial

$$r_2 = r_{20} f \quad (\text{Eq. 5.26})$$

Para além dos aspectos reaccionais estritamente mecanísticos apontados, a velocidade de reacção está ainda dependente da evolução das dimensões, da composição superficial, porosidade e friabilidade das partículas sólidas reactivas e da acumulação de produtos sólidos de reacção, às condições operacionais do leito; neste caso particular, as partículas de coque apresentam um teor de cinzas pequeno e as condições de atrito entre as partículas são suficientes para manter a superfície limpa, isto é, livre de cinzas.

### 5.3.3 - Transporte através da camada de cinzas

Durante o processo de combustão ou reacção heterogénea há lugar à formação de produtos sólidos que se desagregam ou não consoante a sua friabilidade. Um exemplo corrente ocorre durante a combustão de carvão durante a qual os produtos sólidos (cinzas) se desagregam com facilidade quando o seu conteúdo é inferior a 10 %; a situação contrária ocorre correntemente quando o conteúdo em cinzas do carvão é superior a 40 %. Por outro lado as condições de escoamento do meio, nomeadamente de mobilidade das partículas, podem alterar significativamente a espessura da camada de cinzas. Efectivamente o atrito das pequenas partículas em movimento nos leitos fluidizados é em muitos casos suficiente para eliminar as

cinzas da superfície das partículas. Em leito fixo há lugar a que as cinzas se mantenham à superfície das partículas contribuindo com mais uma resistência à transferência de massa.

Com outros materiais ou em outras circunstâncias operatórias, nomeadamente de temperatura, diferentes modelos de reacção são possíveis. No modelo referido, também apelidado de "shrinking core model", a reacção química heterogénea de combustão do carbono acontece fundamentalmente na interface coque/cinza independentemente desta se desagregar ou não, às temperaturas típicas de combustão, e para partículas com diâmetros superiores a 0.1mm. Por outro lado a presença da camada de cinzas para além de dificultar a transferência de massa pode ainda constituir um suporte para reacções catalíticas.

Assim, para partículas de tamanho constante e obedecendo ao modelo "unreacted shrinking core model", na ausência de reacção química e difusão equimolecular através da cinza, a integração da equação da continuidade dada pela Eq.5.14 através da camada de cinza envolvendo a partícula, com  $(-r_A)_i=0$ , é feita com as condições fronteira definidas em  $r=r_2$  por  $C_A=C_i$  e em  $r=r_{20}$  por  $C_A=C_i$ . Nestas condições pode concluir-se que a velocidade de desaparecimento de A na fase i, por unidade de volume de reactor, é dada

$$(-R_A)_i = -\psi_i \alpha_i w_i S_e \frac{1}{r_{20}} \left( \frac{f}{1-f} \right) D_{aA} (C_{Ai}^S - C_{Ai}^Z) \quad (\text{Eq. 5.27})$$

em que  $C_i$  é concentração de A na fase i junto à interface não reagida da partícula reactiva (ou superfície interna da cinza),  $S_e$  é a área específica externa dada pela Eq.5.25 e  $D_{aA}$  é a difusividade efectiva de A na camada de cinza, dada por

$$\frac{1}{D_{aA}} = \frac{\tau_z}{\chi_z} \left( \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{kA}} \right) \quad (\text{Eq. 5.28})$$

em que  $D_{kA}$  é a difusividade de Knudsen nos vazios da cinza,  $\tau_z$  é a tortuosidade dos poros na cinza é um valor entre 2 a 6 (tipicamente 3, Satterfield, 1970) e  $\chi_z$  é a porosidade da camada de cinzas.

#### 5.3.4 - Transporte através da camada limite das partículas

Para as reacções muito rápidas à superfície do sólido pode acontecer a existência de limitações difusionais à transferência de massa na camada gasosa envolvente das partículas reactivas.

Na ausência de reacção química e em difusão equimolecular, o perfil de concentração na camada limite gasosa envolvente de uma partícula determina-se a partir da integração da equação de balanço mássico análoga à Eq.5.14 com  $(-r_A)_i=0$  e  $D_{aA} = D_{AB}$  (difusividade molecular). As condições de fronteira adequadas a uma partícula parcialmente convertida do modelo "unreacted shrinking core", isto é, com uma camada de cinzas permanente, são dadas para  $r=r_{20}$  por  $C_A=C_{Ai}^Z$  e para  $r=\infty$  por  $C_A=C_{Ai}$ , isto é, a concentração "bulk" de A na fase i.

Nestas condições, a velocidade de desaparecimento de A na fase i, por unidade de volume de reactor, é dada por

$$(-R_A)_i = -\psi_i \alpha_i w_i S_e k_c (C_{Ai}^Z - C_{Ai}) \quad (\text{Eq. 5.29})$$

em que  $C_{Ai}^Z$  é a concentração de A na fase i junto à superfície exterior da partícula,  $C_{Ai}$  é a concentração "bulk" de A na fase i envolvente,  $S_e$  é a área específica externa dada pela Eq.5.25,  $f$  é a razão entre o raio da interface que ainda não reagiu e o raio inicial, e  $k_c$  é o coeficiente de transferência de massa local através da camada limite envolvente das partículas.

A zona gasosa envolvente das partículas de coque é continuamente atravessada por um fluxo convectivo muito perturbado pela circulação de partículas que compõem o leito do reactor; deste modo a

velocidade de transferência de massa para a partícula de coque pode ser superior ao que seria garantido pelo simples transporte difusivo molecular. A importância relativa destes dois fenómenos traduz-se em termos do Número de Sherwood dado por

$$\text{Sh} = \frac{2r_{20}k_c}{D_{AB}} \quad (\text{Eq. 5.30})$$

O coeficiente de transferência de massa na camada limite das partículas em leito fixo  $k_c$  ou o Número de Sherwood estão dependentes das condições hidrodinâmicas e vêm dados por correlações correntes na literatura (Froment and Bischoff, 1979 e Smith, 1981) para leitos fixos.

A determinação do coeficiente de transferência de massa para uma partícula em leito fluidizado era um assunto mal esclarecido até aos trabalhos de Coelho and Guedes de Carvalho (1988) que propuseram um modelo de cálculo baseado na teoria do escoamento potencial, havendo desenvolvido a sua aplicação ao cálculo do Número de Sherwood em partículas de coque em combustão na fase densa de um leito fluidizado; o referido modelo, válido para uma ampla gama de caudais, de dimensões de partículas de leito e de partículas de coque, tem a sua expressão instantânea dada por

$$\text{Sh} = \frac{\chi_d}{\tau_d} \sqrt{4 + 0.576 \left( \frac{2r_{20}u_d}{D_{iA}} \right)^{0.78} + 1.28 \left( \frac{2r_{20}u_d}{D_{iA}} \right) + 0.141 \left( \frac{d_{12}}{2r_{20}} \right) \left( \frac{2r_{20}u_d}{D_{iA}} \right)^2} \quad (\text{Eq. 5.31})$$

em que  $\chi_d$  e  $u_d$  dizem respeito à fracção de vazios e velocidade superficial relativos à fase densa. De acordo com a teoria das duas fases da fluidização, é uma boa aproximação tomar  $\chi_d = \varepsilon_{mf}$  e  $u_d = u_{mf}$  (Guedes de Carvalho *et al.*, 1991); a tortuosidade na fase densa  $\tau_d$  assume um valor de  $\sqrt{2}$ . A difusividade efectiva na fase densa é dada por

$$\frac{1}{D_{iA}} = \frac{\tau_d}{\chi_d} \frac{1}{D_{AB}} \quad (\text{Eq. 5.32})$$

Nas circunstâncias de não existir camada de cinza, onde aparece  $r_{20}$  nas Eqs.5.30 e 5.31 deverá ser substituído por  $r_2$  tal como aparece na referência original.

### 5.3.5 - Reacção química heterogénea na periferia do núcleo não convertido de uma partícula

Quando a reacção química acontece heterogeneamente numa pequena espessura da periferia das partículas (regime D), o termo de reacção química da Eq.5.14 deverá ser considerado nulo, e aparecer como condição fronteira de tipo fluxo imposto em  $r=r_2$ . No caso de reacção química de primeira ordem relativa a uma substância que desaparece por reacção química heterogénea na interface sólida do núcleo não convertido da partícula, esta condição fronteira viria dada (Bird *et al.*, 1960) por

$$\left( \frac{dC_A}{dr} \right)_{r=r_2} = \frac{k_1 C_A^S}{D_{iA} S_e} \quad (\text{Eq. 5.33})$$

Nestas condições, a velocidade de reacção química  $(-r_A)_i$  é dada pela Eq.5.13, para um factor de eficiência próximo da unidade (característico de partículas não porosas) relacionado com a rugosidade da superfície.

### 5.3.6 - Determinação da cinética de reacção heterogénea

A velocidade de reacção para uma substância que desaparece em condições heterogéneas, pode ser expressa em ordem à concentração "bulk" local de A da fase gasosa  $i$  envolvente das partículas  $C_{Ai}$ , eliminando  $C_i$  e  $C_i$  das Eqs.5.12, 5.13, 5.25, 5.27, 5.29; nas condições atrás referidas vem então

$$(-R_A)_i = -\psi_i \alpha_i w_i K C_{Ai} \quad (\text{Eq. 5.34})$$

com

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\eta k_1} + \frac{f^2 (1-f) (2r_{20})^2 \rho_c}{12 D_{aA}} + \frac{f^3 (2r_{20})^2 \rho_c}{6 \text{Sh} D_{aB}} \quad (\text{Eq. 5.35})$$

que mostra que ao nível local, a velocidade do processo global pode ser limitada pela transferência de massa através da camada limite das partículas, através da camada de cinza que envolve a partícula, através dos poros e, evidentemente, por verdadeiros motivos cinéticos. Na prática qualquer dos factores referidos pode por si só ser responsável pela velocidade do processo global, mas também poderá ser uma sua combinação.

Quando a camada de cinza não existe ( $f=1$ ) o termo respeitante à resistência difusional na cinza é nulo e a equação anterior simplifica-se para

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\eta k_1} + \frac{(2r_2)^2 \rho_c}{6 \text{Sh} D_{aB}} \quad (\text{Eq. 5.36})$$

### 5.3.7 - Algumas considerações adicionais

O mecanismo cinético de primeira ordem para a reacção de desaparecimento de A, dá assim origem a uma solução particularmente simples e que põe em evidência os vários mecanismos eventualmente limitadores do processo global. Efectivamente com mecanismos cinéticos diferentes do considerado, nem sempre será possível conseguir expressões explícitas, pelo que nesses casos são necessárias soluções por métodos numéricos.

O modelo anterior relaciona a constante de velocidade local K com as condições de transferência de massa locais e a constante cinética de reacção heterogénea  $k_1$ , que, em rigor, deveria ser apenas dependente da temperatura. Contudo é ainda necessário relacionar a velocidade de desaparecimento local com a velocidade de desaparecimento de reagente medido entre a entrada e a saída do reactor, aliás os únicos locais a que é possível aceder. Para o efeito é necessário integrar a equação da continuidade dada pela Eq.5.1 ou suas simplificações e determinar o perfil de concentração ao longo do reactor.

A determinação da constante cinética envolve a adopção de um modelo que inclua os vários mecanismos de reacção química e transferência de massa pertinentes. A importância relativa dos vários mecanismos está dependente do tipo de reactor utilizado, das suas condições de operação, da natureza das partículas reactivas e do seu comportamento reaccional.

Para o efeito foram adoptadas condições operatórias (ex. concentrações dos agentes de gasificação bastante baixas) que permitam considerar o reactor como estacionário, isto é, em que seja possível considerar como constantes a temperatura e o diâmetro das partículas reactivas, limitar os fluxos de difusão de forma a que se possa manter válido o modelo mais simples de contra-difusão (gás composto largamente pelo solvente).

A camada de cinzas nas partículas de coque ensaiadas em leito fluidizado nas condições anteriores é muito fina e portanto negligenciável. Nestas circunstâncias, o raio instantâneo das partículas reactivas  $r_2$  é constante e idêntico ao raio inicial  $r_{20}$ , ou seja na Eq.5.27 vem  $f=1$ , pelo que a resistência à transferência de massa pela camada de cinzas é nula, e é válida a Eq.5.36. Esta mesma equação é ainda estritamente válida quando  $f < 1$  desde que a camada de cinzas apresente uma espessura negligenciável. Este pressuposto é ainda apoiado pelos registos de varrimento (SEM) das superfícies atacadas, confirmando a friabilidade das cinzas.

Por outro lado é sabido (Essenhigh, 1981) que às condições de temperatura utilizadas, a reacção química de gasificação das partículas de coque com  $O_2$  ou  $NO$  parece decorrer exclusivamente à superfície externa das partículas e que a camada limite envolvente não parece oferecer resistência significativa à transferência de massa até à superfície das partículas (Kunii & Levenspiel, 1991).

Em leito fluidizado, as condições de transferência de calor favorecem a manutenção da temperatura das partículas igual à do leito. Se as condições do microambiente das partículas de coque em leito fluidizado são muito melhor controladas que em leito fixo, onde estão muito mais sujeitas a anisotropias de temperatura, de escoamento, de deposição de produtos sólidos de reacção, etc., também é verdade, por outro lado, que, num leito fluidizado, a distribuição de caudal e a transferência de massa entre fases é mais complicada que em leito fixo, o que tem levado alguns autores a considerar que os reactores de leito fluidizado não sejam indicados para estabelecer a equação cinética.

#### 5.4 - Modelo de reactores de leito fluidizado

Um reactor de leito fluidizado é um vaso dotado de enchimento que o preenche parcialmente. Sob o ponto de vista prático é composto por uma antecâmara ("windbox") destinada a realizar o pré-aquecimento do gás, um distribuidor que suporta o leito de partículas e é responsável pela injeção de gás no interior do leito de uma forma deslocalizada, o leito de partículas propriamente dito que para além das partículas mais ou menos inertes que compõem o enchimento inclui ainda as partículas reactivas, e finalmente uma câmara relativamente isenta de sólidos situada acima do leito denominada de "freeboard".

A modelização de um tal vaso não pode pois restringir-se exclusivamente ao leito de partículas, pois reconhece-se que muitas reacções podem continuar a dar-se homogeneamente no "freeboard" e até heterogeneamente com as partículas reactivas que estão a ser continuamente projectadas a partir do leito. Por outro lado é possível que as próprias paredes e outras superfícies metálicas possam desempenhar um papel de catalisadores de algumas das reacções homogéneas.

Para efeitos de modelização o "freeboard" será considerado um reactor homogéneo com escoamento pistão ideal, traduzido pela Eq.5.4, em que o termo de reacção química  $(-R_A)_i$  é dado pela Eq.5.9, com  $\Psi_i=1$  e  $\alpha_i=0$ , a operar com uma alimentação parcialmente convertida, em série com leito fluidizado propriamente dito, e que é modelizado de acordo com o exposto nas secções seguintes.

#### 5.5 - Modelos de mistura de leitos fluidizados borbulhantes

Nos leitos fluidizados é possível reconhecer entidades individualizadas (compartimentos) através das quais se faz o escoamento de gás: as "fases" como se designam correntemente. Consoante o número de "fases" consideradas no modelo (uma, duas ou três) assim dizemos que é um modelo de fase simples, um modelo de duas fases, ou um modelo de três fases.

Os modelos de fase simples são matematicamente os mais simples, e embora o reactor seja heterogéneo pois contemplam a fase gasosa e as partículas reactivas, simplificam eventualmente demasiado os fenómenos hidrodinâmicos presentes na fase gasosa. Sprouse (1977) usou um modelo deste tipo para estudar o comportamento cinético do  $NO$  com o coque em leito fluidizado. Nestes modelos considera-se que não existem "fases" no sentido de se poderem diferenciar as bolhas da fase particulada. Os vários elementos do leito estão intimamente misturados, e este modelo é semelhante ao de leito fixo embora as correlações que traduzem a transferência de massa não sejam idênticas. Os modelos de mistura mais correntes são o de mistura perfeita, de escoamento pistão e de escoamento pistão com dispersão. Naturalmente estes modelos de fase única apresentam interesse para estudar o comportamento dos leitos fixos em particular mas também algum interesse metodológico para leitos fluidizados. Matos (1988) ensaiou os dois primeiros modelos de mistura para estudar a cinética da reacção de redução do  $NO$  pelo coque.

Os modelos de duas fases consideram a coexistência de dois tipos de meios em íntimo contacto caracterizados pelo facto de uma delas (fase emulsão) conter uma concentração em sólidos muito superior à outra (fase bolha). Huang *et al.* (1981) usou um modelo deste tipo para estudar a mesma reacção do NO. Os modelos de duas fases são o tipo de modelos preferidos por grande número de investigadores; uma das primeiras concepções marcantes para o modelo de duas fases foi a da distribuição de caudal pelas duas fases de Toomey & Jonhstone (1952), e depois aperfeiçoado por Davidson & Harrison (1963). Algumas versões dos modelos de duas fases consideram ainda a existência de uma camada envolvente das bolhas. Os modelos de mistura mais usuais admitem, sem grande discussão, que a fase bolha apresenta um escoamento pistão; em relação à fase emulsão existe maior controvérsia e é possível encontrar modelos em que se admite que a emulsão ou está perfeitamente misturada, ou em escoamento pistão ou ainda que está em escoamento pistão com dispersão. Matos (1988) ensaiou os dois primeiros modelos de mistura para estudar a cinética da reacção de redução do NO pelo coque.

Os modelos de três fases admitem que, para além da fase emulsão e da fase bolha, existe uma terceira fase que compreende a nuvem e a cauda associadas ao movimento das bolhas. São conhecidos como os modelos de Kunii & Levenspiel (1991).

Os modelos de mistura mais simples a considerar para interpretar o escoamento em cada fase são o de mistura perfeita e o de escoamento pistão. A avaliar pelas aplicações conhecidas, os modelos mais importantes são os de duas fases. Van der Aarsen (1985) indica que Horio e Wen classificam este tipo de modelos em três categorias:

- a dos modelos mais simples que assume que o excesso de gás acima da velocidade mínima de fluidização, atravessa o leito na forma de bolhas; a velocidade do gás na fase emulsão mantém-se constante e às condições de mínima fluidização; os parâmetros do leito mantêm-se constantes ao longo do leito e não se relacionam com o tamanho de bolha;
- a dos modelos que sendo uma extensão dos anteriores, admitem que os parâmetros do leito são relacionados com o tamanho de bolha, que é constante ao longo do leito;
- a dos modelos que admitem que os parâmetros dos modelos anteriores dependem da sua posição no leito.

O modelo de duas fases usado por Matos (1988) segue os contornos do modelo de Davidson & Harrison (1963), e ambos correspondem sensivelmente à segunda categoria, isto é, considera que as bolhas são de tamanho uniforme a toda a altura do leito e livres de partículas, que o caudal através da fase emulsão é idêntico ao de mínima fluidização, e que o excesso de caudal passa através do reactor na forma de bolhas. As diferenças entre estes dois modelos situam-se ao nível da representação da reacção química.

Existem ainda outros modelos bifásicos de leitos fluidizados que incluem certos refinamentos:

- a presença de um filme na fase emulsão contíguo às bolhas (van den Aarsen, 1985, modelo BAM de Kato and Wen, 1969);
- a presença de dispersão axial (Grace, 1986a);
- a presença de dispersão longitudinal apenas na fase emulsão (Froment and Bischoff, 1979).

## 5.6 - Parâmetros característicos de um leito fluidizado borbulhante de duas fases

O comportamento de um reactor heterogéneo em termos de velocidade de reacção química está dependente de um conjunto de condições operacionais e de um conjunto de condições ligadas ao comportamento hidrodinâmico ou de escoamento no reactor.

Os parâmetros operacionais dizem respeito à temperatura e pressão, ao gás (caudal, composição, viscosidade, etc.), à massa e características específicas das partículas do enchimento (dimensões, densidades, composição, etc.) e ao tipo de reactor (dimensões, modelo de mistura e natureza dos materiais que contactam a mistura reaccional). Algumas destas variáveis já foram caracterizadas em capítulo anterior.

Os parâmetros que reconhecidamente afectam e/ou caracterizam o comportamento hidrodinâmico de um leito fluidizado estão directamente ligados à natureza e dimensão das partículas do enchimento pois condicionam as características das bolhas, os coeficientes de transferência de massa e a distribuição de caudal entre fases.

### 5.6.1 - Natureza e características das partículas do leito (enchimento)

O enchimento influi notavelmente no comportamento do leito por razões que têm a ver com as dimensões e a densidade das partículas, mas também por razões que têm a ver com forças de natureza electrostática que se verificam entre as partículas. Geldart (1986) apresenta os vários tipos de partículas susceptíveis de ser usados como enchimento em quatro grupos: A, B, C, D (classificação de Geldart).

O grupo C corresponde às partículas muito finas em que existem grandes forças de coesão tornando difícil a fluidização. O grupo A corresponde ainda a partículas finas para as quais as forças de atrito do fluido são suficientes para destruir os agregados existentes como com partículas do tipo C. O grupo D corresponde a partículas pesadas ou de grandes dimensões. O grupo B corresponde a partículas, tipificadas pela areia, para as quais

$$60 < d_{12} (\mu\text{m}) < 500 \quad \rho_p = 4 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$250 < d_{12} (\mu\text{m}) < 1000 \quad \rho_p = 1 \text{ g.cm}^{-3}$$

em que a expansão do leito é pequena com o aumento do caudal. A Figura 5.3 ilustra o comportamento dos vários tipos de partículas face à fluidização em que a raiz cúbica do Número de Arquimedes ( $=3/4$  do Número de Galileu) ( $=Ar^{1/3} = 3/4 Ga$ ) traduz o diâmetro adimensional das partículas

$$Ar = \frac{\rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2} d_{12}^3 = \frac{3}{4} Ga \quad (\text{Eq. 5.37})$$

e a raiz cúbica do grupo  $(4Re/3C_D)$ , traduz a velocidade adimensional do gás, em que

$$\frac{4 Re}{3 C_D} = \frac{\rho_g^2}{\mu(\rho_p - \rho_g)g} u^3 \quad (\text{Eq. 5.38})$$

em que o Número de Reynolds é dado por

$$Re = \frac{d_{12} \rho_g u}{\mu} \quad (\text{Eq. 5.39})$$

A fracção de vazios em condições de mínima fluidização  $\epsilon_{mf}$  depende da natureza das partículas e das dimensões da granulometria usada como enchimento. Os valores representativos dos enchimentos usados vêm indicados na Tabela 3.9. Os valores medidos a frio para  $\epsilon_{mf}$  apontam para cerca de 0.50, sugerindo uma esfericidade ( $\phi_s$ ) intermédia entre quartzo arredondado e anguloso de cerca de 0.78 para partículas com granulometria compreendida entre 125-180  $\mu\text{m}$ .

A velocidade mínima de fluidização  $u_{mf}$  é a velocidade superficial no leito a partir da qual o gás forma bolhas quando se aumenta o caudal e determina-se a partir das equações de escoamento em leito fixo (Kunii & Levenspiel, 1991)

$$u_{mf} = \frac{d_{12}^2 (\rho_p - \rho_g) g \epsilon_{mf}^3 \phi_s^2}{150 \mu (1 - \epsilon_{mf})} \quad (\text{Eq. 5.40})$$

válida para  $Re_{mf} < 20$ , calculado através da Eq.5.39 fazendo  $u=u_{mf}$ , ou seja, por

$$Re_{mf} = \frac{d_{12} \rho_g u_{mf}}{\mu} \tag{Eq. 5.41}$$

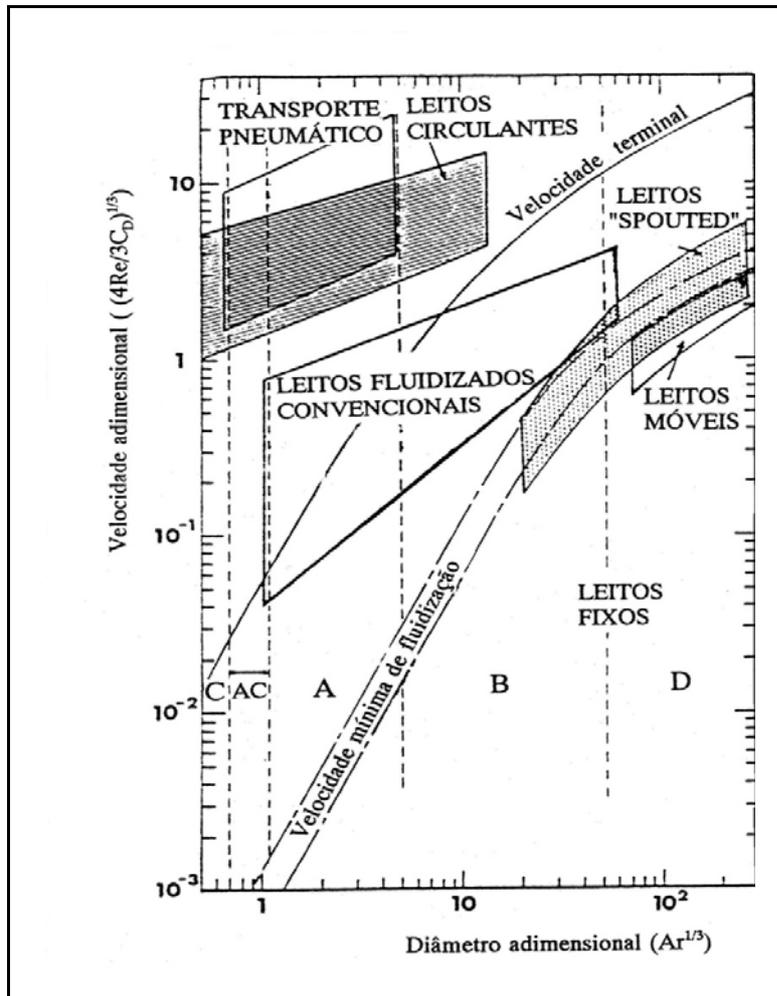


Figura 5.3 – Diagrama dos diversos regimes de escoamento vertical de gás através de leitos de partículas sólidas. Extraído de Grace (1986b) com adaptações

que enquadra o conjunto de condições usadas. A Eq.5.40 enquadra a gama de condições de escoamento usadas nos reactores RLFZ e RPFZ, e permite prever adequadamente a velocidade mínima de fluidização (ver Tabs.5.1 e 5.2).

Tabela 5.1 – Velocidade mínima de fluidização do reactor RLFZ

Temperatura [°C]	Leito	Granulometria [µm]	d <sub>12</sub> [µm]	Gás	u <sub>mf</sub> (obs) [cm.s <sup>-1</sup> ]	u <sub>mf</sub> (calc) [cm.s <sup>-1</sup> ]
17	Quartzo	125-180	150	árgon	2.5	3.0

Tabela 5.2 – Velocidade mínima de fluidização do reactor RPFZ (Tarelho, 1994)

Temperatura [°C]	Leito	Granulometria [µm]	d <sub>12</sub> [µm]	Gás	u <sub>mf</sub> (obs) [cm.s <sup>-1</sup> ]	u <sub>mf</sub> (calc) [cm.s <sup>-1</sup> ]
800	Areia	500-710	596	Air	9.4	9.3
700	Areia	500-710	596	Air	10.5	9.8
600	Areia	500-710	596	Air	10.3	10.5

A perda de carga através do reactor inclui a perda de carga através do distribuidor e a perda de carga através do leito. Nas condições de mínima fluidização a perda de carga através do leito é dada por

$$\frac{\Delta p}{H_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_g)g \quad (\text{Eq. 5.42})$$

A velocidade terminal das partículas é um parâmetro que deve limitar a velocidade de escoamento através do reactor, para evitar a elutriação das partículas do leito (e/ou das partículas reactivas) no caso de um leito borbulhante (Kunii & Levenspiel, 1990)

$$u_t = \sqrt{\frac{4d_{12}(\rho_p - \rho_g)g}{3\rho_g C_D}} \quad (\text{Eq. 5.43})$$

O factor de atrito  $C_D$  relativo às partículas de enchimento determina-se em função da esfericidade das partículas ( $\phi_s$ ) e do Número de Reynolds dado pela Eq.5.39, fazendo  $u=u_t$ , a partir do ábaco apresentado por Kunii & Levenspiel (1969), ou então através da correlação de Haider & Levenspiel (1989)

$$C_D = \frac{24}{\text{Re}} \left( 1 + 8.171 \exp(-4.0655\phi_s)^{\text{Re}^{0.0964+0.5565\phi_s}} \right) + \frac{73.69 \exp(-5.0478\phi_s) \text{Re}}{5.378 \exp(6.2122\phi_s) + \text{Re}} \quad (\text{Eq. 5.44})$$

### 5.6.2 - Características das bolhas

Estimadas ou medidas as velocidades  $u$  e  $u_{mf}$  e a fracção de vazios  $\varepsilon_{mf}$ , é possível estimar a fracção de vazios e o caudal em cada fase através de correlações que envolvem de alguma forma o diâmetro de bolha. Define-se diâmetro de bolha como o diâmetro de uma esfera com o mesmo volume da bolha ( $d_e$ ). A equação de Darton *et al.* (1977) permite estimar o diâmetro de bolha, que cresce por coalescência, em função da sua posição no leito  $z$  e da geometria do distribuidor  $A_o$  através de

$$d_e = 0.54(u - u_{mf})^{0.4} (z + 4\sqrt{A_o})^{0.8} g^{-0.2} \quad (\text{Eq. 5.45})$$

É sabido que leitos compostos pelas mesmas partículas e operados com iguais fluxos de gás dão origem a diferentes tamanhos de bolhas, dependendo este efeito da configuração do distribuidor e/ou da presença de obstáculos no percurso das bolhas. Em modelos analíticos há conveniência em considerar constante o diâmetro da bolha, se possível, pelo que esta mesma equação é proposta por vários autores considerando que ela fornece valores apropriados para o diâmetro médio das bolhas se for avaliada entre 0.4 a 0.5 da altura total do leito  $H$ .

### 5.6.3 - Distribuição de vazios e caudal pelas várias fases

A fracção do volume do leito ocupado pelas bolhas ( $\varepsilon_b$ ) pode calcular-se a partir de observações da altura do leito fluidizado, admitindo que a fase emulsão apresenta a mesma porosidade ( $\varepsilon_{mf}$ ) independentemente do caudal, isto é, a partir de

$$\varepsilon_b = \frac{H - H_{mf}}{H} \quad (\text{Eq. 5.46})$$

Na falta da informação anterior, Davidson & Harrison (1963) indicam que este valor pode ser estimado a partir da expressão

$$\varepsilon_b = \frac{u - u_{mf}}{u_a} \quad (\text{Eq. 5.47})$$

em que a velocidade ascensional das bolhas é dada por

$$u_a = u_b + u - u_{mf} \quad (\text{Eq. 5.48})$$

e a velocidade ascensional de uma única bolha é dada por

$$u_b = 0.711\sqrt{gd_e} \quad (\text{Eq. 5.49})$$

O postulado clássico de Toomey & Johnstone (1952) de distribuição de caudal entre as duas fases (bolha e emulsão) admitia que a emulsão apresentava, em permanência, um caudal correspondente à velocidade mínima de fluidização no sentido do escoamento principal e que a diferença em relação ao caudal total atravessava o leito sob a forma de bolhas, pelo que a fracção do caudal total que ocorre como bolhas é dado por

$$\beta = \frac{u - u_{mf}}{u} \quad (\text{Eq. 5.50})$$

Contudo numerosas observações posteriores apontam para que o caudal efectivamente transportado pelas bolhas seja inferior ao previsto pelo modelo referido, embora as razões apontadas para o fenómeno sejam objecto de controvérsia (Grace, 1986a e Clift, 1986). Van den Aarsen (1985) fez um estudo deste assunto usando dados publicados por outros autores e verificou que o modelo empírico seguinte permitia adequar melhor o seu modelo de reactor aos dados experimentais

$$\varepsilon_b = \frac{u - u_d}{u_a} \quad (\text{Eq. 5.51})$$

em que a velocidade superficial das bolhas é dada por

$$u - u_d = 0.48u_{mf} \left( \frac{u - u_{mf}}{u_{mf}} \right)^{1.15} \quad (\text{Eq. 5.52})$$

com

$$u_a = C\sqrt{gd_e} \quad (\text{Eq. 5.53})$$

e o diâmetro de bolha ( $d_e$ ) dado pelo modelo de Darton, e C dado por Werther (1978)

$$C = \begin{cases} 0.64 & D < 0.10 \\ 1.6 D^{2/5} & 0.10 < D < 1.00 \\ 1.6 & D > 1.00 \end{cases} \quad (\text{Eq. 5.54})$$

em que D é o diâmetro do leito (m). Nestas circunstâncias,  $u - u_{mf}$  da Eq.5.50 deve ser substituído por  $u - u_d$  da Eq.5.52.

Outros parâmetros necessários à caracterização da hidrodinâmica de um leito fluidizado incluem a área interfacial das bolhas por unidade de volume de bolha ( $a_b$ ), dada por

$$a_b = \frac{6}{d_e} \quad (\text{Eq. 5.55})$$

e a área interfacial local das bolhas por unidade de volume do leito ( $a$ ), dada por

$$a = a_b \varepsilon_b \quad (\text{Eq. 5.56})$$

que pode ser ainda corrigida por um factor de esfericidade (por exemplo  $\varepsilon_b=1.67$ ) conforme sugere van Swaaij (1985).

A fracção volumétrica do gás intersticial da emulsão relativamente a todo o leito ( $\varepsilon_d$ ), pode ser calculada por

$$\varepsilon_d = (1 - \varepsilon_d) \varepsilon_{mf} \quad (\text{Eq. 5.57})$$

e a fracção total de vazios do leito ( $\varepsilon$ ) através de

$$\varepsilon = \varepsilon_d + \varepsilon_b \quad (\text{Eq. 5.58})$$

A altura do leito às condições de mínima fluidização ( $H_{mf}$ ) determina-se medindo localmente ou através de

$$H_{mf} = \frac{m_p}{\rho_p A (1 - \varepsilon_{mf})} \quad (\text{Eq. 5.59})$$

### 5.6.3 - Coeficientes de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão

Davidson & Harrison (1963) propuseram um modelo de cálculo do coeficiente de transferência de massa local ( $k_{12}$ ) baseado em critérios racionais mas na ausência de confirmações experimentais, e mais tarde revisto por Davidson *et al.* (1977) como referem van den Aarsen (1985) e van Swaaij (1985)

$$k_{12} = 1.19 u_{mf} + 0.91 \sqrt{D_{AB}} \left( \frac{\varepsilon_{mf}}{1 + \varepsilon_{mf}} \right) \sqrt[4]{\frac{g}{d_e}} \quad (\text{Eq. 5.60})$$

Uma outra expressão mais recente foi proposta por Grace (1986a) para um leito em regime "bolha"

$$k_{12} = \frac{u_{mf}}{3} + \sqrt{\frac{4 D_{Am} \varepsilon_{mf} u_a}{\pi d_e}} \quad (\text{Eq. 5.61})$$

Embora possa ser mais rigoroso usar valores locais para aplicar nas equações de balanço mássico, é usual considerar valores médios e só depois realizar os cálculos de balanço mássico (conversão) como refere van Swaaij (1985). Tal como no caso do diâmetro de bolha, o coeficiente de transferência de massa local entre as bolhas e a emulsão apresenta pouco interesse para a realização de modelos integrais, a menos que seja possível utilizar um valor médio representativo. O coeficiente de transferência de massa entre as bolhas e a fase emulsão ( $k_{12}$ ) é função das condições locais, nomeadamente do diâmetro de bolha e da velocidade intersticial do gás. As condições em que é possível calcular um valor médio representativo do coeficiente de transferência de massa em todo o leito ( $k_m$ ), não eram claras na bibliografia utilizada, tendo sido admitido que se possa estimar através da Eq.5.61 para um diâmetro de bolha em  $z=0.4H$ .

É ainda corrente definir um coeficiente de transferência de massa adimensional entre a fase bolha e a fase emulsão para todo o leito ( $X$ ), ou número de renovações de bolha, e que decorre da integração da equação de balanço mássico para um reactor de leito fluidizado de duas fases

$$X = \frac{k_m a_b \varepsilon_b H}{\beta u} \quad (\text{Eq. 5.62})$$

conforme apresenta Grace (1986a) para os vários modelos de duas fases, e que é equivalente à equação originalmente proposta por Davidson and Harrison (1963).

## 5.7 - Modelos analíticos integrais de leitos fluidizados

Os modelos de reacção química em leito fluidizado utilizados neste trabalho são modelos integrais que partem da Eq.5.1 ou suas simplificações. A integração assenta num conjunto de pressupostos tais como o modelo de escoamento em cada fase, o modelo de transferência de massa entre fases, a distribuição de caudal entre fases, etc. Grace (1986b) faz uma resenha dos vários tipos de modelos usados em reactores de leito fluidizado e dos respectivos pressupostos.

Em situações simplificadas, consideram-se constantes os parâmetros do leito já identificados na secção anterior, o que dá origem a modelos que apresentam solução analítica (modelos integrais de duas fases de Davidson and Harrison e de Grace). Quando as aproximações anteriores não são adequadas, há necessidade de recorrer a métodos numéricos de resolução de sistemas de equações diferenciais ordinárias ou às derivadas parciais. Van den Aarsen (1985) utilizou um modelo de duas fases com filme, para estudar a gasificação de biomassa, e constituiu um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem que resolveu numericamente.

Os modelos utilizados neste trabalho pertencem à categoria dos modelos integrais de duas fases, que se distinguem entre si ao nível dos pressupostos tomados para o escoamento e mistura e para os modelos de reacção química e de transferência de massa.

Um dos primeiros modelos de leito fluidizado a aparecer foi o modelo de duas fases de Davidson and Harrison (1963). No entanto, a análise das condições em que este modelo foi concebido mostraram que ele se tratava afinal de um modelo de reactores heterogéneos envolvendo reacções a decorrer de facto homogeneamente, mas apenas na fase emulsão. Mesmo em Grace (1986) e apesar de alguns refinamentos ao nível da hidrodinâmica, o modelo de reacção é essencialmente idêntico. Mais tarde, o modelo apresentado por Matos (1988) apresenta a diferença de considerar a reacção em condições heterogéneas, sendo no entanto muito semelhante em todos os outros pressupostos aos modelos de Davidson and Harrison.

### 5.7.1 - Modelo de Davidson and Harrison de duas fases CSTR-PFR

O modelo de Davidson and Harrison (1963) de duas fases CSTR-PFR (fase emulsão em CSTR e fase bolha em PFR) foi desenvolvido para aplicações a reacções gasosas de primeira ordem catalisadas por sólidos. Este modelo deduz-se facilmente a partir da Eq.5.3 aplicada a cada uma das duas fases, em condições estacionárias e mistura radial perfeita, no pressuposto de que o escoamento na fase bolha é do tipo pistão e que a fase emulsão se apresenta perfeitamente misturada, que a reacção acontece exclusivamente na fase emulsão, que o caudal através da fase emulsão se apresenta à velocidade de mínima fluidização e que a fase bolha acomoda o restante caudal.

Assim, tendo em conta os pressupostos referidos e considerando a fase bolha ( $i=1, j=2=p$ ) em escoamento pistão e na ausência de sólidos reactivos, ou seja com  $\psi_1=\varepsilon_b$  e  $\alpha_1=0$ , vem

$$\frac{v_b}{A} \frac{dC_b}{dz} + k_{12}a(C_b - C_p) = 0 \quad (\text{Eq. 5.63})$$

mas como o modelo de Davidson and Harrison assenta no pressuposto de que o excesso de caudal para além do de mínima fluidização passa na forma de bolhas

$$\frac{v_b}{A} = u - u_{mf} = \beta u \quad (\text{Eq. 5.64})$$

e atendendo a que  $a = a_b \varepsilon_b$ , vem

$$\beta u \frac{dC_b}{dz} + k_{12} a_b \varepsilon_b (C_b - C_p) = 0 \quad (\text{Eq. 5.65})$$

que é integrada com a condição fronteira em  $z=0$ ,  $C_b(0) = C_0$ , e ainda com  $C_p = \text{const.}$  para dar o perfil de concentração na fase bolha

$$C_b = C_p + (C_0 - C_p) \exp\left(-\frac{k_m a_b \varepsilon_b}{\beta u} z\right) \quad (\text{Eq. 5.66})$$

admitindo um coeficiente de transferência de massa médio em todo o leito  $k_m$ , e de onde se determina imediatamente a concentração da fase bolha após percorrer o leito  $C_{bH}$

$$C_{bH} = C_p + (C_0 - C_p) \exp(-X) \quad (\text{Eq. 5.67})$$

com  $X$  dado pela Eq.5.62.

A aplicação da Eq.5.3 à fase emulsão ( $i=2=j=1=b$ ), em condições de agitação perfeita, onde desaparece o componente A por reacção química (homogénea) de primeira ordem de acordo com  $\Psi_2=1-\varepsilon_b$  e  $(1-\alpha_2)=\varepsilon_{mf}$ , em termos de um único componente gasoso, origina

$$\frac{v_b}{A} \frac{dC_p}{dz} + k_{12} a (C_b - C_p) + k_{12} a (C_p - C_b) + k_1 (1 - \varepsilon_b) \varepsilon_{mf} C_p = 0 \quad (\text{Eq. 5.68})$$

e tendo em atenção o pressuposto de que o caudal de gás que atravessa a fase densa é idêntico ao de mínima fluidização

$$\frac{v_p}{A} = u_{mf} = (1 - \beta) u \quad (\text{Eq. 5.69})$$

admitido ao leito em  $z=0$  com  $C_p(0)=C_0$ , e saindo com a mesma concentração do gás na fase emulsão  $C_p$  e ainda tendo em conta a equação do perfil da fase bolha (Eq.5.66), obtém-se a concentração na fase emulsão

$$C_p = C_0 \frac{1 - \beta \exp(-X)}{k + 1 - \beta \exp(-X)} \quad (\text{Eq. 5.70})$$

em que

$$k = \frac{k_1 \varepsilon_{mf} (1 - \varepsilon_b) H}{u} \quad (\text{Eq. 5.71})$$

e o número de renovações de bolha  $X$  é dado pela Eq.5.62.

A concentração do gás no componente em estudo à saída do leito resulta da mistura do gás que atravessou quer a fase emulsão quer a fase bolha

$$C_H = \beta C_{bH} + (1 - \beta) C_p \quad (\text{Eq. 5.72})$$

isto é

$$C_H = C_0 \left( \beta \exp(-X) + \frac{(1 - \beta \exp(-X))^2}{k + 1 - \beta \exp(-X)} \right) \quad (\text{Eq. 5.73})$$

Grace (1986a) generalizou o modelo de Davidson and Harrison para outras ordens de reacção e indicou o conjunto de equações integrais que foram objecto de dedução e análise por Matos (1988) e que se reproduziram com algumas correcções em relação à referência original.

### 5.7.2 - Modelo de Davidson and Harrison de duas fases PFR-PFR

O modelo de Davidson and Harrison (1963) de duas fases PFR-PFR é um modelo analítico integral, assente nos mesmos pressupostos do modelo anterior, com a única diferença de considerar que o escoamento é de tipo pistão na fase emulsão tal como na fase bolha.

As condições fronteira para a fase bolha e emulsão são definidas em  $z=0$ , fazendo  $C_b(0)=C_p(0)=C_0$ . A resolução analítica do sistema de duas equações diferenciais de primeira ordem resultante, dá origem a

$$C_H = \frac{C_0}{m_1 - m_2} \left\{ m_1 \left( 1 + m_2 (1 - \beta) \frac{H}{X} \right) \exp(m_2 H) - m_2 \left( 1 + m_1 (1 - \beta) \frac{H}{X} \right) \exp(m_1 H) \right\} \quad (\text{Eq. 5.74})$$

em que  $m_1$  e  $m_2$  são as raízes da seguinte equação

$$m^2 + \frac{k + X}{(1 - \beta)H} m + \frac{kX}{(1 - \beta)H^2} = 0 \quad (\text{Eq. 5.75})$$

Esta equação é ainda formalmente semelhante àquela que prevê a conversão para um regime hidrodinâmico do tipo "slug".

### 5.7.3 - Modelo analítico e integral de Grace (1986a)

Grace (1986a) propôs um modelo de duas fases que considera ser uma simplificação do modelo de três fases de Kunii & Levenspiel (1969), admitindo que não há fluxo vertical a atravessar a fase densa ou seja  $\beta = 1$ , e ainda que existe uma muito pequena fracção de partículas de leito presentes na fase bolha dada por  $0.001 < \alpha_1 < 0.01$ . Contudo, o mesmo autor admite que para uma reacção de primeira ordem, quer para reacções lentas quer para situações de elevados coeficientes de transferência de massa entre fases, ou para baixas concentrações de partículas reactivas no leito é razoável fazer  $\alpha_1=0$  como no modelo de Davidson and Harrison.

O termo velocidade de reacção química é ainda idêntico ao modelo de Davidson and Harrison, isto é, trata-se em rigor de um modelo para reacções homogéneas. Com base nestes considerandos, Grace (1986a) chegou a um conjunto de modelos integrais analíticos relativamente simples, para várias ordens de reacção.

## 5.8 - Modelo analítico e integral com reacção heterogénea

Os modelos anteriores de reacção química em leito fluidizado traduzem de facto cinéticas homogéneas, e em rigor apresentam limitações de aplicação a reacções que decorrem heterogeneamente à superfície das partículas sólidas de forma catalítica ou não. Assim Matos (1988) concepcionou e propôs um modelo de reacção heterogénea de gasificação do coque pelo NO, envolvendo a reacção química à superfície do sólido, e a transferência de massa desde a fase emulsão até à superfície do sólido, a decorrer num reactor de leito fluidizado; foram ensaiados vários modelos de mistura para o reactor fluidizado.

Estes modelos foram aplicados ao estudo cinético de reacções heterogéneas para o cálculo da constante de velocidade de reacção do NO com o coque, a partir de observações efectuadas em leito fluidizado laboratorial. Os principais pressupostos destes modelos são os seguintes:

- a reacção obedece a uma cinética de primeira ordem;
- o tempo de contacto entre os reagentes é suficientemente curto para que o tamanho das partículas de coque possa ser considerado constante;
- a concentração de NO é suficientemente pequena para que a reacção decorra a temperatura constante;
- a cinza eventualmente formada à superfície das partículas é removida pelo atrito das partículas do leito e não constitui qualquer resistência à transferência de massa para a periferia das partículas;
- a densidade das partículas de coque permanece constante;
- as partículas de coque não sofrem de fragmentação ao serem lançadas no reactor a alta temperatura nem são elutriadas durante a operação do reactor.

Os modelos desenvolvidos exprimiam os mecanismos de transporte e reacção a partir das variáveis operacionais:

- temperatura (T) e pressão do leito (P);
- massa ( $m_c$ ) e diâmetro das partículas de coque ( $d_{20}$  e  $d_{30}$ );
- composição da mistura gasosa à entrada ( $C_0$ ) e saída ( $C_H$ ) do reactor;
- caudal de gás ( $v$ );
- das características do reactor:
  - área aberta do distribuidor ( $A_0$ );
  - área (A) e profundidade do leito (H);
  - massa ( $m_p$ ), diâmetro ( $d_{p12}$ ) e natureza das partículas de enchimento (quartzo,  $\phi_s$ );
- das características do coque:
  - densidade ( $\rho_c$ ) e esfericidade ( $\phi_c$ );
- e das características do gás de arraste e do gás reactivo:
  - viscosidade ( $\mu$ );
  - densidade ( $\rho_g$ );
  - difusividade ( $D_{AB}$ ).

Para os efeitos de estabelecimento do modelo da reacção admitiu-se que seria possível considerar quatro níveis de compartimentos ou regiões onde se localizam os vários fenómenos de desaparecimento de NO (ver Figura 5.4). As regiões a que nos referimos são:

região I - delimitada pela superfície externa da partícula de coque, tem em conta a difusão nos poros e a reacção química;

região II - delimitada pela fase gasosa próxima envolvente à partícula (fase emulsão próxima à partícula), tem em conta a difusão no exterior da partícula;

região III - delimitada pela secção de escoamento a uma dada altura do leito, tem em conta o modo como o gás pode atravessar o leito a essa cota, ou seja o modelo hidrodinâmico de escoamento/mistura das várias fases;

região IV - delimitada pelas paredes exteriores do reactor, é a região a que é possível aceder em termos de composição gasosa ( $C_0$  e  $C_H$ ).

Na referência original (Grace, 1986a) foram considerados dois modelos de fase simples (mistura perfeita e escoamento pistão) e dois modelos de duas fases com concepção idêntica à dos dois modelos de Davidson and Harrison já referidos anteriormente. Os traços gerais destes modelos foram já apontados ao longo deste capítulo embora de forma não sequencial. A título de exemplo, esta articulação é feita a seguir para o modelo de mistura CSTR-PFR, aplicado à reacção do NO com o coque, servindo de referência para a elaboração do modelo destinado ao cálculo das características cinéticas da referida reacção. A notação, a metodologia e o modelo que se apresentam revelam algumas diferenças em relação à referência original

(Matos, 1988) como será referido oportunamente, embora a ideia de base do modelo seja exactamente a mesma.

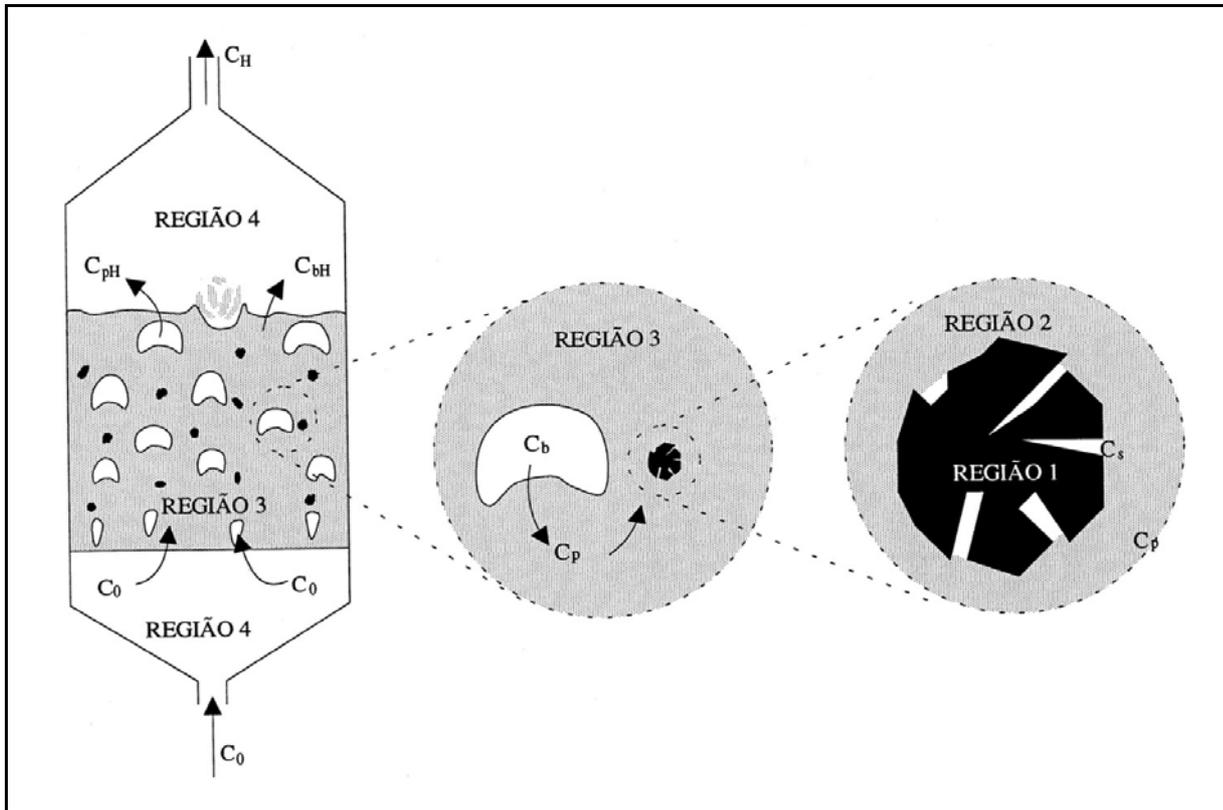


Figura 5.4 – Desenho esquemático das várias regiões envolvidas na modelização da reacção do NO com o coque

### 5.8.1 - Modelo de reacção química e de transferência de massa para as partículas

O modelo de reacção química heterogénea do NO com o coque e transferência de massa nos poros e na camada limite, foi considerado comum aos vários modelos de mistura referidos. De entre os pressupostos do modelo, salientam-se a ausência de cinza, diâmetro de partícula de coque constante e o desaparecimento de NO por reacção heterogénea de primeira ordem com as partículas de coque presentes exclusivamente na fase emulsão, o que dá origem a  $\Psi_2=1-\varepsilon_b$  e  $\alpha_2=1-\varepsilon_{mf}$ .

Nestas circunstâncias a velocidade de reacção química local (ver Eq.5.34) na fase emulsão, é dada por

$$(-R_A)_p = (1-\varepsilon_b)(1-\varepsilon_{mf})w_c K C_p \quad (\text{Eq. 5.76})$$

em que  $C_p$  é a concentração de NO do gás nos interstícios da fase emulsão e K constante de velocidade de desaparecimento local de NO, dada pela Eq.5.36, ou seja

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\eta k_1} + \frac{\rho_c (2r_2)^2}{6ShD_{AB}} \quad (\text{Eq. 5.77})$$

### 5.8.2 - Modelo CSTR-PFR

O modelo de mistura CSTR na fase emulsão e PFR na fase bolha no reactor de leito fluidizado, é idêntico ao modelo de Davidson and Harrison (1963) de duas fases CSTR-PFR de que já conhecemos os traços gerais (Sec.5.7.1).

O balanço mássico na fase bolha, onde não existem partículas de coque (e portanto não há reacção química) e no pressuposto de que o excesso de caudal para além do de mínima fluidização passa na forma de bolhas, é exactamente idêntico ao modelo de Davidson and Harrison, pelo que o perfil de concentração na fase bolha vem dado pela Eq.5.64.

A aplicação à fase emulsão, onde se dá o desaparecimento de NO para a camada limite das partículas para depois reagir à superfície do coque, origina uma equação semelhante à Eq.5.68, com a excepção do termo de velocidade local de reacção química que é dado pela Eq.5.76, ou seja

$$(1-\beta)u \frac{dC_p}{dz} + k_{12}a_b\varepsilon_b(C_p - C_b) + (1-\varepsilon_b)(1-\varepsilon_{mf})w_c K C_p = 0 \quad (\text{Eq. 5.78})$$

que pode ser integrada tendo em atenção que é um CSTR atravessado por um caudal volumétrico com a concentração de entrada de reagente no reactor ou seja  $C_p(0)=C_0$ , e onde se admite mistura perfeita a toda a altura do reactor  $C_p=\text{const.}$ . Assim, substituindo a equação do perfil de concentração da fase bolha dado pela Eq.5.66 e integrando, é possível concluir que

$$C_p = \frac{1-\beta \exp(-X)}{1-\beta \exp(-X) + k_r} C_0 \quad (\text{Eq. 5.79})$$

com

$$k_r = \frac{(1-\varepsilon_b)(1-\varepsilon_{mf})w_c H}{u} K \quad (\text{Eq. 5.80})$$

A velocidade de reacção local no reactor é dada pela Eq.5.76, mas se se tiver em conta a Eq.5.78, é possível determinar um valor médio para a velocidade de reacção química em todo o reactor, equivalente a  $(-R_A)_{\text{obs}}$  dado pela Eq.5.7 e calculável a partir dos valores observados, fazendo

$$(-\bar{R}_A) = \frac{1}{H} \int_0^H (-\bar{R}_{Ap}) dz = (-R_{Ap}) \quad (\text{Eq. 5.81})$$

para dar

$$(-\bar{R}_A) = \frac{((1-\beta \exp(-X))k_t)u}{(1-\beta \exp(-X) + k_t)H} C_0 = K_t C_0 \quad (\text{Eq. 5.82})$$

em que  $K_t$  pode ser determinado a partir da Eq.5.7, estando relacionado com a constante cinética de reacção heterogénea  $k_1$  através da Eq.5.36 e de

$$\frac{1}{K_t} = \frac{H}{u(1-\beta \exp(-X))} + \frac{1}{K(1-\varepsilon_b)(1-\varepsilon_{mf})w_c} \quad (\text{Eq. 5.83})$$

que exprime claramente a ideia de que a velocidade de desaparecimento de NO no reactor  $(-\bar{R}_A)$  é susceptível de poder ser restringida a cinco níveis: pelo tempo de residência do reagente, pela transferência de massa entre as bolhas e a emulsão, pela transferência de massa através da camada gasosa envolvente das partículas, pela transferência de massa nos poros das partículas e pela velocidade de reacção química propriamente dita.

A Eq.5.82 podia ser determinada substituindo a Eq.5.78 na Eq.5.67, e tomando o resultado e substituindo na Eq.5.72 e a seguir nas Eqs.5.7 e 5.8, para finalmente resolver em ordem a  $K_t$ .

Este modelo apresenta algumas diferenças em relação ao modelo inicial que decorrem de alterações do significado de algumas variáveis, em particular  $K_t$ . Em todo o caso, os valores então obtidos para a constante cinética e demais conclusões então apresentadas, não diferem das que se retiram com este modelo quando aplicado aos mesmos dados.

A constante cinética de primeira ordem  $k_1$  determina-se calculando os vários elementos de resistência à transferência de massa a partir dos valores operacionais dados e/ou calculados, e, finalmente, calculando o factor de eficiência  $\eta$ , também função de  $k_1$ , pelo procedimento iterativo do ponto fixo que é rapidamente convergente; para efeitos de cálculo da difusividade efectiva dada pela Eq.5.17 e como as partículas de coque eram não porosas e a reacção se efectuava à superfície externa, o transporte devido à difusividade de Knudsen era negligenciável.

### 5.8.3 - As constantes cinéticas

A reacção do NO/coque é uma reacção heterogénea de superfície, pelo que será de esperar que para a área superficial contribuam quer a área interna que advém do facto das partículas poderem apresentar porosidade, fracturas, ou apenas rugosidade à superfície externa, quer a área externa das partículas directamente resultante do seu estado de divisão.

A constante cinética heterogénea  $k_1$  que tem vindo a incorporar os modelos atrás apresentados vem referida à unidade de massa de coque, não se tratando por isso de uma constante cinética intrínseca já que está dependente da área superficial disponível para reacção química. Se o processo de activação das partículas se exercer uniformemente por toda a superfície, é possível relacioná-la com a constante cinética intrínseca  $k'_1$  dada de acordo com a Eq.5.22.

Para calcular  $k'_1$  a partir dos valores experimentais apenas é necessário conhecer  $S_v$ , já que  $r_2$  e  $k_1$  são conhecidos. Tradicionalmente considera-se  $S_v$  como a área obtida a partir da adsorção física de  $N_2$  (área BET) ou de  $CO_2$  (área DR). Alternativamente, a forma da Eq.5.23 sugere que o valor de  $S_v$  possa ser calculado a partir de um par de valores  $(r_2, k_1)_1$  e  $(r_2, k_1)_2$  respeitantes a duas granulometrias diferentes, mas à mesma temperatura; de facto, sendo  $k$  independente de  $r_2$  vem  $(k'_1)_1 = (k'_1)_2$  ou seja

$$S_v = \frac{3}{\rho_c} \frac{(k_1)_2 - (k_1)_1}{(k_1)_1 - (k_1)_2} \frac{(r_2)_1 - (r_2)_2}{(r_2)_1 - (r_2)_2} \quad (\text{Eq. 5.84})$$

Contudo, se em vez de apenas dois pares de valores, se se dispuser de dados experimentais envolvendo um mais amplo número de granulometrias e temperaturas pode usar-se um processo de optimização. De facto sendo  $k'_1$  independente do tamanho de partícula, o valor mais provável para  $S_v$  é aquele que minimiza a soma dos quadrados dos desvios

$$S_Q = \sum (\ln \bar{k}'_1 - \ln k'_{1i})^2 \quad (\text{Eq. 5.85})$$

Para ensaios realizados à mesma temperatura e envolvendo várias granulometrias, pode calcular-se

$$(\ln \bar{k}'_1) = \frac{\sum \ln k'_{1i}}{n} \quad (\text{Eq. 5.86})$$

Na prática é difícil obter resultados rigorosamente à mesma temperatura; contudo a dificuldade resolve-se substituindo a média aritmética da equação anterior pelos estimadores

$$\ln \bar{k}'_1 = \frac{a}{T_i} + b \quad (\text{Eq. 5.87})$$

em que  $a$  e  $b$  são obtidos por regressão linear num diagrama de Arrhenius, envolvendo todos os valores de  $k'_1$  às respectivas temperaturas, para partículas dos diferentes tamanhos e usando o valor mais provável para  $S_v$ .

#### 5.8.4 - Análise dos resultados dos vários modelos

Os procedimentos efectuados para determinar a constante cinética da reacção do NO com o coque assentaram exclusivamente em medidas da velocidade de reacção a partir do grau de conversão de NO entre a entrada e saída do reactor. O material ensaiado foi o coque de antracite (ref.P0) com granulometrias compreendidas entre 125 a 2800  $\mu\text{m}$ , com massas entre 0.5 e 4 gramas, a temperaturas de 600 °C a 930 °C, com uma mistura de cerca de 5000 ppm de NO em árgon e um caudal de cerca de 1.8 L.min<sup>-1</sup>, com o reactor laboratorial de leito fluidizado RLFZ(ver Matos, 1988).

A análise dos resultados pelos vários modelos mostrou que as diferenças entre os vários modelos de mistura considerados (CSTR, PFR, CSTR-PFR e PFR-PFR) era mais acentuada quando as conversões eram mais elevadas, obviamente, e de que resultavam repercussões sobre as constantes cinéticas. O comportamento dos vários modelos sugeriu a necessidade de melhorar tanto quanto possível o modelo de mistura do reactor. O modelo CSTR-PFR foi o modelo mais utilizado posteriormente na análise dos resultados experimentais tendo em vista a determinação da constante cinética de reacção heterogénea NO/coque.

Qualquer dos modelos não previa limitações à transferência de massa por parte da camada limite das partículas embora se reconhecesse alguma importância apenas às temperaturas mais elevadas para as maiores granulometrias.

A análise das resistências à transferência de massa nas várias regiões mostrou que, de um modo geral, a reacção química controla o processo global, já que (excepto para as partículas maiores que 1000 $\mu\text{m}$ , às mais altas temperaturas) foram encontrados valores do factor de eficiência  $\eta$  próximos da unidade.

#### 5.8.5 - Resultados cinéticos

Os valores de  $k_1$  calculados estão representados na Figura 5.5 exibem uma clara dependência do tamanho das partículas, isto é, o aumento do estado de divisão e portanto de área externa, por unidade de massa, faz aumentar a constante cinética, fazendo pressupor que a área externa contribui de forma significativa para o aumento da velocidade de reacção (relembramos que  $k_1$  foi expurgado das eventuais limitações à transferência de massa dentro dos poros das partículas, uma vez que  $\eta$  era calculado em simultâneo).

O processo de optimização acima referido permitiu calcular valores de  $k'_1$ , referidos à unidade de área externa e interna, sensivelmente independentes do tamanho das partículas (ver Figura 5.6). Neste caso e no anterior, observou-se uma dependência quer de  $k_1$  quer de  $k'_1$  com a temperatura, muito característica, que terá a ver com a alteração do mecanismo de reacção, conforme já foi discutido em capítulo anterior.

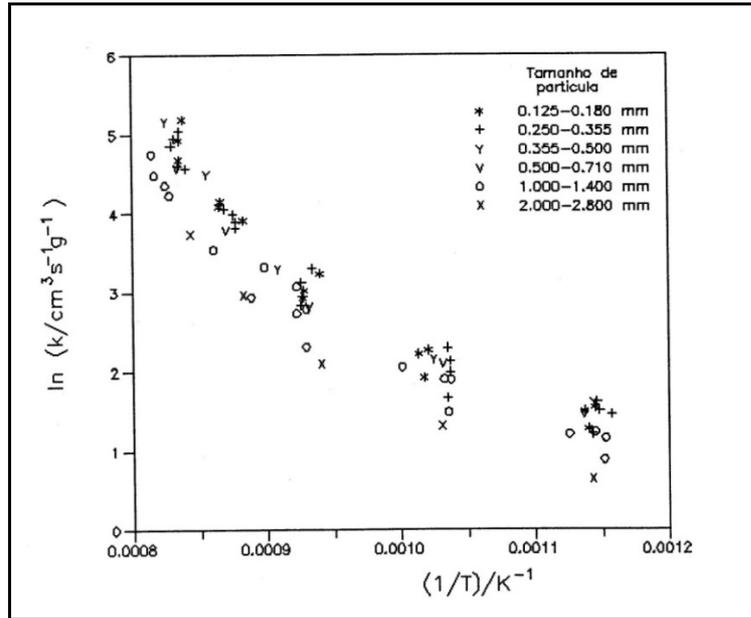


Figura 5.5 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética  $k_1$

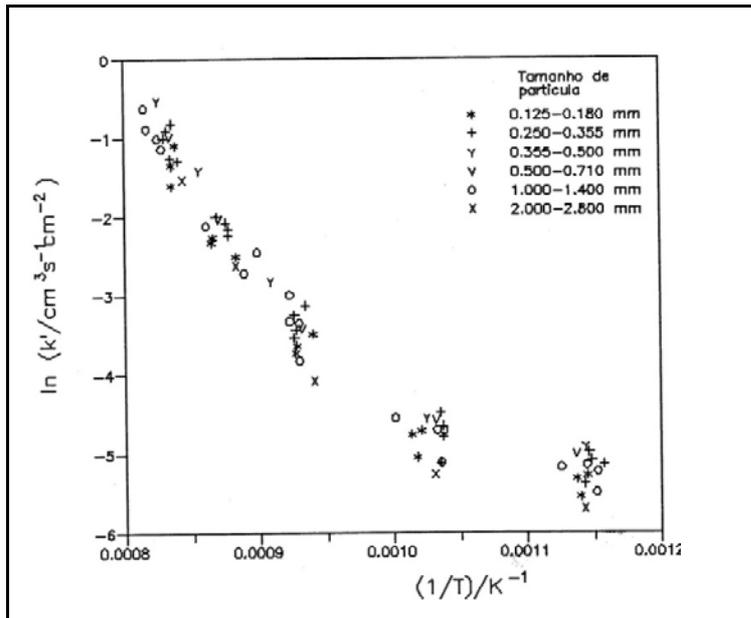


Figura 5.6 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética  $k$

Paralelamente ao cálculo de  $k$  o método de otimização referido determinou a área específica interna ( $S_v$ ) do coque. Os valores de  $S_v$  que minimizam  $S_Q$  da Eq.5.84 situam-se na ordem dos 161-781  $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ , ou seja da mesma ordem de grandeza da área externa, apresentando uma dependência inversa da temperatura (ver Figura 5.7). Este resultado difere significativamente da área BET para o coque P0, que se situa junto ao limite inferior de resolução do aparelho de medida, mas, em todo o caso, sendo referidos valores muito superiores (ca 0.47  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ).

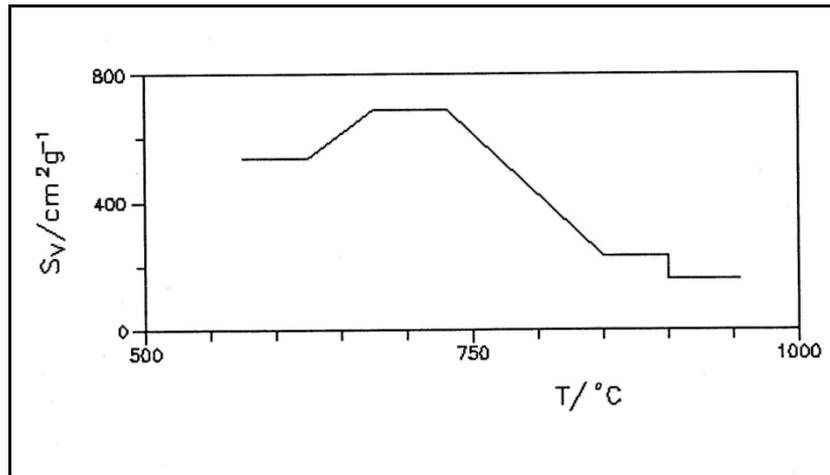


Figura 5.7 – Área interna  $S_v$  de coque de antracite calculada a partir dos dados cinéticos

A partir da relação que se pode estabelecer entre  $S_v$ , a porosidade e o diâmetro dos poros, dada por

$$S_v = \frac{2\chi_c}{\rho_c R_p} \quad (\text{Eq. 5.88})$$

calculou-se este entre os 2 e 9  $\mu\text{m}$ . Foi curioso constatar que estes valores eram muito semelhantes ao diâmetro dos orifícios de corrosão da superfície, conforme se pode verificar na Figura 3.3 obtida por microscopia electrónica de varrimento (SEM) da superfície do coque.

### 5.9 - Considerações gerais sobre a modelização de leitos fluidizados

Grace (1986b) recomenda que um modelo não deveria ser mais complexo que o necessário para descrever a essência dos fenómenos físicos já compreendidos, e insiste que se deve usar modelos relativamente simples. Esta mesma recomendação é extensiva por Levenspiel (1971) em relação aos modelos cinéticos a utilizar em reacções heterogéneas.

Clift, segundo refere Grace (1986a) e Grace (1986b), da análise que faz aos modelos de reactores em leito fluidizado, conclui que:

- o termo de transferência de massa entre fases é o parâmetro mais importante e indica haver um conhecimento menos profundo do comportamento das bolhas em conjunto (interacção e coalescência) do que para as bolhas isoladas;
- o número de fases a considerar no modelo, e tendo em atenção que o passo limitante à transferência de massa entre as bolhas e a emulsão reside, na maioria das condições de importância prática, nos limites da bolha e não nos limites da nuvem, leva a que as bolhas sejam consideradas a fase diluída e a associar a nuvem e as esteira das bolhas à fase densa;
- o procedimento mais corrente considera que a emulsão apresenta uma velocidade superficial equivalente à velocidade de mínima fluidização e que as bolhas transportam o restante; actualmente sabe-se da existência de caudais gasosos adicionais devido a gradientes de pressão e elevada permeabilidade dos vazios do leito, e que serão da ordem de  $u_{mf}\epsilon_b A$  para pequenos valores de  $(u - u_{mf})$ , mas existe evidência de que aquele valor pode ser excedido consideravelmente para caudais mais elevados;
- o modelo de mistura na fase densa pode apresentar múltiplos pressupostos que vão desde escoamento pistão no sentido do escoamento, passando por perfeitamente misturado, até fluxo pistão no sentido oposto ao do escoamento; Kunii & Levenspiel (1969) referenciam haver evidência de que

para  $6 < u/u_{mf} < 11$  o gás parece ser arrastado pelas partículas em percurso descendente para substituir os sólidos transportados ascendentemente pelas caudas das bolhas; deste modo a adopção de inexistência de fluxo efectivo através da emulsão tem os seus atractivos; as previsões são mais sensíveis ao modelo de mistura considerado quando as conversões são elevadas;

- de entre os muitos modelos disponíveis para a previsão do diâmetro de bolha são preferidos os que têm uma base mecanística como o de Darton, em relação aos de base empírica; em alguns modelos de reactor usa-se o diâmetro de bolha dependente da posição em altura no leito, embora muitas vezes constitua um esforço supérfluo; quando se pretende representar o diâmetro de bolha por um único valor para o reactor deve-se fazê-lo para  $z=0.4H$ ;

- a ejeção de partículas reactivas para o "freeboard" pelo rebentamento das bolhas e que é apontada como responsável por reacção química heterogénea não negligenciável fora do leito (Pereira, 1975), vem complicar mais a modelização destes reactores.

Deste modo, Grace (1986b) recomenda que os modelos não deverão ser mais complexos que o necessário para descrever o essencial da física dos fenómenos que estão compreendidos. Esta visão favorece a utilização de modelos relativamente simples e que são tão eficazes como os modelos mais sofisticados, com muito menos esforço e aparato, embora a melhoria dos modelos tendo em vista uma mais completa descrição e margem de aplicação deva receber um esforço permanente de melhoria.

Tem-se a consciência de que a modelização deste sistema tendo em vista o estabelecimento de parâmetros cinéticos é um assunto com muitas dificuldades; aliás Grace, (1986a) recomenda a determinação dos parâmetros cinéticos a partir de estudos em leito fixo, em virtude da complexidade hidrodinâmica dos leitos fluidizados. Contudo, e por experiência própria, sabemos que o fluxo em torno de uma partícula de coque em leito fixo não apresenta uniformidade pois o ataque superficial depende da exposição dessa superfície à direcção de fluxo; sabemos ainda que, em leito fixo, mesmo a cinza friável tende a ficar aderente à partícula, criando uma resistência adicional à transferência de massa, e eventualmente catalisando algumas reacções; em leito fixo não é garantido que a reacção se possa efectuar isotermicamente. Ao contrário, em leito fluidizado a turbulência do escoamento uniformiza o ataque à superfície das partículas de coque, a cinza tem melhores condições de ser removida da superfície à medida que se forma pelo atrito das partículas do leito e as condições de isotermicidade de um leito fluidizado apresentam certamente mais garantias.

## Nomenclatura do Capítulo 5

$A_o$	- Área de distribuidor por orifício	$[m^2 \cdot \text{orifício}^{-1}]$
$A$	- Área do reactor perpendicular ao escoamento	$[m^2]$
$Ar$	- Número de Arquimedes	$[-]$
$a$	- Área interfacial das bolhas por unidade de volume do leito	$[m_b^2 \cdot m_r^{-3}]$
$a_{ij}$	- Área interfacial da fase $i$ em contacto com a fase $j$ por unidade de volume do leito	$[m_i^2 \cdot m_r^{-3}]$
$a_b$	- Área interfacial de uma bolha por unidade de volume da bolha	$[m_b^2 \cdot m_b^{-3}]$
$a_v$	- Área interfacial de uma partícula de coque por unidade de volume de coque	$[m_c^2 \cdot m_c^{-3}]$
$C_{Ai}$	- Concentração de $A$ no gás da fase $i$	$[kmol \cdot m_f^{-3}]$
$C_b$	- Concentração de $A$ nas bolhas	$[kmol \cdot m_f^{-3}]$
$C_H$	- Concentração de $A$ à saída do leito	$[kmol \cdot m_f^{-3}]$
$C_0$	- Concentração de $A$ à entrada do leito	$[kmol \cdot m_f^{-3}]$
$C$	- Concentração de $A$ no gás à superfície externa reactiva das partículas de coque	$[kmol \cdot m_f^{-3}]$
$C$	- Concentração de $A$ no gás à superfície externa da camada de cinza das partículas	$[kmol \cdot m_f^{-3}]$
$C_p$	- Concentração de $A$ no gás da fase emulsão	$[kmol \cdot m_f^{-3}]$
$D$	- Diâmetro do leito	$[m_r]$
$D_{gi}$	- Coeficiente de dispersão axial do gás na fase $i$	$[m_f^3 \cdot m_r^{-1} \cdot s^{-1}]$
$D_{aA}$	- Difusividade efectiva de $A$ nos vazios da camada de cinza	$[m_f^3 \cdot m_z^{-1} \cdot s^{-1}]$
$D_{eA}$	- Difusividade efectiva de $A$ nos poros do coque	$[m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}]$
$D_{iA}$	- Difusividade efectiva de $A$ nos vazios da fase densa	$[m_f^3 \cdot m_d^{-1} \cdot s^{-1}]$
$D_{AB}$	- Difusividade molecular de $A$ numa mistura gasosa	$[m_f^3 \cdot m_c^{-1} \cdot s^{-1}]$
$D_{kA}$	- Difusividade de Knudsen de $A$	$[m_f^3 \cdot m_p^{-1} \cdot s^{-1}]$
$d_e$	- Diâmetro de esfera com o mesmo volume da bolha	$[m]$
$d_{12}$	- Diâmetro médio de Sauter das partículas do enchimento do leito	$[m]$
$d_{20}$	- Diâmetro médio referido à superfície de uma classe granulométrica de coque	$[m]$
$d_{30}$	- Diâmetro médio referido ao volume de uma classe granulométrica de coque	$[m]$
$E_a$	- Energia de activação	$[kJ \cdot kmol^{-1}]$
$f$	- Fracção do diâmetro de partícula reactiva não reagida	$[m_p \cdot m_p^{-1}]$
$g$	- Aceleração gravítica = 9.8	$[m \cdot s^{-2}]$
$Ga$	- Número de Galileu	$[-]$
$H$	- Altura total do leito nas condições de fluidização	$[m_r]$
$H_{mf}$	- Altura total do leito nas condições de mínima fluidização	$[m_r]$
$i$	- Índice de fase	$[-]$
$K$	- Constante de velocidade de reacção química heterogénea com base na concentração de $A$ na fase emulsão	$[m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}]$
$K_t$	- Constante de velocidade de reacção química com base na concentração de $A$ à entrada do reactor	$[m_f^3 \cdot m_r^{-3} \cdot s^{-1}]$
$k$	- Constante de velocidade de reacção homogénea adimensional (Eq.5.69)	$[-]$
$k'$	- Constante cinética intrínseca de 1ª ordem baseada na concentração de $A$ no gás à periferia da partícula de coque (por unidade de área)	$[m_f^3 \cdot m_c^{-2} \cdot s^{-1}]$
$k_1$	- Constante cinética de reacção homogénea de primeira ordem de $A$	$[l \cdot s^{-1}]$

$k_1$	- Constante cinética de reacção heterogénea de primeira ordem baseada na concentração de A adjacente à superfície do sólido reactivo	$[m_f^3.kg_c^{-1}.s^{-1}]$
$k$	- Constante cinética de primeira ordem referida à area de coque	$[m_f^3.m_c^{-2}.s^{-1}]$
$k_r$	- Constante de velocidade de reacção heterogénea adimensional (Eq.5.79)	$[-]$
$k_{ij}$	- Coeficiente de transferência de massa local entre as fases i e j	$[m_f^3.m_i^{-2}.s^{-1}]$
$k_{12}$	- Coeficiente de transferência de massa local entre as fases bolha e emulsão	$[m_f^3.m_b^{-2}.s^{-1}]$
$k_m$	- Coeficiente de transferência de massa médio entre as fases bolha e emulsão válido para todo o leito	$[m_f^3.m_b^{-2}.s^{-1}]$
$k_c$	- Coeficiente de transferência de massa através da camada limite das partículas de coque na emulsão em leito fluidizado (concentração)	$[m_f^3.m_c^{-2}.s^{-1}]$
$M_A$	- Massa molar do componente gasoso A	$[kg.kmol^{-1}]$
$m_c$	- Massa de coque em base seca sem cinzas	$[kg_c]$
$m_p$	- Massa de partículas do leito	$[kg_p]$
$P$	- Pressão absoluta no reactor	$[Pa]$
$(-R_A)_i$	- Velocidade de desaparecimento local de A na fase i	$[kmol.m_f^{-3}.s^{-1}]$
$-A$	- Velocidade média de desaparecimento de A entre a entrada e a saída	$[kmol.m_f^{-3}.s^{-1}]$
$R_p$	- Raio dos poros	$[m]$
$r_2$	- Raio ou dimensão equivalente instantânea de uma gama granulométrica de partículas reactivas não esféricas	$[m_c]$
$r_{20}$	- Raio ou dimensão equivalente inicial de uma gama granulométrica de partículas reactivas não partículas reactivas não esféricas	$[m_c]$
$-r_A$	- Velocidade de desaparecimento de A por reacção química homogénea	$[kmol.m_f^{-3}.s^{-1}]$
$-r_A$	- Velocidade de desaparecimento de A por reacção química heterogénea referida à unidade de massa de coque	$[kmol.kg_c^{-1}.s^{-1}]$
$R^*$	- Constante dos gases perfeitos(=8314)	$[J.kmol^{-1}.K^{-1}]$
$Re_{mf}$	- Número de Reynolds em mínima fluidização em torno de uma partícula (Eq. 5.41)	$[-]$
$Re$	- Número de Reynolds em torno de uma partícula (Eq. 5.39)	$[-]$
$Sc$	- Número de Schmidt	$[-]$
$Sh$	- Número de Sherwood ( $2r_2k_c/D_{AB}$ )	$[-]$
$S_e$	- Área específica externa das partículas reactivas (coque)	$[m_c^2.kg_c^{-1}]$
$S_v$	- Área específica interna das partículas reactivas (coque)	$[m_c^2.kg_c^{-1}]$
$S_t$	- Área específica total das partículas de coque	$[m_c^2.kg_c^{-1}]$
$T$	- Temperatura absoluta no reactor	$[K]$
$t$	- Tempo	$[s]$
$u$	- Velocidade superficial do gás	$[m_f^3.m_f^{-2}.s^{-1}]$
$u_a$	- Velocidade ascensional das bolhas em relação à parede	$[m.s^{-1}]$
$u_b$	- Velocidade superficial do gás de uma única bolha isolada	$[m.s^{-1}]$
$u_d$	- Velocidade superficial do gás na fase emulsão	$[m_f^3.m_f^{-2}.s^{-1}]$
$u_{mf}$	- Velocidade superficial do gás às condições de mínima fluidização	$[m_f^3.m_f^{-2}.s^{-1}]$
$v$	- Caudal volumétrico de gás através do reactor a P,T	$[m_f^3.s^{-1}]$
$v_i$	- Caudal volumétrico de gás através da fase i do reactor a P,T	$[m_f^3.s^{-1}]$
$V$	- Volume do reactor	$[m_r^3]$
$w_i$	- Massa instantânea das partículas reactivas não convertidas (coque) por unidade de volume de sólidos totais presentes na fase i do leito	$[kg_c.m_p^{-3}]$

X	- Coeficiente de transferência de massa adimensional entre a emulsão e as bolhas	[ - ]
z	- Coordenada axial num reactor	[m <sub>r</sub> ]
α <sub>i</sub>	- Fracção volumétrica de sólidos na fase i	[m <sub>s</sub> <sup>3</sup> .m <sub>i</sub> <sup>-3</sup> ]
β	- Fracção do caudal total que atravessa o leito na fase bolha	[m <sub>b</sub> <sup>3</sup> .m <sub>f</sub> <sup>-3</sup> ]
η	- Factor de eficiência	[ - ]
Φ	- Módulo de Thiele	[ - ]
ε	- Fracção total de vazios do leito	[m <sub>v</sub> <sup>3</sup> .m <sub>r</sub> <sup>-3</sup> ]
ε <sub>b</sub>	- Fracção do volume do reactor ocupado pelas bolhas	[m <sub>b</sub> <sup>3</sup> .m <sub>r</sub> <sup>-3</sup> ]
ε <sub>d</sub>	- Fracção de vazios da fase emulsão em relação ao volume do leito	[m <sub>e</sub> <sup>3</sup> .m <sub>r</sub> <sup>-3</sup> ]
ε <sub>mf</sub>	- Fracção de vazios do leito às condições de mínima fluidização	[m <sub>f</sub> <sup>3</sup> .m <sub>e</sub> <sup>-3</sup> ]
φ <sub>b</sub>	- Esfericidade das bolhas (área da bolha/área da esfera com o mesmo volume da bolha)	[ - ]
φ <sub>c</sub>	- Esfericidade das partículas de coque	[ - ]
φ <sub>p</sub>	- Esfericidade das partículas do leito	[ - ]
Ψ <sub>i</sub>	- Fracção do volume do reactor ocupado pela fase i	[m <sub>i</sub> <sup>3</sup> .m <sub>r</sub> <sup>-3</sup> ]
μ	- Viscosidade dinâmica da mistura gasosa	[kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]
ρ <sub>c</sub>	- Densidade aparente das partículas de coque	[kg <sub>c</sub> .m <sub>c</sub> <sup>-3</sup> ]
ρ <sub>g</sub>	- Densidade da mistura gasosa	[kg.m <sub>f</sub> <sup>-3</sup> ]
ρ <sub>s</sub>	- Densidade da matéria sólida do coque	[kg <sub>c</sub> .m <sub>s</sub> <sup>-3</sup> ]
ρ <sub>p</sub>	- Densidade das partículas sólidas que compõem o leito	[kg <sub>p</sub> .m <sub>p</sub> <sup>-3</sup> ]
τ <sub>c</sub>	- Tortuosidade dos poros das partículas de coque	[ - ]
τ <sub>d</sub>	- Tortuosidade dos vazios na fase densa	[ - ]
τ <sub>z</sub>	- Tortuosidade dos poros da camada de cinza	[ - ]
χ <sub>b</sub>	- Porosidade do leito fixo	[m <sub>f</sub> <sup>3</sup> .m <sub>r</sub> <sup>-3</sup> ]
χ <sub>c</sub>	- Porosidade das partículas de coque	[m <sub>f</sub> <sup>3</sup> .m <sub>c</sub> <sup>-3</sup> ]
χ <sub>d</sub>	- Porosidade da fase densa	[m <sub>f</sub> <sup>3</sup> .m <sub>p</sub> <sup>-3</sup> ]
χ <sub>z</sub>	- Porosidade da camada de cinza	[m <sub>f</sub> <sup>3</sup> .m <sub>z</sub> <sup>-3</sup> ]
v <sub>j</sub>	- Coeficiente estequiométrico da espécie j numa reacção química (<0 para reagentes e >0 para produtos)	[ - ]

## Referências do Capítulo 5

- van den Aarsen, F.J., (1985), Fluidized Bed Wood Gasifier Performance and Modeling, PhD Thesis, Technische Hogeschool Twente.
- Clift, R., (1986), "Hydrodynamics of Bubbling Fluidized Beds", Ch4, Gas Fluidization Technology, Geldart, D. (ed), John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Coelho, M.A.N. and Guedes de Carvalho, J.R.F., (1988), "Transverse Dispersion in Granular Beds. Part II - Mass Transfer from Large Spheres Immersed in Fixed or Fluidized Beds of Small Inert Particles", Chem. Eng. Res Des., **66**, pp178-189.
- Darton, R.C., LaNauze, R.D., Davidson, J.F. and Harrison, D., (1977), "Bubble Growth Due to Coalescence in Fluidised Beds", Trans. Inst. Chem. Eng., **55**, pp274-280.
- Davidson, J.F. and Harrison, D., (1963), Fluidised particles, University Press, Cambridge.
- Davidson, J.F., Harrison, D., Darton, R.C. and LaNauze, R.D., (1977), in Chemical Reactor Theory: a Review, L. Lapinus and N.R. Amundson (eds.), Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Essenhig, R.H., (1981), "Fundamentals of Coal Combustion", in Ch19, Chemistry of Coal Utilization, Elliot, M.A., (ed), John Wiley & Sons Inc, New York.
- Froment, G.F., and Bischoff, K.B., (1979), Chemical Reactor Analysis and Design, John Wiley & Sons, New York.
- Geldart, D., (1986), "Characterization of Fluidized Powders", in Ch3 Gas Fluidization Technology, Geldart, D. (ed), John Wiley & Sons Inc, New York.
- Grace, J.F. (1986a), "Fluid Bed as Chemical Reactors", in Ch11, Gas Fluidization Technology, Geldart, D. (ed), John Wiley & Sons Inc, New York.
- Grace, J.F. (1986b), "Modelling and Simulation of Two-Phase Fluidized Bed Reactors", NATO ASI Ser., Ser. E., **116** (Chem.React.Des. Technol.), pp245-289.
- Guedes de Carvalho, J.R.F., Pinto, A.M.F.R. and Pinho, C.M.C.T., (1991), "Mass Transfer Around Carbon Particles Burning in Fluidized Beds", Trans. IChemE, **69**, Part A, pp63-70.
- Haider, A. and Levenspiel, O., (1989), Powder Technology, **58**, pp63.
- Huang, Z., Chen, G.T., Wen, C.Y., (1981), Reduction of Nitric Oxide in a Fluidized Bed, DOE/MC/ 11284-1100.
- Kato, K. and Wen, C.Y., (1969), "Bubble Assemblage Model for Fluidized Bed Catalytic Reactors", Chemical Engineering Science, **24**, pp.1351-1369.
- Kunii, D. and Levenspiel, O., (1969), Fluidization Engineering, John Wiley & Sons Inc, New York.
- LaNauze, R.D., (1985), "Fundamentals of Coal Combustion", in Fluidization, Ch19, Davidson, J.F., (ed), Academic Press Inc..
- Matos, M.A.A., Pereira, F.J.M.A. and Ventura, J.M.P., (1990), "Theoretical Modelling of Catalytic Reactions in Fluidized Beds", FUEL, **69**, pp1428-1434.
- Matos, M.A.A., (1988), Cinética da Redução do Óxido Nítrico (NO) pelo Coque em Leito Fluidizado, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Pereira, F.J.M.A., (1975), Nitric Oxide Emissions from Fluidized Bed Combustion, PhD Thesis, University of Sheffield
- Satterfield, C.N., (1970), Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, MIT Press, Cambridge.
- Smith, J.M., (1981), Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed, International Student Edition, McGraw Hill Kogakusha

de Soete, G.G., (1989), "Mecanismos de Formation et de Destruction des Oxydes d'azote dans la Combustion", Rev. Gén. Therm. Fr., nº330-331, pp353-373.

Song, Y.H., (1978), Fate of Fuel Nitrogen During Pulverized Coal Combustion, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts.

Swaaij, W.P.M. van, (1985), "Chemical Reactors", in Fluidization, Ch18, Davidson, J.F., (ed), Academic Press Inc..

Tarelho, L.C., (1994), Combustão de Coque em Leito Fluidizado, Relatório da Disciplina de Projecto, Universidade de Aveiro.

Toomey, R.D. and Johnstone, H.F., (1952), Chem. Eng. Prog., **48**, pp220.

Walker Jr., P.L., Rusinko Jr., F. and Austin, L.G., (1959), "Gas Reactions of Carbon", in Advances in Catalysis, Vol xi, pp133-221.

Werther, J., 1978, Chem. Ing. Techn., **50**, 11, pp850-860.



## Capítulo 6 - Técnicas estímulo-resposta e modelos de escoamento em leito fluidizado

### 6.1 - Introdução

A determinação dos dados cinéticos deve ser feita em estado estacionário, o que assegura que todas as condições de operação se mantenham constantes no tempo. Na prática, verifica-se que o estado estacionário pode corresponder a uma simplificação mais ou menos grosseira.

Tomando como exemplo as reacções heterogéneas envolvendo partículas de coque, a aproximação de estado estacionário pode ser razoável para uma classe de tamanho de partículas e não o ser para outra; a mesma conclusão pode ser verdadeira para a mesma classe granulométrica de dois coques diferentes, ou para uma classe granulométrica de um material com reagentes gasosos diferentes, mas de idêntica concentração.

Alternativamente ao estado estacionário, a resposta em estado transiente é normalmente mais difícil de analisar, mas, por vezes, é a única forma possível de estudar um sistema. São exemplos de reacções em estado não estacionário a gasificação isotérmica de partículas de coque em que a diminuição de tamanho das partículas não é negligenciável, ou o caso mais difícil da gasificação não-isotérmica de partículas de coque.

Para complicar ainda mais a situação, é corrente os fenómenos transientes poderem ser largamente afectados pelo sistema de amostragem, se a constante de tempo do fenómeno for da ordem de grandeza ou inferior à constante de tempo do sistema de amostragem e que resulta simplesmente do facto de mediar uma certa distância entre o local onde acontece a reacção química e o local onde estão a ser analisados em contínuo os intervenientes, admitindo-se normalmente que os componentes envolvidos nas reacções são imediatamente congelados ("quenched") logo que entram em contacto com o sistema de amostragem (sonda arrefecida por exemplo). O mesmo tipo de problema ocorre devido ao facto do volume de entrada e de saída do reactor poderem apresentar um tempo de residência não negligenciável e da mesma ordem de grandeza do tempo de residência do sistema a analisar.

A dificuldade da análise da resposta transiente prende-se com o facto desta vir afectada de atraso e dispersão, que se torna necessário compreender e determinar para inferir a verdadeira resposta do sistema. A importância do atraso e da dispersão está relacionada com a natureza do sistema de amostragem e do sistema reaccional, como adiante se ilustrará. Os métodos necessários à análise da resposta transiente compreendem o ensaio do conjunto de sistemas com técnicas estímulo-resposta com vista a estabelecer a função de distribuição dos tempos de residência  $F(t)$  ou a função densidade de tempos de residência  $E(t)$  (DTR) e o seu tratamento com métodos numéricos (diferenciação, integração e convolução/desconvolução no tempo) e/ou métodos operacionais (filtração, convolução e desconvolução na frequência).

A função densidade de tempos de residência está relacionado com a trajectória das partículas de fluido através de tubos e seus acessórios (válvulas, tês, etc.), equipamentos (bombas, sensores, etc.), depósitos e reactores (tanques com agitação, reactores tubulares, leitos fixos, leitos fluidizados, etc.) e cuja presença se traduz em termos de dispersão e atraso. Algumas aplicações directas desta técnica incluem a

determinação do tempo médio de residência do fluido, a determinação do volume, confirmação da existência de anomalias no escoamento (curto-circuito, recirculação, zonas mortas, fugas), análise de modelos de fluxo - até à determinação da extensão de uma reacção química num reactor de geometria/fluxo complexos. Convém desde já esclarecer que as curvas  $E(t)$  permitem conhecer o padrão de escoamento, mas não a história de cada partícula de fluido entre a entrada e saída.

Neste capítulo descreve-se sumariamente uma metodologia de análise das condições de escoamento no reactor laboratorial de leito fluidizado a partir de ensaios estímulo-resposta. Para o efeito foram usados o sistema reaccional, o sistema de amostragem e o sistema de aquisição e controlo automático de dados. Paralelamente, e para o efeito, foi criado um pacote de programas de aquisição, de tratamento e análise das séries temporais obtidas pela técnica das misturas traçadoras.

Neste capítulo discute-se ainda a adequação de um modelo matemático de escoamento para o reactor de leito fluidizado, em relação ao modelo de escoamento determinado experimentalmente a partir de ensaios estímulo-resposta.

## 6.2 - Funções de transferência

Na natureza e em muitos processos desenvolvidos pela técnica reconhece-se facilmente que a inércia impõe limitações à resposta temporal dos sistemas face às mudanças ocorridas nas variáveis: uma chuvada intensa não se repercute imediatamente no maior caudal dos rios, ou na subida do nível freático dos aquíferos, ou na eliminação da murchidez de uma planta afectada pela seca.

Uma situação análoga decorre do facto de existir uma certa distância entre o ponto de amostragem e local de medida, bem como da presença pelo caminho de restrições e alargamentos que dão origem a atraso e dispersão. Para um processo estacionário, a importância do atraso e da dispersão através da linha de amostragem apresenta pouco interesse se for possível esperar até se atingir o estado estacionário (a menos que se queira otimizar o tempo de amostragem).

Contudo no estudo de fenómenos transientes, as alterações que acontecem durante a trajectória através do reactor necessitam de ser adequadamente conhecidas para que seja possível reconstituir a verdadeira resposta a partir de observações tardias afectadas de dispersão, que se observam em sistemas de análise cujo elemento sensor está localizado à distância do local a amostrar. Este processo designa-se reconstituição ou desconvolução.

O problema formulado é equivalente ao estabelecimento da função densidade de tempos de residência em análise  $E(t)$  (ou o modelo de resposta temporal do sistema, ou as características de resposta dinâmica, ou ainda a função de transferência do sistema). Este modelo de resposta temporal é estabelecido a partir dos modelos matemáticos que descrevem o fenómeno, e depois ajustado ao sistema real a modelizar a partir da curva  $E(t)$  estabelecida experimentalmente a partir de ensaios estímulo/resposta.

### 6.2.1 - Convolução

Usando a linguagem de controlo, a forma como as variáveis de saída dos sistemas respondem a alterações das variáveis de entrada são uma característica desses sistemas, e, desde que estes sejam lineares, a sua relação pode ser expressa pelo integral de convolução (Levenspiel,1972)

$$O(t) = \int_0^t E(t_0) I(t - t_0) dt_0 = \int_0^t E(t - t_0) I(t_0) dt_0 \quad (\text{Eq. 6.1})$$

em que  $E(t_0)$  é a função de resposta dinâmica do sistema (função de densidade de tempos de residência),  $I(t-t_0)$  é o valor da variável de entrada no momento  $t-t_0$ , e  $O(t)$  é a resposta observada. De uma forma abreviada, diz-se que  $O$  é a convolução de  $E$  com  $I$ , escrevendo-se abreviadamente

$$O(t) = I(t) * E(t) = E(t) * I(t) \quad (\text{Eq. 6.2})$$

Um sistema linear pode ser também caracterizado por uma função de transferência  $E(s)$ , definida como a transformada de Laplace de  $E(t_0)$

$$E(s) = L [E(t_0)] = \int_0^{\infty} E(t_0) \exp (-s t_0) dt_0 \quad (\text{Eq. 6.3})$$

com  $s=a+jb$ , sendo  $a, b$  constantes e  $j$  o operador imaginário.

Se um sistema linear for fisicamente realizável e estável, então as características dinâmicas do sistema podem ser descritas por uma função de resposta em frequência  $E(f)$ , que é definida como a transformada de Fourier de  $E(t_0)$  dada por

$$E = E(f) = F [E(t_0)] = \int_0^{\infty} E(t_0) \exp (-2\pi j f t_0) dt_0 \quad (\text{Eq. 6.4})$$

sendo a função de resposta em frequência um caso da função de transferência, com  $a=0$  e  $b=2\pi f$ ; nestes casos a função de resposta em frequência  $E(f)$  pode substituir a função de transferência  $E(s)$  sem perda de informação útil (Bendat, 1971).

Se aplicarmos as propriedades das transformadas de Fourier a ambos os membros da Eq.6.1, resulta que o integral de convolução definido no domínio do tempo pode ser calculado a partir de uma simples operação algébrica no domínio da frequência (multiplicação) envolvendo as transformadas do estímulo  $I(f)$  e da função de distribuição  $E(f)$ , ou seja

$$O = I E = E I \quad (\text{Eq. 6.5})$$

É importante notar que a função de resposta em frequência  $E(f)$  de um sistema linear é apenas função da frequência e não depende do tempo nem da natureza do estímulo. Se o sistema for não linear  $E(f)$  depende da natureza do estímulo, e se os parâmetros do sistema não forem constantes  $E(f)$  também será função do tempo (Bendat, 1971).

Os sistemas lineares são descritos por equações diferenciais lineares. Os sistemas lineares obedecem ao princípio da sobreposição, isto é, para um dado sistema se se conhecer a resposta individual para cada uma de várias entradas diferentes a actuar separadamente, a resposta total para um qualquer conjunto de entradas a actuar em simultâneo sobre o sistema, é dada pela soma algébrica das respostas individuais.

As propriedades do integral de convolução aplicado a um sistema caracterizado por uma entrada e uma saída bem definidas, pode ser estendido a qualquer número de subsistemas em série (em ciclo aberto, como se diz em linguagem de controlo), cada qual caracterizado por uma função de transferência a estabelecer analiticamente se for conhecida a equação diferencial linear que descreve o processo (ou aproximação linear para sistemas não lineares) ou experimentalmente a partir de ensaios estímulo/resposta desses subsistemas.

A título de exemplo, considere-se um sistema composto por um conjunto de três subsistemas distintos, ligados em série, cada qual com a sua função de resposta dinâmica ( $G_1(t)$ ,  $R_1(t)$  e  $G_2(t)$ ), sujeito a um estímulo dado por  $I(t)$ ; a resposta do sistema como um todo,  $O(t)$ , é dada por

$$O(t) = G_1(t) * R_1(t) * G_2(t) * I(t) = E(t) * I(t) \quad (\text{Eq. 6.6})$$

e no domínio da frequência

$$O = G_1 R_1 G_2 I = E I \quad (\text{Eq. 6.7})$$

A discussão anterior é generalizável a um qualquer conjunto de subsistemas (blocos) que pode ser analisado com a mesma metodologia desde que cada um desses blocos por si seja linear, qualquer que seja

a malha de interligações que une esses blocos no sistema global (Coulson and Richardson, 1982, Seborg, 1989).

A realização das operações matemáticas envolvidas neste processo é grandemente simplificado se os cálculos puderem ser realizados no domínio  $s$  da transformada de Laplace, ou no domínio da frequência  $2\pi f$  da transformada de Fourier. O interesse prático destas técnicas de transformação é grande pois para além dos tradicionais processos que fazem uso da definição ou de tabelas, podem ser actualmente conduzidos por via computacional. Actualmente existem pacotes de software dedicados ao tratamento na forma analítica de grande número de funções temporais (MATHEMATICA ou MATHLAB) com grande número de operações possíveis sobre séries temporais.

O uso dos métodos operacionais nas suas variantes discretas, tirando partido da capacidade de cálculo dos computadores, permite realizar as operações referidas a partir de séries temporais determinadas a partir de modelos físicos representativos de cada bloco, ou de modelos empíricos do tipo "black-box", ou simplesmente do ensaio estímulo/resposta desse bloco. A transformação mais adequada (Kuc, 1988) é uma variante da transformada de Fourier discreta (DFT), que permite a utilização do eficiente algoritmo computacional de transformação directa e inversa conhecida como FFT (Fast Fourier Transform), e implementado sob várias fórmulas, em que uma das mais conhecidas é a de Cooley-Tukey (Bendat and Piersol, 1971), disponível na forma de rotina em FORTRAN em Otnes and Enochson (1978).

Por outro lado, é também possível solucionar numericamente o integral de convolução domínio do tempo da Eq.6.1, aproximando-o pelo somatório

$$O_i = \sum_{j=1}^N I_{i+1-j} E_j \Delta t \quad , i=1,2,\dots,M+N-1 \quad \text{(Eq. 6.8)}$$

em que  $N$  é o número de dados disponíveis a intervalos regulares de tempo  $\Delta t$  para a função densidade  $E(t)$ , e  $M$  é o numero de dados da função de entrada  $I(t)$ .

### 6.2.2 - Desconvolução

A desconvolução é a operação inversa da convolução e permite aceder à função de resposta dinâmica de um dado bloco a partir de ensaios estímulo/resposta na presença e na ausência desse bloco, pelo que é uma operação de grande importância em análise de sistemas.

Uma das aplicações com interesse óbvio para o estudo dos modelos de mistura em reactores de geometria complexa, é o da determinação do modelo de resposta dinâmica de um bloco individual integrado num sistema complexo, e que não pode ser ensaiado individualmente. Um exemplo deste tipo de problema é o que resulta da necessidade de conhecer qual o modelo de mistura escoamento num reactor ( $R_1$ ), em que a resposta temporal é largamente afectada pelo sistema de amostragem ( $G_2$ ) e pelo sistema de preparação da amostra ( $G_1$ ); a articulação destes blocos pode observar-se na Figura 6.1.

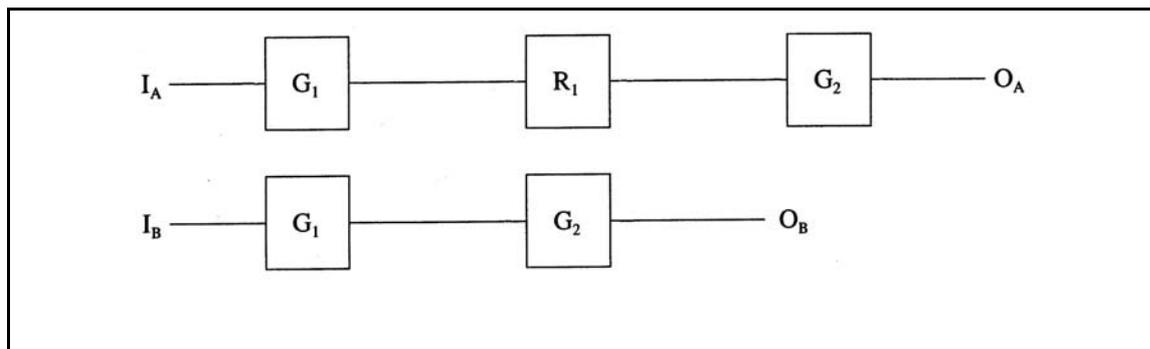


Figura 6.1 – Diagrama de blocos ilustrando a articulação de sistemas que envolvem a desconvolução do bloco  $R_1$

Assim o modelo de resposta dinâmica do bloco  $R_1$  pode ser determinado a partir do ensaio estímulo/resposta de cada um dos sistemas A e B da Figura 6.1 que diferem entre si pela presença de  $R_1$  no sistema A e ausência no sistema B. O ensaio de cada sistema dá origem às séries temporais correspondentes  $O_A(t)$  e  $O_B(t)$  para os estímulos  $I_A(t)$  e  $I_B(t)$  respectivamente. No domínio da frequência, estas respostas estão relacionadas algebricamente por

$$O_A = G_1 R_1 G_2 I_A = E_A I_A \quad (\text{Eq. 6.9})$$

e

$$O_B = G_1 G_2 I_B = E_B I_B \quad (\text{Eq. 6.10})$$

em que  $E_A$  e  $E_B$  são as funções de transferência dos sistemas A e B, respectivamente, vistos como um todo, pelo que, como

$$G_1 G_2 = \frac{O_B}{I_B} = E_B \quad (\text{Eq. 6.11})$$

vem

$$O_A = \frac{R_1 I_A O_B}{I_B} \quad (\text{Eq. 6.12})$$

ou seja

$$R_1 = \frac{O_A I_B}{I_A O_B} \quad (\text{Eq. 6.13})$$

e se os ensaios forem conduzidos com o mesmo tipo de estímulo, então a curva de resposta dinâmica de  $R_1$  é calculada a partir da transformada inversa de

$$R_1 = \frac{O_A}{O_B} \quad (\text{Eq. 6.14})$$

que por sua vez é idêntica à curva de resposta de  $R_1$  ao impulso, ou seja à curva  $E(t)$  do reactor.

Tal como para a convolução, também é possível solucionar numericamente o problema de desconvolução no domínio do tempo. De facto é fácil verificar que se pretende encontrar a série temporal correspondente à função de densidade de tempos de residência  $E(t)$  de um sistema de  $N$  equações lineares, conhecidos  $I(t)$  e  $O(t)$ , normalmente com maior número de linhas que colunas, mas bastando apenas  $N$  linhas para possibilitar a obtenção da solução. Em particular, se forem as primeiras  $N$  linhas, fica a dispor-se de uma matriz triangular inferior

$$O_i = \sum_{j=1}^N I_{i+1,j} E_j \Delta t \quad , i=1,2, \dots ,N \quad (\text{Eq. 6.15})$$

em que  $N$  é o número de incógnitas  $E_j$  da função de distribuição, definida a intervalos regulares do tempo. De um modo geral poder-se-á usar outro qualquer conjunto de  $N$  equações, cuja solução pode ser conseguida pelos métodos directos ou mais apropriadamente por métodos iterativos (do tipo Gauss-Seidel) em especial se  $N$  for grande.

Infelizmente a operação de desconvolução (quer pela via operacional quer pela via algébrica) é muito sensível ao ruído presente nos sinais e amplifica-os de tal modo que a série temporal desconvoluída pode ficar irreconhecível. Para obviar a este problema, poder-se-á tentar não os sinais amostrados, mas antes sinais sintetizados a partir de funções de regressão dos dados experimentais definidas a partir de modelos físicos ou "black-box", já que, em alguns casos, nem as operações de filtragem do ruído ajudam a resolver o problema. Outra técnica que pode ajudar a determinar o padrão da resposta é a análise de sensibilidade em relação aos dados disponíveis.

### 6.2.3 - Filtragem

Normalmente, os sinais amostrados apresentam-se corrompidos por ruído mais ou menos pronunciado e que depende da potência do sinal em relação ao valor máximo que o sistema de análise pode medir, do processamento do sinal no interior dos aparelhos de análise, das vias de transporte do sinal, da frequência de amostragem e do processamento numérico a que ele está sujeito (em particular a diferenciação numérica). O ruído associado aos sinais analógicos tem origem no próprio instrumento de medida, no equipamento eléctrico de amostragem e condicionamento de sinal ou no próprio processo. O ruído gerado electricamente pode ser minimizado envolvendo as cablagens por uma malha metálica e ligando-a à terra.

Os efeitos do ruído podem ser reduzidos por adequados processos de condicionamento e filtragem do sinal (em linguagem de controlo, um filtro é sinónimo de uma função de transferência já que transforma sinais de entrada em sinais de saída). Os filtros podem ser analógicos ou digitais. Recorda-se que o primeiro tipo já foi referido durante a descrição do "hardware" e compreendem os filtros RC passivos que actuam em tempo real. Os filtros digitais têm a vantagem de poderem ser programados e modificados de acordo com o processo, mas porque exigem tempo de cálculo, podem limitar a velocidade de aquisição de dados; estes filtros podem ainda ser usados à *posteriori* do momento de aquisição desde os dados hajam sido armazenados.

Para os sinais em estudo, o ruído em causa é de alta frequência, pelo que o filtro a usar deve ser passa-baixo, sintetizado para operar com frequência de corte especificada, de forma recursiva ou não e com um número de polos especificado. O sinal filtrado,  $O$ , é calculado no domínio da frequência a partir de

$$O = I F \quad (\text{Eq. 6.16})$$

em que  $F$  é a função de ganho ou de transferência do filtro. A síntese de filtros é objecto de estudo em Kuc (1988); em Otnes and Enochson (1978) pode encontrar-se um filtro recursivo de Butterworth já codificado em FORTRAN e que se usou extensivamente neste trabalho.

A filtragem de um sinal pode ser efectuada pela operação de convolução no tempo escolhendo para o efeito funções de distribuição adequadas, sendo a mais vulgar um bloco de impulsos de largura conveniente e altura tal que possua área unitária, também chamada de média móvel (Seborg *et al.*, 1989), e que é destinado a eliminar as altas frequências do sinal.

## 6.3 - Densidade de tempos de residência em reactores

Os reactores reais apresentam padrões de escoamento bastante diverso, mas que, para efeitos de análise, se podem situar entre os dois tipos de reactores ideais: o reactor CSTR e o reactor PFR. O primeiro é responsável por dispersão e o segundo por atraso.

Um reactor CSTR ideal (Continuous Stirred Tank Reactor) é um reactor contínuo perfeitamente misturado, em que o fluido que entra é imediatamente disperso ou misturado com todo o conteúdo do reactor; o fluxo de saída tem a composição do conteúdo do reactor em qualquer instante, e as partículas ou moléculas que o compõem possuem um amplo conjunto de idades, obedecendo a uma distribuição característica.

Um reactor PFR ideal (**Plug Flow Reactor**) é um reactor contínuo em que o escoamento é do tipo pistão, isto é, as partículas que compõem o fluxo de entrada nunca contactam com partículas mais novas ou mais antigas presentes no reactor; isto significa que as partículas à saída possuem todas a mesma idade, ou que permaneceram o mesmo tempo no interior do reactor.

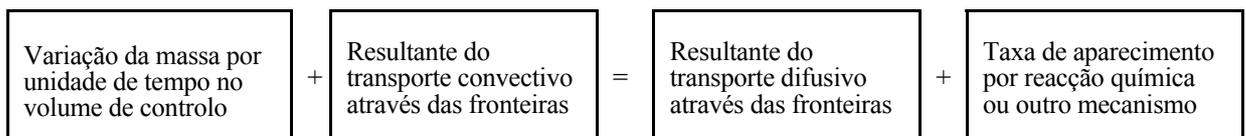
Os reactores reais só raramente se comportam de acordo com algum destes modelos ideais. A existência de desvios ao comportamento ideal de reactores tem a sua razão de ser em curto-circuitos, em recirculação ou na existência de regiões de estagnação no vaso; no entanto, um grande número de reactores pode ser aproximado a uma associação de reactores ideais com um erro negligenciável. Convém esclarecer que o significado aqui utilizado para um reactor é mais vasto do que o normal, pois para além de reactores químicos propriamente ditos, envolve "vasos" onde não acontece qualquer reacção química mas apenas escoamento de fluido como é o caso de tubos, válvulas, bombas, etc.

Um conceito muito poderoso para o estudo dos desvios ao comportamento ideal é o da distribuição de tempos de residência, em que a partícula de fluido é considerada logo que entra no reactor e a probabilidade dela sair do reactor depois dum certo tempo é expressa em termos de uma função de densidade de tempos de residência  $E(t)$ , que pode ser obtida pela técnica de estímulo-resposta do reactor real.

Na análise da performance de um reactor é essencial distinguir entre os processos físicos e os processos químicos. Os processos condicionantes do escoamento são exclusivamente físicos e lineares desde que não aconteçam alterações das propriedades do fluido. Se existirem processos de transformação química e estes forem lineares (obedecerem a uma cinética de primeira ordem), as curvas  $E(t)$  são directamente aplicáveis na previsão da extensão da conversão (Levenspiel, 1972). Um sistema envolvendo processos químicos que não sejam de primeira ordem são não lineares e necessitam de ser tratados com cuidado. Devido à dificuldade da solução desta equação há naturalmente interesse em aproximar por um sistema linear. Há dois tipos de sistemas lineares: (a) os que envolvem um única variável independente (tempo) e são descritos por um conjunto de equações diferenciais ordinárias de coeficientes constantes e (b) os sistema envolvendo mais de uma variável independente (tempo e posição) e que são descritos por equações diferenciais às derivadas parciais. Na maioria das situações apenas é possível formular um modelo que tenha em conta o processo global de mistura, se forem desconhecidas as características de escoamento num certo local. Nestas circunstâncias apenas se pode formular o modelo de comportamento independente da posição, contendo apenas uma variável independente (tempo).

Infelizmente, só com o conhecimento da função  $E(t)$  do reactor real não é possível conhecer o comportamento hidrodinâmico desse reactor; quanto muito, é possível verificar se um determinado modelo de comportamento hidrodinâmico dá origem a respostas concordantes. Isto significa muito claramente que exclusivamente a partir de curvas  $E(t)$  não é possível conhecer o grau de conversão *à priori* que um determinado reactor permite, a menos que saibamos tratar-se de uma reacção de primeira ordem.

A metodologia usada para estabelecer as curvas de distribuição de tempos de residência assenta nas equações de balanço mássico aplicadas entre a entrada e a saída dos reactores, e no estabelecimento das condições iniciais e de fronteira apropriadas. A equação geral de conservação da massa para um componente A (traçador ou reactivo) numa mistura, através de um elemento infinitesimal de volume, traduz a ideia de que



e que em notação compacta tem a seguinte forma

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot C_A u = \nabla \cdot D_e \nabla C_A + r_A \tag{Eq. 6.17}$$

Esta expressão é simplificável de acordo com o modelo físico do reactor e com as interações a que a substância está sujeita. Para o caso de reactores químicos, com dimensões bem definidas e um sentido de escoamento, a equação anterior dá origem à equação unidimensional

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial C_A u}{\partial z} = D_e \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} + r_A \quad (\text{Eq. 6.18})$$

que, para reactores em que a componente de transporte devido gradientes de concentração (transporte difusivo) é nula, a equação simplifica para

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial uC}{\partial z} = r_A \quad (\text{Eq. 6.19})$$

traduzindo o balanço mássico de uma substância reactiva A através de um elemento infinitesimal de comprimento em estado transiente, em que se fez  $C=C_A(z,t)$  por simplicidade de notação.

Com base na equação que traduz o balanço mássico através de um elemento de volume, e integrando para todo o reactor para uma condição fronteira especificada, é possível prever a distribuição de tempos de residência das partículas à saída desse reactor.

## 6.4 - Técnicas estímulo-resposta

As técnicas estímulo-resposta aplicadas a reactores, consistem fundamentalmente em introduzir num certo instante uma perturbação (estímulo) numa das variáveis de entrada do reactor, e seguir a evolução no tempo do comportamento da variável perturbada à saída do mesmo reactor (resposta). Este assunto é um tema de grande interesse para o estudo de sistemas de controlo em engenharia química e em engenharia electrotécnica.

Os tipos de perturbação utilizada nas técnicas estímulo-resposta em reactores químicos diferem entre si quanto à natureza e quanto à forma. Em relação à natureza, a perturbação pode ser realizada introduzindo na alimentação do vaso uma substância peculiar (traçador ou "tracer"), ou causa física (calor). Em relação à forma, a perturbação pode revestir a forma de um impulso, um degrau, um pulso, uma sinusóide, uma rampa, etc. Em condições ideais, a perturbação não modifica as condições de escoamento e reacção (é inerte, não reactivo, não adsorvido, etc), e identifica-se com todas as trajectórias do fluido através do reactor. Sob o ponto de vista teórico e prático os estímulos usados mais frequentemente em trabalhos de engenharia química são os estímulos impulso e degrau (ascendente ou descendente), na análise das condições de escoamento em reactores.

### 6.4.1 - Estímulo impulso e curva de resposta E(t)

O estímulo impulso, traduzido matematicamente pela função Dirac, (que é uma definição de função densidade), apresenta uma ordenada infinita e largura zero,

$$\delta(t-t_0) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \begin{cases} 0, & t < t_0 \\ \frac{1}{\Delta} & t_0 - \frac{\Delta}{2} < t < t_0 + \frac{\Delta}{2} \\ 0, & t > t_0 \end{cases} \quad (\text{Eq. 6.20})$$

e compreendendo uma área unitária

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t - t_0) dt = 1 \quad (\text{Eq. 6.21})$$

A realização prática de um impulso é conseguida introduzindo N moles de traçador na alimentação do reactor, com um caudal volumétrico  $v$ , no instante  $t=t_0$ , ou seja

$$C_0(t) = \frac{N}{v} \delta(t-t_0) \quad (\text{Eq. 6.22})$$

A resposta do reactor é a função  $C(t)$  que se caracteriza por

$$\int_0^{+\infty} C_0(t) dt = \int_0^{+\infty} C(t) dt = \frac{N}{v} \quad (\text{Eq. 6.23})$$

que traduz a equação de conservação da massa do traçador.

O estímulo impulso possui algumas características que fazem dele o estímulo mais importante sob o ponto de vista teórico:

- a partir da resposta ao estímulo impulso  $C(t)$ , é possível obter directamente a função densidade de tempos de residência das partículas dentro do reactor, aqui designada por  $E(t)$ , isto é

$$E(t) = \frac{v}{N} C(t) \quad (\text{Eq. 6.24})$$

- a utilização deste estímulo facilita muito a aplicação dos métodos operacionais (transformadas de Laplace ou Fourier) para determinação da função de transferência do sistema; por exemplo, a transformada de Laplace ou de Fourier do Dirac quando  $t_0=0$  é 1;

- com um único impulso é possível suscitar todas as frequências em simultâneo do sistema e portanto aceder a todo o seu espectro;

- uma propriedade característica do Dirac é a filtrabilidade e que serve para converter uma função contínua numa função discreta

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \delta(t - t_0) dt = f(t_0) \quad (\text{Eq. 6.25})$$

Uma desvantagem importante do estímulo impulso é que ele é muito difícil de gerar na prática; uma aproximação corrente é o pulso que tem uma largura pequena mas finita.

#### 6.4.2 - Estímulo degrau e curva de resposta $F(t)$

O estímulo degrau traduz-se matematicamente pela função de Heaviside

$$H(t-t_0) = \begin{cases} 0, & t \leq t_0 \\ 1, & t > t_0 \end{cases} \quad (\text{Eq. 6.26})$$

O estímulo degrau aplicado a um reactor, inicialmente sem traçador presente, traduz-se na variação brusca da concentração de traçador na alimentação de 0 para  $C_0$  a partir do instante  $t=t_0$ , dada por

$$C_0(t) = C_0 H(t - t_0) \quad (\text{Eq. 6.27})$$

Este estímulo possui características que fazem dele o estímulo preferido sob o ponto de vista prático:

- é simples de gerar e controlar;
- permite verificar de imediato se o balanço mássico está fechado, e é portanto muito útil na análise da estancuidade dos sistemas;
- a resposta normalizada ao estímulo degrau designa-se  $F(t)$  e calcula-se a partir curva de resposta  $C(t)$

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad (\text{Eq. 6.28})$$

- o cálculo da resposta normalizada ao estímulo impulso pode calcular-se diferenciando  $F(t)$ , isto é

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (\text{Eq. 6.29})$$

A aplicação do estímulo degrau necessita de alguns cuidados:

- o ensaio deve ser mantido tempo suficiente até atingir o estado estacionário;
- a diferenciação numérica da curva  $F(t)$  amplia o ruído e os erros experimentais, pelo que esta operação deve ser acompanhada de procedimentos de filtragem ou suavização prévios e/ou posteriores.

#### 6.4.3 - Características estatísticas das curvas de resposta

A função  $E(t)$  representa a distribuição de tempos de residência da população de moléculas no efluente de saída do reactor. A função  $E(t)$  é definida de tal modo que  $E(t)dt$  representa a fracção do efluente com tempos de residência no intervalo  $(t, t+dt)$ , obedecendo à condição de normalização

$$\int_0^{+\infty} E(t) dt = 1 \quad (\text{Eq. 6.30})$$

Estatisticamente, a curva  $E(t)$  tem o significado duma função densidade de probabilidade; assim  $E(t)$  é uma função densidade de tempos de residência das partículas à saída de um reactor real e pode ser determinado a partir da curva resposta a um impulso.

Por outro lado a curva  $F(t)$  tem o significado duma distribuição cumulativa inferior

$$F(t) = \int_0^t E(t_0) dt_0 \quad (\text{Eq. 6.31})$$

e representa a fracção de partículas que saem do reactor com idades inferiores a  $t$ .

A curva  $E(t)$  é útil na determinação de algumas características estatísticas (também denominadas de momentos) algumas com relevante significado físico. O momento zero, é comum chamar-se área unitária, traduz-se pela Eq.6.30, permitindo verificar se o ensaio foi consistente (balanço mássico fechado ou não); se existirem contaminações ou fugas, o momento zero é diferente de 1.

O primeiro momento com respeito à origem chama-se média, significando o tempo médio de residência

$$\int_0^{+\infty} t E(t) dt = \bar{t} \quad (\text{Eq. 6.32})$$

e permite calcular o volume do reactor ou vaso, se for conhecido o caudal.

O segundo momento define-se em relação à média, denomina-se variância e traduz a dispersão dos tempos de residência em torno da média

$$\int_0^{+\infty} (t - \bar{t})^2 E(t) dt = s^2 \quad (\text{Eq. 6.33})$$

O terceiro momento, também definido em relação à média, denomina-se assimetria

$$\int_0^{+\infty} (t - \bar{t})^3 E(t) dt = s^3 \quad (\text{Eq. 6.34})$$

## 6.5 - Modelos teóricos da função densidade de tempos de residência E(t)

A trajectória e velocidade das partículas dentro de um reactor não são acessíveis através da medida da distribuição de tempos de residência das partículas de fluido à saída do reactor; por outras palavras, a distribuição de tempos de residência não é suficiente para explicar os processos físicos de mistura envolvidos num leito, mas somente consegue representar o tempo que o elemento fica no leito e não a sua "história" de mistura ou escoamento. Assim é possível que sistemas com diferentes modelos de mistura possam apresentar a mesma distribuição de tempos de residência.

A curva E(t) de um reactor ideal pode determinar-se a partir da equação de balanço mássico integrada para todo o reactor. Adicionalmente as técnicas de estímulo-resposta permitem determinar experimentalmente curvas E(t) de reactores, pelo que é possível comparar com as curvas E(t) previstas de acordo com um determinado modelo, e decidir pela negativa sobre se o modelo do reactor é adequado; pelas razões atrás apontadas a decisão pela positiva deve apresentar algumas salvaguardas.

A determinação da curva E(t) para um reactor ideal é exemplificada nas secções seguintes. O método aqui apresentado parte da equação de balanço mássico (ver Eqs.6.17 a 6.19) aplicada a uma substância traçadora ( $r_A=0$ ), admitindo-se que esta se comporta como qualquer partícula de fluido, isto é seguindo as suas linhas de corrente através do reactor. Nestas condições, os modelos de mistura mais simples são escoamento pistão (PFR) e mistura perfeita (CSTR). No caso dos modelos de leito fluidizado, admite-se tradicionalmente que envolvem mais de uma fase, pelo que para cada uma delas deve ser escrita a respectiva equação diferencial de balanço mássico. Correntemente as equações são objecto de transformação para o domínio  $s$  de Laplace e integradas para condições fronteira dependentes do tipo de estímulo; o mais corrente é o degrau. Determina-se a função de transferência fazendo o quociente entre a resposta e o estímulo (normalmente degrau ou impulso) e opera-se a transformação inversa de Laplace da função de transferência para obter a função E(t) que descreve a densidade de tempos de residência.

### 6.5.1 - Modelo de mistura ideal de um reactor pistão

No escoamento pistão a composição não é uniforme em todo o reactor. A aplicação da transformada de Laplace uma substância traçadora dada pela Eq.6.19 dá

$$u \frac{dC(s)}{dz} + sC(s) - C(z,0) = 0 \quad (\text{Eq. 6.35})$$

com condição inicial em  $t=0$  e em qualquer ponto do reactor  $C(z,0)=0$ . A integração desta equação pode ser efectuada de acordo com um determinado estímulo; no caso do degrau crescente de 0 para  $C_0$  vem  $C(0,t)=C_0$ , vem em  $z=H$

$$C(s) = \frac{C_0}{s} \exp(-s\tau) \quad (\text{Eq. 6.36})$$

com  $\tau=H/u$ . Aplicando a transformada inversa de Laplace vem imediatamente F(t), a curva de resposta normalizada do reactor pistão ao degrau, dada por

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} = H(t - \tau) \quad (\text{Eq. 6.37})$$

em que  $H(t-\tau)$  é a já conhecida função de Heaviside.

A curva de resposta impulsional do reactor pistão pode determinar-se a partir das Eqs.6.37 e 6.29, usando a transformada de Laplace directa e depois a inversa. A curva de resposta normalizada é dada por

$$E(t) = \delta(t - \tau) \quad (\text{Eq. 6.38})$$

### 6.5.2 - Modelo de mistura ideal de um reactor completamente misturado

O modelo de resposta de um reactor de mistura perfeita para uma substância traçadora, ( $r_A=0$ ), pode deduzir-se a partir da Eq.6.19, verificando que se pode fazer  $dV=dx.dy.dz$ ,  $dA=dx.dy$  (área perpendicular ao escoamento) e  $v=uA$  (caudal volumétrico), para dar

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C v}{\partial V} = 0 \quad (\text{Eq. 6.39})$$

No modelo de mistura perfeita a composição é independente da posição e uniforme em todo o reactor, pelo que o transporte convectivo pode ser visto à escala de todo o reactor, isto é, entre a entrada e a saída, e não só apenas ao nível de um elemento infinitesimal de volume, pelo que pode escrever-se

$$\frac{dC}{dt} + \frac{v(C - C_0)}{V} = 0 \quad (\text{Eq. 6.40})$$

em que  $C_0$  é a concentração de traçador na alimentação à entrada. A integração desta equação, tendo como condição inicial a mudança brusca de concentração de traçador à entrada do reactor desde zero para  $C_0$  em  $t=0$ , é a curva de resposta ao estímulo degrau

$$C(t) = C_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (\text{Eq. 6.41})$$

vindo a curva de resposta normalizada, dada por

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{Eq. 6.42})$$

A resposta ao impulso de um reactor de mistura perfeita, pode conseguir-se tal como para o reactor pistão, usando a transformada de Laplace, ou simplesmente derivando a equação anterior, obtendo-se

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{Eq. 6.43})$$

### 6.5.3 - Outros modelos de escoamento em reactores

Entre os dois casos extremos de fluxo em reactores ideais (CSTR, PFR) são conhecidos uma parafernália de modelos de mistura intermédia, entre os quais: o modelo de bateria de reactores CSTR em série, o modelo de dispersão axial num reactor pistão, os modelos combinados e de circulação, os modelos puramente matemáticos e muitos outros.

O modelo de bateria pode ser usado para descrever uma bateria real de reactores, mas também pode ser aplicado a um único reactor com escoamento complexo considerando-o equivalente a uma bateria

de apropriado número de reactores CSTR em série. A base da comparação é usualmente o mesmo tempo de residência médio e a mesma variância do tempo de residência numa curva de distribuição Poisson. Uma vantagem deste modelo é que pode ser facilmente aplicado para reacções complexas por simples cálculo de reactor a reactor (Wen, 1975, Levenspiel, 1972).

O modelo de dispersão pode ser usado para descrever casos intermediários entre escoamento perfeitamente misturado e pistão. Em muitos casos os desvios a um escoamento pistão são suficientemente pequenos para que a distribuição de tempos de residência observados seja simétrica e aproximada a uma curva de distribuição normal. Isto sugere que a distribuição do tempo de residência deste reactor possa ser considerada uma aproximação do resultado dum fluxo pistão com sobreposição da dispersão longitudinal. Este último é tomado em conta por meio de uma difusividade efectiva, o coeficiente de dispersão ( $D_e$ ), que tem as mesmas dimensões da difusividade molecular. O coeficiente de dispersão usualmente é maior que a difusividade molecular porque também considera outros efeitos que causam o desvio do escoamento pistão como as diferenças de velocidade e turbilhões. Esta dispersão é descrita pela lei de Fick unidimensional na forma geométrica mais simples. Os detalhes deste modelo podem ser analisados nos livros de texto (Levenspiel, 1972).

Os modelos combinados consideram que um determinado padrão de escoamento pode ser sintetizado a partir de três elementos básicos: volume efectivo de mistura, curto-circuito e escoamento pistão. Wen (1975) apresenta alguns destes modelos e respectivas equações de velocidade de reacção de primeira ordem. Os modelos de circulação admitem que existe uma ou mais porções de fluido em recirculação permanente dentro do reactor; mais detalhes sobre estes modelos, teoricamente elegantes, podem ser observados em Wen (1975) e Kafarov (1976).

De um modo geral o escoamento num leito fixo com partículas de pequeno tamanho pode ser considerado como pistão; num tanque com grande agitação, o modelo de mistura perfeita é adequado; para fluxos com pequenos desvios ao escoamento pistão, os modelos de dispersão ou de bateria de reactores em série pode representar adequadamente o fluxo; em tanques com agitação, e no caso de nenhum dos modelos anteriores ser satisfatório, poder-se-á utilizar os modelos combinados ou de circulação (Wen, 1975).

Os modelos puramente matemáticos ("black-box") não sofrem restrições de ordem física, embora os seus parâmetros possam estar relacionados com grandezas físicas. Um exemplo deste tipo de modelos é dado pelo modelo de distribuição gama, que se caracteriza por conter três parâmetros relacionáveis com os parâmetros de uma associação em série de reactores CSTR (embora em número não necessariamente inteiro) e um reactor PFR.

A integração das equações atrás apresentadas através da transformada de Laplace são o processo mais elegante de introduzir as condições iniciais (estímulo degrau e impulso); contudo a inversão da transformada de Laplace através das suas propriedades, ou com recurso a tabelas ou a kernels computacionais pode apresentar dificuldades ou ser mesmo inviável. Em qualquer dos casos é sempre possível usar técnicas numéricas baseadas na FFT quer para transformação directa quer para transformação inversa. Outra alternativa, poderia ser ainda a integração numérica das equações de balanço mássico e a resposta ao estímulo degrau e finalmente a sua diferenciação para achar a resposta ao estímulo impulso.

#### 6.5.4 - Modelo de distribuição gama

O modelo de distribuição gama, apesar das desvantagens inerentes a ser um modelo puramente matemático, é útil por causa das suas bem conhecidas propriedades matemáticas e por ser fácil de identificar os seus parâmetros com os parâmetros de modelos físicos.

O modelo gama caracteriza-se por apresentar uma função densidade de ocorrência de tempos de residência dada por

$$E(t) = \left(\frac{p}{\tau - D}\right)^p - \frac{1}{\Gamma(p)}(t - D)^{p-1} \exp\left\{-p\left(\frac{t - D}{\tau - D}\right)\right\} \quad (\text{Eq. 6.44})$$

em que  $p$  é o parâmetro de dispersão ( $p \geq 1$ ),  $D$  é o atraso ( $0 \leq D \leq \tau$ ),  $\tau$  é o tempo médio de residência ( $\tau > D$ ), e a função gama  $\Gamma(p)$  é dada por

$$\Gamma(p) = \int_0^\infty x^{p-1} \exp(-x) dx \quad (\text{Eq. 6.45})$$

O cálculo dos parâmetros deste modelo ( $\tau$ ,  $D$ ,  $p$ ) é realizado por regressão não linear da curva experimental de resposta impulsional do sistema.

Usando a transformada de Laplace, este modelo pode ser deduzido facilmente a partir da Eq.6.39 aplicada a cada reactor de uma associação composta por um reactor PFR e uma bateria de  $n$  reactores CSTR, em série, com a diferença de que  $n$  é inteiro e o parâmetro  $p$  da distribuição gama é um valor real. A título de exemplo, considere-se o caso em que  $p=1$  e  $D=0$ ; nestas circunstâncias é fácil concluir estar na presença da resposta de um reactor CSTR ao impulso, ou seja a Eq.6.44 fica reduzida à conhecida Eq.6.43, qisto é à função densidade de tempos de residência de um reactor CSTR. Para valores de  $p$  superiores a 1, o máximo da curva  $E(t)$  desloca-se no sentido do tempo crescente, adquirindo uma forma cada vez mais simétrica; fisicamente isto significa que o fluxo padrão ou a extensão da mistura desvia-se gradualmente dum sistema de completa agitação para um sistema constituído por uma bateria de reactores CSTR.

O volume total do sistema poderá ser determinado se for conhecido o caudal volumétrico que o percorre, ou seja  $V=v\tau$ , e inferido o volume de cada um dos reactores, isto é, para a associação de reactores em série (PFR e bateria de CSTR), virá

$$V_{\text{PFR}} = v D \quad (\text{Eq. 6.46})$$

$$V_{\text{bat}} = v (\tau - D) \quad (\text{Eq. 6.47})$$

Apesar destas interpretações, recorde-se que este modelo é estritamente matemático.

### 6.5.5 - Modelo hidrodinâmico do leito fluidizado

Os leitos fluidizados são reactores heterogéneos constituídos por um leito de partículas sólidas em movimento permanente, dentro do qual se reconhece a coexistência de mais de uma "fase" para o gás no leito, entre as quais há transferência de massa: as bolhas (fase bolha), os espaços intersticiais das partículas que compõem o leito (fase densa ou emulsão), ou ainda as esteira das bolhas (ver capítulo anterior).

Os modelos hidrodinâmicos destes reactores apresentam diversos níveis de complexidade e, dependendo dos casos, admitem a modelização do reactor em uma única fase, em duas fases ou em três fases. A expressão que traduz o balanço mássico de uma substância traçadora numa das fases de um leito fluidizado e que mais se adequa pelo aspecto elementar e ligação directa ao formalismo apresentado pode encontrar-se em Grace (1986), e foi apresentado em maior detalhe no capítulo anterior.

$$\psi_i (1-\alpha_i) \frac{\partial C_{ki}}{\partial t} + \frac{v_i}{A} \frac{\partial C_{ki}}{\partial z} + \sum_{j \neq i} k_{ij} a_{ij} (C_{ki} - C_{kj}) = 0 \quad (\text{Eq. 6.48})$$

Vimos que estes modelos envolvem parâmetros que são objecto de especificação à partida (exemplos: natureza e diâmetro das partículas do leito, gás de arraste, temperatura e pressão de operação, caudal), outros que são derivados dos anteriores (exemplos: viscosidade, massa específica, porosidade, etc.) e outros ainda que são normalmente estabelecidos com base em submodelos (diâmetro de bolha, fracção do caudal que atravessa o leito na fase bolha, velocidade mínima de fluidização, coeficiente de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão, etc).

A exemplo do que foi efectuado nas secções anteriores, e partindo da Eq.6.48 aplicada a cada fase (bolha e emulsão) pode chegar-se a um conjunto de modelos de leito fluidizado, que diferem entre si nos considerandos ou pressupostos em relação ao modelo de mistura em cada fase.

Aplicada a um modelo de duas fases (bolha e emulsão), vem para a fase bolha ( $1=b$ ), com  $\psi_1=\varepsilon_b$  e  $\alpha_1=0$ ,

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_b}{\partial t} + \beta u \frac{\partial C_b}{\partial z} + k_{12} a (C_b - C_p) = 0 \quad (\text{Eq. 6.49})$$

e para a fase emulsão ( $2=p$ ), com  $\psi_2=1-\varepsilon_b$  e  $(1-\alpha_2)=\varepsilon_{mf}$ , vem

$$(1-\varepsilon_b) \varepsilon_{mf} \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1-\beta)u \frac{\partial C_p}{\partial z} + k_{12} a (C_p - C_b) = 0 \quad (\text{Eq. 6.50})$$

e a concentração à saída do leito vem dada por

$$C_H = (\beta C_b + (1-\beta)C_p)_H \quad (\text{Eq. 6.51})$$

Este sistema de equações diferenciais às derivadas parciais pode ser simplificado adoptando algumas hipóteses em relação ao modelo de escoamento em cada uma das fases, e já referidas no capítulo anterior, e que designaremos pelos respectivos proponentes: o modelo de Grace CSTR-PFR, os modelos de Davidson & Harrison CSTR-PFR e PFR-PFR.

Tendo em vista simplificar a notação nas próximas expressões, considerem-se as seguintes variáveis:

$$\kappa_1 = \frac{k_{12} a}{\varepsilon_b} \quad (\text{Eq. 6.52})$$

$$\kappa_2 = \frac{k_{12} a}{(1-\varepsilon_b) \varepsilon_{mf}} \quad (\text{Eq. 6.53})$$

$$\gamma_1 = \frac{\beta}{\varepsilon_b} \quad (\text{Eq. 6.54})$$

$$\gamma_2 = \frac{1-\beta}{(1-\varepsilon_b) \varepsilon_{mf}} \quad (\text{Eq. 6.55})$$

$$\theta_1 = \frac{\tau}{\gamma_1} \quad (\text{Eq. 6.56})$$

$$\theta_2 = \frac{\tau}{\gamma_2} \quad (\text{Eq. 6.57})$$

com

$$\tau = \frac{H}{u} \quad (\text{Eq. 6.58})$$

O modelo de Grace, que admite escoamento pistão na fase bolha, mistura perfeita e velocidade nula na fase emulsão ( $\beta=1$ ), vem dado para a fase bolha por

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} + \gamma_1 u \frac{\partial C_b}{\partial z} + \kappa_1 (C_b - C_p) = 0 \quad (\text{Eq. 6.59})$$

e para a emulsão

$$\frac{dC_p}{dt} + \kappa_2 (C_p - C_b) = 0 \quad (\text{Eq. 6.60})$$

com condições iniciais em  $t=0$  dadas por  $C_p=0$  e  $C_b(0,z)=0$ , e  $C_b(t,0)=C_0$  (degrau), dá origem no domínio da transformada de Laplace, respectivamente a

$$\gamma_1 u \frac{dC_b(s)}{dz} + C_b(s)(s + \kappa_1) - \kappa_1 C_p(s) = 0 \quad (\text{Eq. 6.61})$$

e

$$C_p(s)(s + \kappa_2) - \kappa_2 C_b(s) = 0 \quad (\text{Eq. 6.62})$$

o que após integração entre  $z=0$  e  $z=H$ , dá origem à função de transferência da fase bolha

$$C_b(s) = \frac{C_0}{s} \exp\left(-\frac{s(s + \kappa_2 + \kappa_1)}{s + \kappa_2} \theta_1\right) \quad (\text{Eq. 6.63})$$

A resposta normalizada ao impulso determina-se tendo em conta a Eqs.6.28 e 6.29

$$E_b(s) = \exp(-\theta_1(s + \kappa_1)) \exp\left(\theta_1 \frac{\kappa_2 \kappa_1}{s + \kappa_2}\right) = \exp\left(-\theta_1 \frac{s(s + \kappa_1 + \kappa_2)}{s + \kappa_2}\right) \quad (\text{Eq. 6.64})$$

e atendendo à transformada da Eq.6.51 e ainda as Eqs.6.28 e 6.29, verifica-se que  $E(s)=E_b(s)$ . O cálculo da transformada inversa de Laplace da Eq.6.64 (pacote MATHEMATICA) deu finalmente a curva de densidade de tempos de residência (idêntica à resposta impulsional) do modelo de Grace

$$E(t) = \left\{ \sqrt{\frac{\Theta_1}{t - \theta_1}} J_1\left(2\sqrt{\Theta_1(t - \theta_1)}\right) + \delta(t - \theta_1) \right\} \exp(-\kappa_1 \theta_1 - \kappa_2(t - \theta_1)) \quad (\text{Eq. 6.65})$$

em que  $J_1$  é a função de Bessel de 1ª espécie e ordem 1 e

$$\Theta_1 = \kappa_1 \kappa_2 \theta_1 \quad (\text{Eq. 6.66})$$

O modelo de leito fluidizado de duas fases de Davidson and Harrson (PFR na fase bolha e CSTR na fase emulsão), é idêntico ao modelo anterior para fase bolha (ver Eq.6.59); na fase emulsão a Eq.6.50 é dada por

$$\frac{dC_p}{dt} + \frac{1}{\theta_2} (C_p - C_0) + \kappa_2 (C_p - C_b) = 0 \quad (\text{Eq. 6.67})$$

com condições iniciais idênticas ao caso anterior (degrau), dá origem, no domínio da transformada de Laplace e após integração e normalização, à função de transferência para a fase bolha

$$E_b(s) = \frac{\kappa_1}{b} + \left(1 - \frac{\kappa_1}{b}\right) \exp\left(-\frac{b}{s + \frac{1}{\theta_2} + \kappa_2} \theta_1\right) \quad (\text{Eq. 6.68})$$

com

$$b = \frac{\kappa_1}{\theta_2} + s \left( s + \frac{1}{\theta_2} + \kappa_2 + \kappa_1 \right) \quad (\text{Eq. 6.69})$$

e para a fase emulsão

$$E_p(s) = \frac{\frac{1}{\theta_2} + \kappa_2 E_b(s)}{s + \frac{1}{\theta_2} + \kappa_2} \quad (\text{Eq. 6.70})$$

Atendendo à Eq.6.51, a função de transferência do leito é dada finalmente por

$$E(s) = \beta E_b(s) + (1 - \beta) E_p(s) \quad (\text{Eq. 6.71})$$

O modelo de leito fluidizado de duas fases de Davidson and Harrison (PFR na fase bolha e PFR na fase emulsão), parte de um sistema de duas equações diferenciais às derivadas parciais; a aplicação de transformadas de Laplace dá origem a um sistema de duas equações diferenciais ordinárias no domínio  $s$ , dadas pela Eq.6.61 para a fase bolha e por

$$\gamma_2 u \frac{dC_p(s)}{dz} + C_p(s)(s + \kappa_2) - \kappa_2 C_b(s) = 0 \quad (\text{Eq. 6.72})$$

para a fase emulsão, com  $C_p(0,z)=C_b(0,z)=0$  e um estímulo degrau dado por  $C_p(t,0)=C_b(t,0)=C_0$ . De acordo com os procedimentos atrás apontados conclui-se que a função de transferência deste reactor é dada por

$$E_b(s) = \frac{1}{m_2 - m_1} \left\{ (a_1 - b_1 + m_2) \exp(m_1 \tau) - (a_1 - b_1 + m_1) \exp(m_2 \tau) \right\} \quad (\text{Eq. 6.73})$$

e

$$E_p(s) = \frac{1}{m_2 - m_1} \left\{ \left( \frac{m_1 + a_1}{b_1} \right) (a_1 - b_1 + m_2) \exp(m_1 \tau) - \left( \frac{m_2 + a_1}{b_1} \right) (a_1 - b_1 + m_1) \exp(m_2 \tau) \right\} \quad (\text{Eq. 6.74})$$

em que  $m_1$  e  $m_2$  são as raízes da equação

$$m^2 + (a_1 + a_2)m + a_1 a_2 - b_1 b_2 = 0 \quad (\text{Eq. 6.75})$$

em que  $a_1 = (s + \kappa_1)/\gamma_1$ ,  $a_2 = (s + \kappa_2)/\gamma_2$ ,  $b_1 = \kappa_1/\gamma_1$  e  $b_2 = \kappa_2/\gamma_2$ .

A função de transferência deste modelo  $E(s)$  é dada igualmente pela Eq.6.71, com  $E_b(s)$  e  $E_p(s)$  dados pelas Eqs.6.73 e 6.74.

Tal como no caso da função de transferência do modelo anterior, a forma desta função não sugere facilidades no que respeita à determinação de uma forma analítica para a função transformada inversa,  $E(t)$ . Apesar disto, a função  $E(t)$  pode ser determinada sob a forma de uma série temporal por via numérica através de  $E(s)$  fazendo uso da FFT.

## 6.6 - Procedimento experimental

Nas secções anteriores foram referidas as capacidades dos métodos estímulo/resposta e de análise necessários ao efeito, e ainda formulado vários modelos matemáticos destinados a confrontar os valores experimentais. Nesta secção são referidas as condições experimentais usadas na aplicação das técnicas estímulo-resposta, tirando partido do sistema automático de amostragem e aquisição de dados; para este efeito foi criado um programa dedicado ao controlo automático e aquisição de dados (ESTIMU), e um pacote de programas de análise das séries temporais (ANSETE).

A anteceder os ensaios propriamente ditos, foi necessário ensaiar os diversos subsistemas tendo em vista a determinação das condições de operação e amostragem, o despiste de anomalias de estanquicidade dos equipamentos e as características de resposta dos vários analisadores (tempos de resposta, caudais de amostra, e idiossincrasias várias).

O estímulo utilizado foi o degrau; a sua realização consistia na substituição de uma corrente gasosa por outra corrente gasosa provida de gás traçador; na prática fez-se uso de uma fonte de argon e de misturas de calibração (mistura de argon e gás traçador).

Para os vários efeitos foram fixados os seguintes objectivos:

- estabelecer as condições normais de operação do sistema de amostragem, do sistema reaccional e do sistema de aquisição de dados (nomeadamente: tempos, caudais, pressões e temperaturas);
- ensaiar cada um dos sistemas por partes ou elementos com estímulos de tipo degrau ascendente e descendente, com vista a determinar as performances, as limitações, ou apenas as características de resposta;
- analisar a estanquicidade através do balanço mássico entre a entrada e a saída;
- fazer a normalização, filtragem e tratamento preliminar das respostas e cálculo das curvas de resposta ao impulso;
- modelizar as curvas de resposta de acordo com a distribuição gama e determinação dos respectivos parâmetros;
- calcular a curva  $E(t)$  experimental do reactor de leito fluidizado laboratorial, por desconvolução.

### 6.6.1 - Equipamento utilizado e ensaiado

Em anterior capítulo foi feita referência ao equipamento disponível tendo sido descrito em detalhe os três sistemas a ensaiar: o sistema de amostragem, o sistema reaccional e o sistema de aquisição de dados. O sistema reaccional ensaiado era composto pelo reactor de leito fluidizado R1, a unidade de comando e controlo de gás (UCC1); o módulo de diluição primária (ver sec.2.3.4.2) foi substituído por duas garrafas (uma com argon e outra com uma mistura calibrada com 2000 ppm  $\text{CO}_2$  em argon) e uma válvula selectora operada pneumáticamente com ar comprimido e comando automático, especialmente construída para o efeito; o reactor foi ensaiado à temperatura ambiente. O sistema de amostragem foi ensaiado para 1 sonda apenas (apesar das 11 que pode suportar), o conjunto das três unidades de comando distribuição de gás (UCD's) e seis analisadores automáticos de gás.

Partindo de uma situação de estado estacionário com o gás de uma das garrafas (argon, por exemplo), o accionamento da válvula selectora substituía esse gás no momento  $t=0$  pelo gás da outra garrafa (exemplo: mistura argon e gás traçador), fazendo-se a contagem do tempo e o registo da resposta do analisador sensível ao gás traçador.

Os primeiros ensaios permitiram detectar e resolver os problemas relacionados com contaminações da amostra com origem em acessórios em mau estado ou mal apertados. Os analisadores de  $O_2$  e  $CO_2$  foram naturalmente os analisadores escolhidos para o efeito.

O processo de estabelecimento das condições operatórias do sistema de amostragem para análise estímulo/resposta deram um contributo decisivo para definir as condições operatórias do sistema de amostragem e do sistema reaccional. Ficou definido que o sistema de amostragem poderia operar no mínimo com grupos de dois analisadores em operação simultânea ( $CO_2+NO$ ,  $N_2O+NO_x$ ,  $CO+O_2$ ); que o caudal de amostragem mínimo adequado era de cerca de  $1.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  a dividir por cada um dos dois analisadores de acordo com as necessidades respectivas, tendo para o feito fixado as perdas de carga compensatórias ao nível da bomba de amostragem e dos analisadores (por infravermelhos, apenas). A operação do analisador de oxigénio e a identificação das suas particularidades puderam ser estabelecidas com clareza, tendo sido adoptadas normas de purga e operação adequadas.

É sabido que quanto maior é o caudal que atravessa um analisador tanto menor é o atraso da resposta. O caudal normal de operação dos analisadores de  $NO/NO_x$  é de cerca de  $1.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , o do analisador de  $O_2$  é de  $0.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ; os caudais nos analisadores de  $CO_2$  e  $N_2O$  foram fixados em cerca de  $0.6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $1.3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  no analisador de  $CO$  (ver Capítulo 4).

Verificou-se que os analisadores de  $N_2O$ ,  $CO$  e  $O_2$  ofereciam um sinal ruidoso para períodos de amostragem de  $0.1s$ , justificado parcialmente nos primeiros dois casos pelo facto de se estar a usar apenas um sinal com intensidade máxima correspondente a 20 % do fim de escala, enquanto que no analisador de  $O_2$  o sinal obtido apresentava distorção motivada pelo elevado tempo de resposta que o analisador apresenta adicionado do facto da resposta deste analisador ser digitalizada em períodos de  $0.25$  segundos. Os restantes analisadores poderiam ser aproveitados ao nível de 75 a 80 % do fim de escala.

O sinal do analisador de  $CO_2$  é também discretizado (devido ao processo de linearização) mas a constante de tempo do processo é de cerca de  $0.025 \text{ s}$ . O analisador de  $NO$  corresponde possivelmente ao sistema mais analógico disponível, com um "offset" praticamente nulo, mas com o sinal corrompido por uma frequência próxima de  $50 \text{ Hz}$ .

A análise da resposta dos vários analisadores mostrou que os sinais mais limpos e mais adequados para serem usados como séries temporais susceptíveis de tratamento numérico posterior eram aqueles que provinham do analisador de  $CO_2$ . Felizmente era também esta a mistura de calibração disponível em maior quantidade.

A análise da curva de resposta dos vários elementos que compõem o sistema de amostragem mostra a presença de um escoamento do tipo pistão a que se sobrepõe uma dispersão relativamente simétrica.

Tendo em vista o objectivo da determinação da curva de resposta do leito fluidizado laboratorial foi ensaiado o sistema representado na Figura 6.2. Para o efeito depreende-se que, de acordo com a Figura 6.1, o subsistema  $G_1$  diz respeito a todos os órgãos que precedem o leito de partículas,  $R_1$  diz respeito ao leito de partículas propriamente dito, e o sistema  $G_2$  diz respeito ao analisador e todos os órgãos que o precedem até à sonda de amostragem.

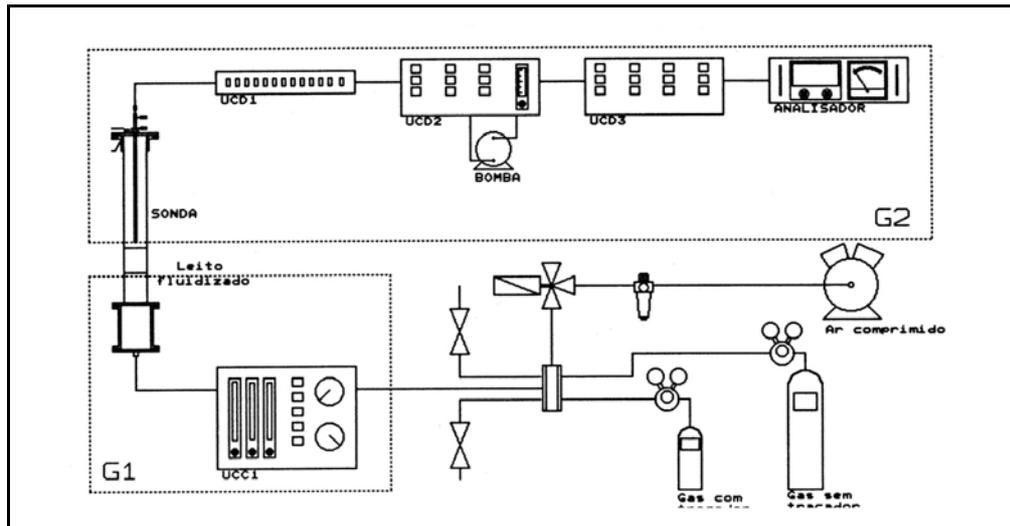


Figura 6.2 – Representação e articulação das várias unidades do sistema.

### 6.6.2 - Aquisição e processamento de séries temporais

A utilização de um computador digital para realizar um complexo conjunto de medidas de um processo contínuo passa pela sua amostragem a intervalos de tempo, ou seja pela sua conversão em sinais discretos ou digitais (ADC). Esta operação é necessária porque o computador digital não pode processar sinais analógicos. O intervalo de tempo entre sucessivas amostras é referido como o período de amostragem,  $\Delta t$  em segundos. Dois termos relacionados são a taxa de amostragem  $f_s=1/\Delta t$  (ciclos por segundo ou Hertz), e a frequência de amostragem  $\omega_s=2\pi/\Delta t$  (radianos por segundo) (Seborg *et al.*, 1989).

Como regra, a frequência de amostragem deve ser suficientemente pequena para que não seja perdida informação significativa do processo dinâmico em ocorrência. Na prática deve usar-se uma frequência de amostragem que seja metade do mínimo múltiplo comum das frequências de interesse existentes no sinal. Pode acontecer que seja necessário adaptar o período de amostragem ao longo do processo, como acontece durante a evolução desde um estado transiente até um estado estacionário.

Uma amostragem muito lenta não permite identificar a evolução do processo, e pode induzir até em erro ("aliasing"). Em certos casos, é o próprio processo de amostragem que limita o período de amostragem (análise cromatográfica). Por outro lado a existência de uma frequência de amostragem muito alta traz redundância à informação, e limita o tempo disponível à sua manipulação e gestão.

Um sistema automático de aquisição de dados é um instrumento de geração informação em enormes quantidades. O controlo do significado, da redundância, bem como a gestão e a formatação adequada da informação colhida são algumas das tarefas com que há que contar. A selecção do período de amostragem adequado permite minimizar a informação a recolher.

Normalmente os dados colhidos apresentam-se corrompidos com ruído, necessitando de ser tratados ou filtrados. Esta operação deve ser a primeira tarefa a desencadear sobre a informação recolhida, e não é das mais simples. Após a filtragem, é possível eliminar muita da informação porque é redundante ou correlacionada; esta selecção pode ter como critério as necessidades e possibilidades dos modelos de análise e tratamento desses dados.

O ruído associado aos sinais analógicos tem origem no próprio instrumento de medida, no equipamento eléctrico de amostragem e condicionamento de sinal ou no próprio processo. O ruído gerado electricamente pode ser minimizado envolvendo as cablagens por uma malha metálica e ligando-a à terra, etc. As variações induzidas pelo processo têm origem na mistura, turbulência, etc.

Os efeitos do ruído podem ser reduzidos por adequados processos de condicionamento e filtragem do sinal (em linguagem de controlo, um filtro é também sinónimo de uma função de transferência). Os

filtros podem ser analógicos ou digitais. Recordar-se que o primeiro tipo já foi referido durante a descrição do "hardware" e compreendem os filtros RC passivos que actuam em tempo real. Os filtros digitais têm a vantagem de poderem ser programados e modificados de acordo com o processo, mas porque exigem tempo de cálculo podem limitar a velocidade de aquisição; estes filtros podem ainda ser usados *à posteriori* do momento de aquisição desde que estes sejam armazenados. Os filtros inicialmente usados com vista à eliminação do ruído de alta frequência, foram os filtros de média móvel (Seborg *et al.*, 1989) com janela rectangular ou triangular a operar no domínio do tempo. Posteriormente foram abandonados em favor de um filtro digital recursivo de Butterworth, passa baixo, que operava no domínio da frequência.

### 6.6.3 - Condições operacionais

O período de amostragem usado nesta análise foi de 0.016 segundos num caso e 0.032 segundos nos restantes. O tempo de amostragem necessário foi fixado em 45 segundos. As condições de amostragem foram fixadas após ensaio prévio; foram ensaiados vários caudais de fluidização à temperatura ambiente; o reactor usado possuía 5.2 cm de diâmetro (em vidro acrílico), 12 orifícios injectores de 0.5 mm e o leito de partículas de quartzo de 125 a 180  $\mu\text{m}$  pesava 150 gramas.

Tendo em vista a manutenção do caudal e a verificação da reprodutibilidade, o sistema era ensaiado em duplicado e em ensaios consecutivos na ausência e na presença de leito. Em ensaios preliminares foi confirmada a necessidade da presença de um anteparo junto aos orifícios da placa distribuidora do leito aquando da sua ausência; ao contrário, o efeito deste anteparo na presença do leito mostrou ser irrelevante.

## 6.7 - Resultados experimentais

### 6.7.1 - Processamento numérico dos dados experimentais

As séries temporais obtidas a partir do ensaio do sistema com um estímulo degrau, foram trabalhadas por um pacote de programas em FORTRAN desenvolvidos para o efeito (pacote ANSETE). A aplicação deste pacote de programas era efectuada em quatro fases, cada qual com diversos passos.

A primeira fase preparava uma série temporal correspondente à resposta do sistema indicado a um degrau do sistema indicado na Figura 6.2 na presença do leito e que para efeitos de análise é equivalente a três subsistemas ligados em série dados pela Figura 6.1-A; esta fase era executada em quatro passos.

Num primeiro passo era efectuado um procedimento de filtragem, precedido de suavização dos extremos com uma janela de Hanning (Kuc, 1988), destinado a alisar as irregularidades da curva de resposta em bruto (ou seja eliminar o "ruído" de alta frequência) usando um filtro recursivo passa-baixo de Butterworth a operar com uma frequência de corte de 1Hz e 5 polos; este procedimento foi efectuado no domínio da frequência; as condições de filtragem foram estabelecidas por tentativa de forma a não forçar o início da curva de resposta (baixa frequência) nem a deixar passar ruído (altas frequências).

Num passo seguinte, a anterior curva de resposta era normalizada entre 0 e 1 (curva de distribuição acumulada), e depois diferenciada numericamente (fórmula de 4 pontos) para obter uma função densidade de tempos de residência correspondente ao sistema ensaiado  $E_{A_0}(t)$ .

Num terceiro passo, eram extraídos cerca de 30 a 50 valores da curva  $E_{A_0}(t)$  a intervalos de tempo igualmente espaçados de 0.15 a 0.5 segundos, e feita a análise de regressão não linear usando como modelo a distribuição gama. A técnica de regressão fazia uso do método de optimização não linear de Marquardt (Kuester and Mize, 1973); a aplicação deste método estava sujeito a uma selecção prévia, feita caso a caso, das gamas de valores que deveriam enquadrar os parâmetros de regressão; no caso particular do parâmetro D (atraso da resposta) este parâmetro era normalmente fixado a partir da inspecção dos dados originais.

Num quarto passo e com base no modelo de regressão (a função de distribuição gama), era preparada uma resposta sintética  $E_{A_g}(t)$ , com um período igual ou múltiplo do período de amostragem; no presente caso usou-se 0.064 segundos.

A segunda fase era composta por um conjunto de procedimentos exactamente idênticos à fase anterior, mas executados sobre a série temporal obtida para o ensaio do sistema na ausência do leito de partículas, isto é, incluindo apenas dois subsistemas em série, conforme ilustra a Figura 6.1-A, permitindo obter  $E_{Bo}(t)$  e suas características de acordo com a distribuição gama  $E_{Bg}(t)$ .

Mais difícil de efectuar, a terceira fase era executada em dois passos. O primeiro passo consistia na operação de desconvolução da resposta do leito a partir das duas séries temporais obtidas nos dois passos anteriores. A dificuldade desta operação residia no facto da desconvolução ser extremamente sensível ao ruído; efectivamente não foi possível identificar qualquer resposta a partir das funções densidade de tempos de residência  $E_{Ao}(t)$  e  $E_{Bo}(t)$  calculadas a partir dos dados observados filtrados (Nota: estas funções são idênticas a  $O_A(t)$  e  $O_B(t)$  de resposta ao impulso, indicadas na sec.6.2.2). Para ultrapassar este problema entendeu-se preparar uma resposta sintética calculada a partir da curva de regressão dada pela distribuição gama ( $E_{Ag}(t)$  e  $E_{Bg}(t)$  respectivamente), com muito menos ruído e que permitisse a operação de desconvolução. Como já foi indicado, esta operação é bastante sensível ao ruído verificando-se que à medida que o período diminui, aumenta o ruído gerado numericamente mas melhor definido aparece o sinal. Compreensivelmente, não se obtém sinal desconvoluído com significado quando o parâmetro  $D$  da distribuição gama não é um múltiplo inteiro do período das séries temporais a desconvoluir, pois ou não consegue efectuar a operação, ou a série temporal é irreconhecível devido ao ruído numérico que apresenta. A série temporal assim obtida é a função de densidade de tempos de residência do leito de partículas ou seja  $E_d(t)$ .

O segundo passo consistia na filtragem da série desconvoluída  $E_f(t)$ , se necessário. Para o efeito a série era inspeccionada e dividida em duas partes; a primeira, que incluía o atraso e o Dirac nos primeiros valores (geralmente os primeiros 6 a 12 valores) era mantida tal e qual, e a restante era filtrada com um filtro de Butterworth (2 Hz, 5 polos).

Numa quarta fase retomava-se a curva desconvoluída  $E_d(t)$ , filtrada, e uma série temporal preparada a partir de  $E_{Bo}(t)$ , com o mesmo período da série  $E_d(t)$ , e efectuava-se a convolução das duas; naturalmente era esperado que a resposta  $E_{Ac}(t)$  se aproximasse da curva  $E_{Ao}(t)$  observada na primeira fase.

Os procedimentos anteriores foram repetidos com três caudais diferentes, podendo observar-se os casos de caudal maior e menor na Figura 6.3 e na Figura 6.4 respectivamente; a Tabela 6.1 inclui os parâmetros das respostas determinados de acordo com a metodologia indicada.

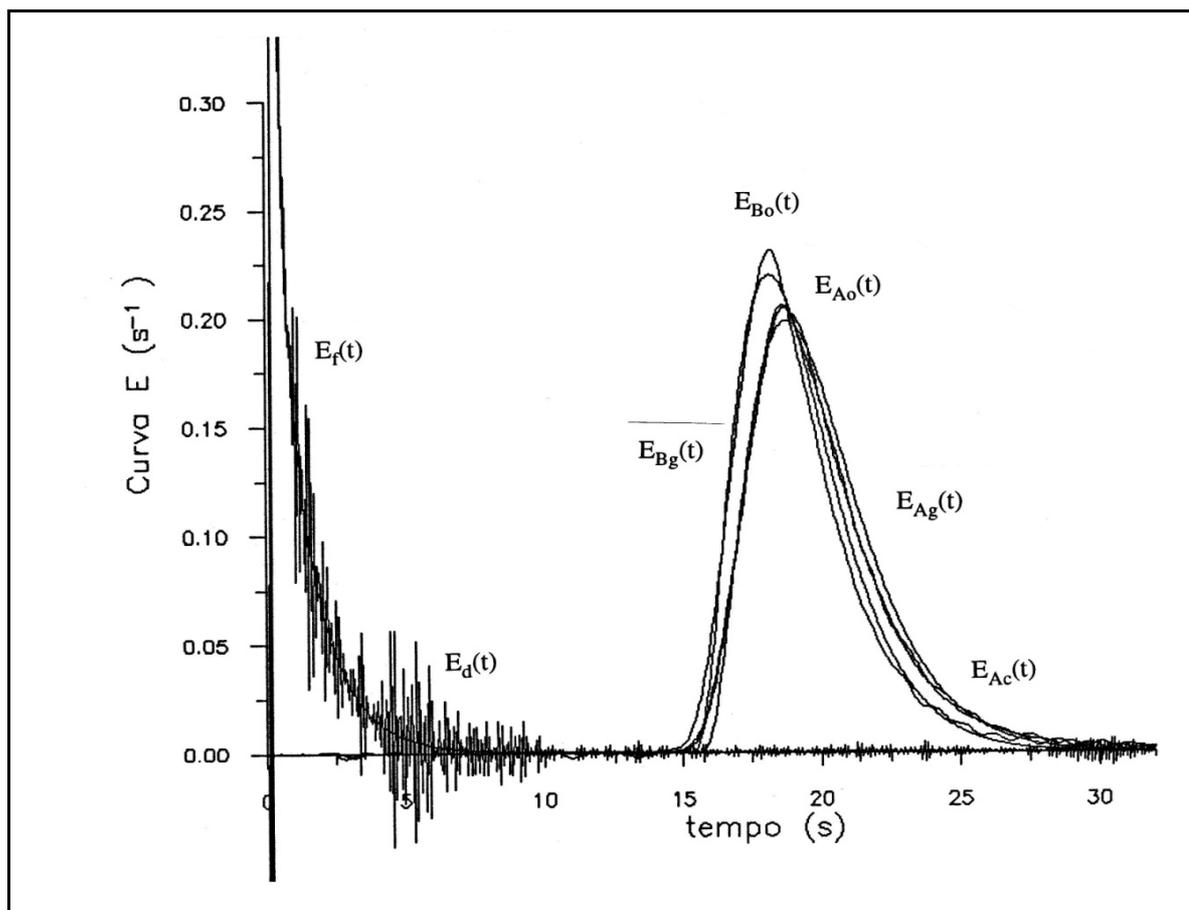


Figura 6.3 – Curvas de resposta observadas  $E_{Ao}(t)$  e  $E_{Bo}(t)$ , modelos gama de regressão  $E_{Ag}(t)$  e  $E_{Bg}(t)$ , função densidade de tempos de residência num leito fluidizado obtida por desconvolução  $E_d(t)$  e após filtragem  $E_f(t)$  e curva  $E_{Ac}(t)$  esperada por convolução, para um caudal de  $116.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Tabela 6.1 – Parâmetros das curvas de densidade de tempos de residência num sistema laboratorial que inclui um reactor de leito fluidizado laboratorial com 5.2 cm de diâmetro, 150 gramas de leito de quartzo de 125-180  $\mu\text{m}$ , com árgon à temperatura ambiente

Velocidade superficial [ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	Período aquisição	Área [-]	Distribuição observada				Distribuição gama				Refs.
			$\bar{t}$ [s]	V [ $\text{cm}^3$ ]	Função [s <sup>-1</sup> ]	p [-]	$\tau$ [s]	D [s]	Função [s <sup>-1</sup> ]		
3.6	0.032	.9972	19.67	163.9	$E_{Bo}(t)$	3.736	19.40	15.360	$E_{Bg}(t)$	CO25Z5/2	
3.6	0.032	.9985	20.57	171.4	$E_{Ao}(t)$	3.762	20.31	15.872	$E_{Ag}(t)$	CO25Z5/4	
4.5	0.032	.9984	19.58	163.2	$E_{Bo}(t)$	3.725	19.31	15.232	$E_{Bg}(t)$	CO25Z6/4	
4.5	0.032	.9985	20.11	167.6	$E_{Ao}(t)$	3.592	19.90	15.616	$E_{Ag}(t)$	CO25Z6/2	
5.5	0.016	.9972	19.50	162.1	$E_{Bo}(t)$	3.549	19.27	15.360	$E_{Bg}(t)$	CO25Z4/8	
5.5	0.016	.9985	20.14	167.8	$E_{Ao}(t)$	3.637	19.99	15.616	$E_{Ag}(t)$	CO25Z4/2	

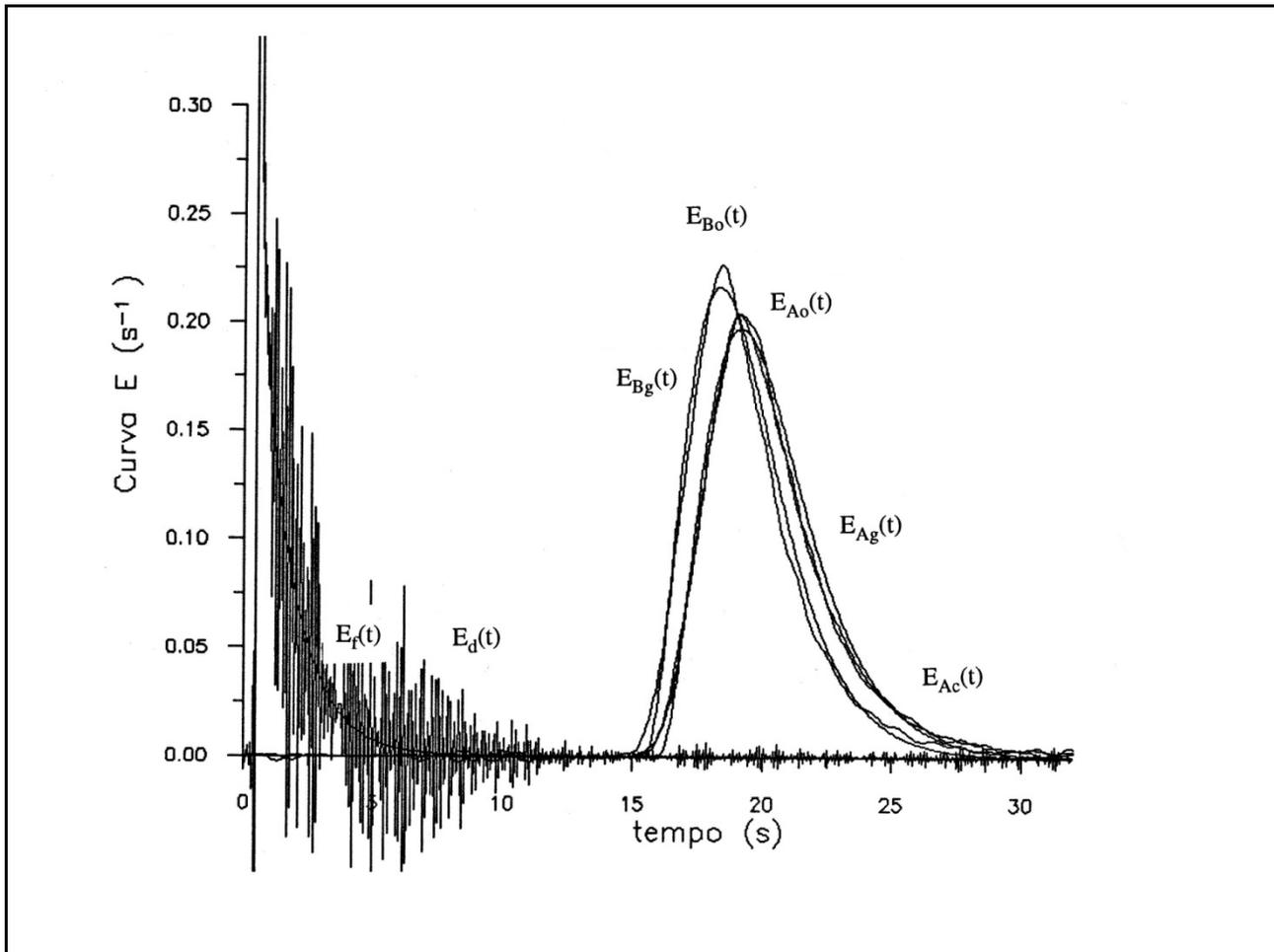


Figura 6.4 – Curvas de resposta observadas  $E_{Ao}(t)$  e  $E_{Bo}(t)$ , modelos gama de regressão  $E_{Ag}(t)$  e  $E_{Bg}(t)$ , função densidade de tempos de residência num leito fluidizado obtida por desconvolução  $E_d(t)$  e após filtragem  $E_r(t)$  e curva  $E_{Ac}(t)$  esperada por convolução, para um caudal de  $76.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

### 6.7.2 - Análise dos resultados experimentais

A análise dos resultados experimentais, por comparação entre os vários caudais, mostra que o padrão de comportamento é essencialmente idêntico em todos os casos (ver Figs.6.3 e 6.4): a curva de resposta do sistema com a presença do leito aparece atrasada, e embora muito semelhante quanto à forma, apresenta maior dispersão. O atraso que medeia entre o início da resposta do sistema com leito e sem leito, em condições operatórias tão idênticas quanto possível, é de cerca de 0.3 a 0.5 segundos, aumentando com a diminuição do caudal. A semelhança na forma das duas respostas faz prever a presença de um Dirac na função  $E(t)$ .

De igual forma para todas as respostas, pode também dizer-se que as respostas impulsivas  $E_A(t)$  e  $E_B(t)$  são adequadamente modelizadas pela função densidade de tempos de residência dada pela distribuição Gama (ver Figura 6.3 e Figura 6.4). Embora cada ensaio tenha sido efectuado em duplicado, para os efeitos aqui expostos usou-se apenas um deles. Os resultados indicados poderiam ser trabalhados por forma a serem um pouco diferentes e a poderem estar eventualmente mais de acordo com uma concepção prévia dos fenómenos, nomeadamente no que respeita aos parâmetros da distribuição gama ( $p$ ,  $\tau$ ,  $D$ ); no entanto eles foram condicionados pelo valor de  $D$  que foi imposto a partir da inspecção dos dados experimentais.

A operação de desconvolução efectivamente mostrou a presença de um Dirac que ocorre em após um período 0.3 a 0.6 segundos correspondente ao atraso previsto, seguido de um decaimento que respeita

uma área de 15 a 30 % e uma duração até cerca de 5 segundos (ver Figura 6.3 e Figura 6.4). Nalgumas tentativas efectuadas sobre a influência do período de desconvolução sobre o sinal desconvoluído, ficou claro que o Dirac aparece menos marcado e com menos ruído para períodos grandes, contra o que sucede com períodos pequenos (0.064). De qualquer modo a operação de filtragem passa-baixo (2 Hz, 5polos) no primeiro caso revelava a presença de um sinal idêntico em ambas as situações tanto quanto foi possível apurar.

A título de curiosidade fez-se a convolução da função  $E_f(t)$  (função densidade de tempos de residência do leito fluidizado), com a função  $E_{Bo}(t)$  observada (função densidade de tempos de residência do sistema) tendo-se observado uma resposta  $E_{Ac}(t)$  sensivelmente coincidente com a função  $E_{Ao}(t)$  observada (ver Figura 6.3 e Figura 6.4).

A presença do leito no reactor traduz-se num pequeno aumento da perda de carga (cerca de 3 mbar para qualquer dos caudais); por outro lado a perda de carga através do distribuidor do reactor (cerca de 14 a 25 mbar dependendo do caudal) excede significativamente a perda de carga através do leito, pelo que se admite que a perda de carga através do leito seja um factor de segunda ordem em termos do que afecta o caudal através do reactor.

Para qualquer caudal, a presença, sem reservas, de um atraso na função  $E(t)$  observada leva a colocar em causa o pressuposto de fase emulsão em mistura perfeita ou o da existência de um fluxo gasoso efectivo significativo através da fase emulsão, sugerindo que o escoamento através deste tipo de leitos fluidizados parece ser essencialmente do tipo pistão.

## 6.8 - Previsões dos modelos teóricos

Os diversos modelos teóricos de leito fluidizado considerados para confrontar com os resultados obtidos a partir do ensaio experimentais, foram o modelo de Grace (CSTR na fase emulsão mas escoamento nulo, PFR na fase bolha) e os dois modelos de Davidson and Harrison CSTR-PFR (CSTR na fase emulsão e PFR na fase bolha) e PFR-PFR (PFR na fase emulsão e PFR na fase bolha). Foram ainda confrontados o submodelo Werther para estimar a fracção de vazios do reactor ocupado pelas bolhas com observações efectuadas com o leito.

### 6.8.1 - Curvas $E(t)$ dos modelos teóricos

Na formulação de um dos modelos referidos fazem parte um conjunto de condições operacionais e um conjunto de parâmetros relacionados com essas condições operacionais sob a forma de submodelos de que foi feita referência oportuna. Para os efeitos comparativos indicados foi feito uso das condições operacionais usadas nas experiências anteriores com traçadores, e que incluíam o caudal, a temperatura, pressão e natureza do gás, bem como as características do leito fluidizado. Os parâmetros dos modelos incluíam a fracção do caudal total transportado pelas bolhas ( $\beta$ ), o coeficiente de transferência de massa médio entre as bolhas e a emulsão ( $k_m$ ), a área interfacial das bolhas ( $a$ ) e a fracção de vazios do reactor ocupado pelas bolhas ( $\varepsilon_b$ ).

A resposta temporal oferecida por cada modelo vem apresentada na Figura 6.5 e na Figura 6.6 para dois caudais, tendo sido feito uso dos sub-modelos de Davidson e Toomey and Jonhstone para  $\varepsilon_b$  e  $\beta$ , respectivamente; os sub-modelos de Werther e van den Aarsen ofereceram respostas menos ajustadas.

Numa análise das referidas figuras constata-se várias diferenças em relação à resposta  $E(t)$ , verificando-se que é o modelo de Grace que mais se aproxima em termos da forma da resposta, enquanto que os modelos de Davidson and Harrison prevêm respostas bastante distintas do observado. Apesar de alguma semelhança na forma, o modelo de Grace prevê a ocorrência do Dirac antes do que sucede efectivamente, e de uma forma muito menos dependente do caudal do que aquilo que efectivamente acontece. Por outro lado a "cauda" que o modelo prevê é também muito mais espessa do que o que aparentemente se observa.

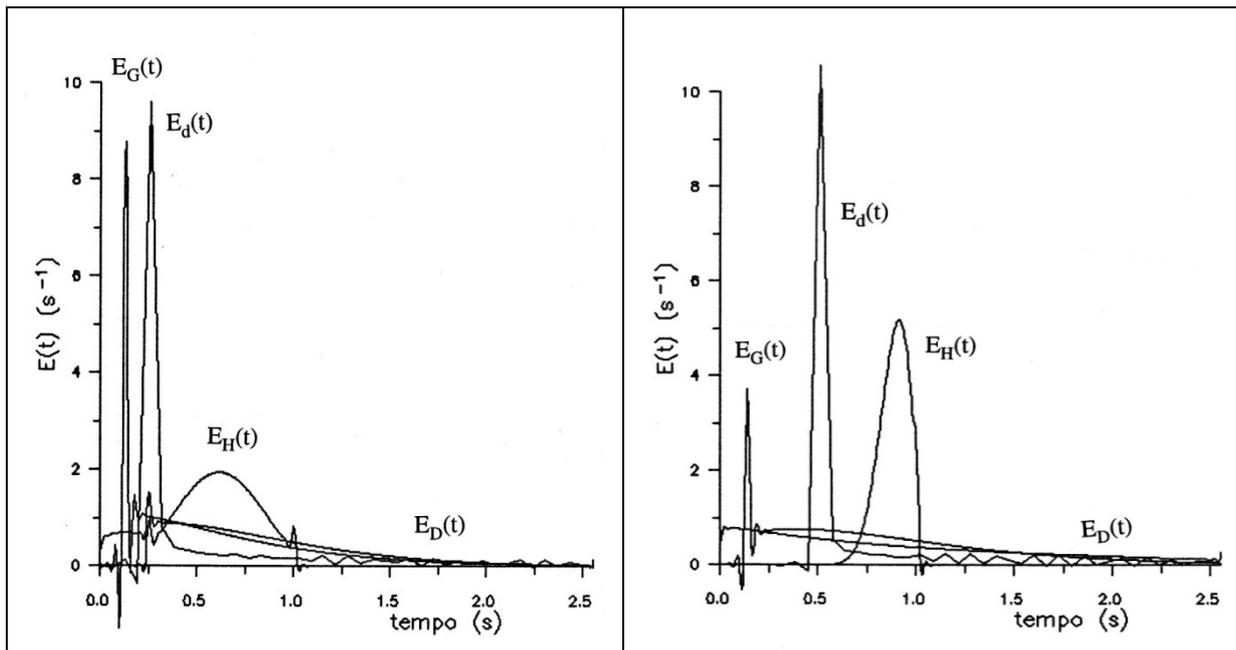


Figura 6.5 – Curva de desconvolução  $E_d(t)$  e curvas de resposta previstas pelos modelos de Grace  $E_G(t)$  e de Davidson and Harrison CSTR-PFR  $E_D(t)$  e PFR-PFR  $E_H(t)$  para um caudal de  $116.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (ver Tabela.6.2).

Figura 6.6 – Curva de desconvolução  $E_d(t)$  e curvas de resposta previstas pelos modelos de Grace  $E_G(t)$  e de Davidson and Harrison CSTR-PFR  $E_D(t)$  e PFR-PFR  $E_H(t)$  para um caudal de  $76.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (ver Tabela.6.2).

### 6.8.2 - Análise de sensibilidade

Como modelos que são, é possível jogar com os seus parâmetros e efectuar análise de sensibilidade no sentido de determinar a quais desses parâmetros é que o modelo é mais sensível, enquadrados entre certos limites de variação, obviamente relacionados com o seu significado físico.

Se se admitisse escoamento pistão e uma distribuição de vazios uniforme para todo o volume do reactor, ou mesmo para o modelo de Davidson and Harrison PFR-PFR com um coeficiente de transferência de massa ( $k_m$ ) de cerca de oito vezes superior ao que calcula o respectivo sub-modelo, a ocorrência do Dirac sucederia para  $t=0.62$  e  $0.88$  segundos, para cada um dos caudais indicados na Figura 6.5 e na Figura 6.6, manifestamente superior ao que se observa; isto pressupõe claramente a existência de escoamento preferencial através do leito.

De entre os vários parâmetros indicados ensaiados, tornou-se claro que os mais importantes em termos da posição temporal e da forma geral da resposta, que eram a fracção de vazios do reactor correspondentes às bolhas ( $\epsilon_b$ ), a distribuição de caudal entre fases ( $\beta$ ) e o coeficiente de transferência de massa entre fases. Em relação aos primeiros dois parâmetros, o modelo de Grace podia ser ajustado em função do primeiro parâmetro ( $\epsilon_b$ ) apenas; por outro lado não foi difícil de verificar que havia várias combinações destes dois parâmetros que permitiam adequar qualquer dos dois modelos de Davidson and Harrison. Em relação ao grupo  $k_m$  verificou-se afectar a "espessura" da cauda da resposta, aparentando a necessidade de diminuir a transferência de massa entre fases.

Recorde-se que os vários submodelos disponíveis para estimar  $\beta$  foram o de Grace ( $\beta=1$ ), o de Toomey and Jonhstone (ver Eq.5.50) e o de van den Aarsen (ver Eqs.5.51 a 5.54). Os sub-modelos usados para estimar a velocidade das bolhas no leito e logo a fracção de volume do reactor que elas ocupam  $\epsilon_b$  foram os de Davidson e o de Werther (ver sec.5.6.3).

Assim em qualquer dos modelos de leito referidos os valores de  $\epsilon_b$  e  $\beta$  foram sempre superiores ao previsto por cada um dos respectivos submodelos. Dentro desta linha de trabalho, verificou-se que  $\beta$  não deveria apresentar valores inferiores a 0.8, o que excede bastante o estimado para aplicação em qualquer

dos modelos de Davidson & Harrison (ver Tabela 6.2). Por outro lado verificou-se que os valores estimados para  $\varepsilon_b$  pelo submodelos de Werther e van den Aarsen eram de cerca de metade do sub-modelo de Davidson, que por sua vez eram cerca de duas a três vezes inferiores ao que exigia qualquer dos modelos. A razão de ser da diferença entre os dois submodelos relaciona-se com o facto de o primeiro considerar que a fase emulsão transporta mais caudal que o correspondente ao de mínima fluidização (ver Tabela 6.2).

Tabela 6.2 – Parâmetros dos modelos de Grace  $E_G(t)$  e de Davidson and Harrison CSTR-PFR  $E_D(t)$  de leito fluidizado para vários caudais

Caudal [cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Modelo	Davidson and Harrison Toomey and Johnstone			Werther van den Aarsen			Parâmetros ajustados (exemplos)		
		$k_{ma}$ [-]	$\varepsilon_b$ [-]	$\beta$ [-]	$k_{ma}$ [-]	$\varepsilon_b$ [-]	$\beta$ [-]	$k_{12a}$ [-]	$\varepsilon_b$ [-]	$\beta$ [-]
116.1	$E_G(t)$	1.56	0.107	1.00	0.87	0.065	1.00	0.5	0.23	1.0
116.1	$E_D(t)$	1.56	0.107	0.51	0.87	0.065	0.25	0.5	0.19	0.8
76.6	$E_G(t)$	1.13	0.047	1.00	0.51	0.023	1.00	0.5	0.32	1.0
76.6	$E_D(t)$	1.13	0.047	0.26	0.51	0.023	0.10	0.5	0.25	0.8

Por outro lado é possível adequar a "cauda" das respostas dos vários modelos aos resultados experimentais se se diminuísse a transferência de massa entre fases cerca de duas a três vezes (ver Tabela 6.2). Curiosamente, nestas circunstâncias, as respostas de cada um dos três modelos eram sensivelmente semelhantes, deixando de ser possível indicar qual o modelo mais adequado (ver Figura 6.7 e Figura 6.8).

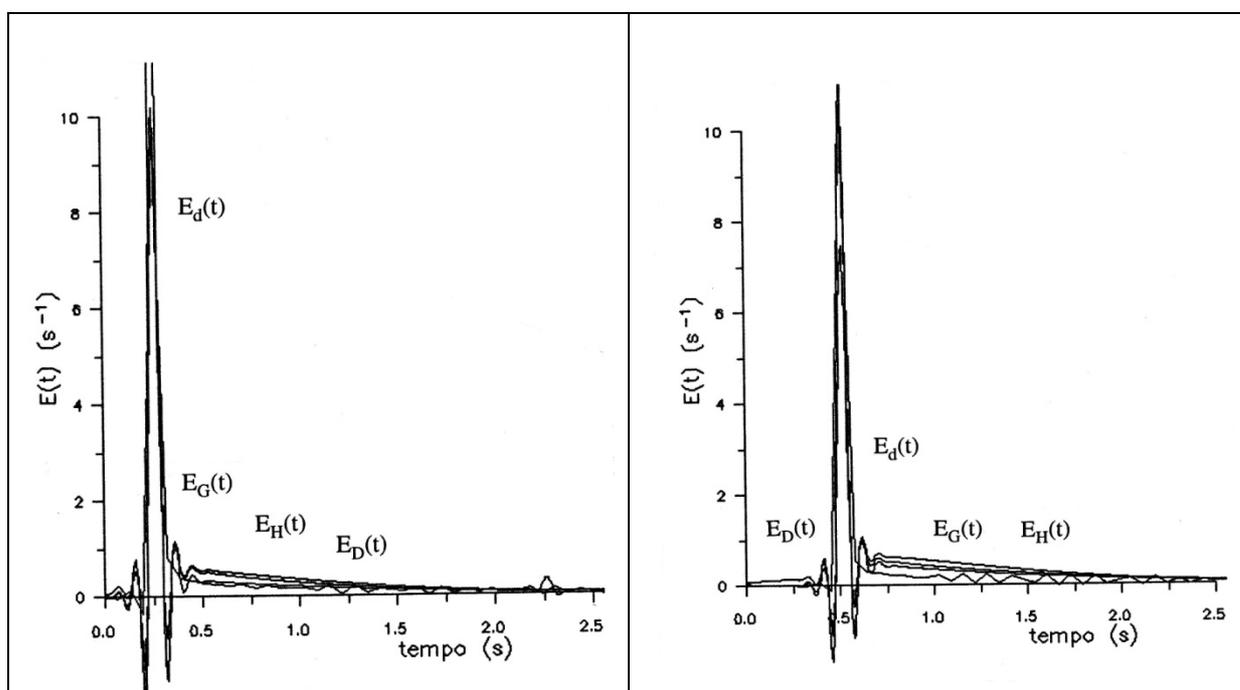


Figura 6.7 – Curva de desconvolução  $E_d(t)$  e curvas de resposta previstas pelos modelos de Grace  $E_G(t)$  e de Davidson and Harrison CSTR-PFR  $E_D(t)$  e PFR-PFR  $E_H(t)$  para um caudal de 116.1 cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, com ajuste de  $\varepsilon_b$  e  $\beta$ .

Figura 6.8 – Curva de desconvolução  $E_d(t)$  e curvas de resposta previstas pelos modelos de Grace  $E_G(t)$  e de Davidson and Harrison CSTR-PFR  $E_D(t)$  e PFR-PFR  $E_H(t)$  para um caudal de 76.6 cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> com ajuste de  $\varepsilon_b$  e  $\beta$ .

Uma eventual explicação para o comportamento de  $\varepsilon_b$  pode ter a ver com a existência de um volume morto importante na zona dos injectores, o que daria origem a um volume efectivo do reactor inferior e conseqüentemente a uma maior fracção do volume do reactor ocupado com as bolhas. No caso de  $\beta$ , os valores sugeridos pelos modelos são superiores ao previsto pelo submodelo de Toomey and Jonhstone e, ainda mais, em clara oposição aos sub-modelos de Werther e van den Aarsen de que a fase emulsão consegue transportar fluido com uma velocidade acima da de mínima fluidização. É curioso constatar que estas observações de alguma forma apontam para o pressuposto de Grace de  $\beta=1$ . A complexidade do escoamento, a incerteza que caracteriza o escoamento para os caudais próximos dos de mínima fluidização deste modo se compreendendo as diferenças encontradas na Figura 6.6 face às da Figura 6.5.

A título comparativo usou-se a Eq.6.65 para comparar com o mesmo modelo determinada pela via numérica fazendo uso da FFT (modelo de Grace); concluiu-se que no modelo numérico a cauda é muito mais espessa que no modelo analítico que, para as mesmas condições da Figura 6.5, apresentava uma cauda curta rapidamente decrescente. O ajuste do coeficiente de transferência de massa (diminuição) era traduzido num alongamento da cauda com grandes semelhanças com a correspondente curva observada.

Certamente faz ainda parte do problema da caracterização do modelo de escoamento através de leito fluidizado, a incerteza da técnica experimental e de análise numérica desenvolvida, que certamente pode ser ainda mais apurada e melhorada.

A utilização de caudais pelo menos duas a três vezes acima do de mínima fluidização é assim recomendável, aparentando ser adequado ao reactor de leito fluidizado o modelo de Grace ou até o modelo CSTR-PFR de Davidson and Harrison (1963).

### 6.8.3 - Outros modelos

Certamente outros modelos poderiam ser concebidos na tentativa de representar a série desconvoluída. Efectivamente em vez de ser composto por apenas dois compartimentos com transferência de massa entre si, poderia ser composto por três ou mais compartimentos. Esta ideia não é nova admitindo-se a existência de um terceiro compartimento capaz de modelizar mais eficientemente a zona imediatamente adjacente aos injectores nomeadamente a altura da penetração dos jactos conforme refere Grace (1986). Por ultrapassar o âmbito do presente trabalho, este tipo de modelos não será explorado.

## 6.9 - Influência dos parâmetros dos modelos no cálculo da velocidade de reacção química

As diferenças encontradas entre as funções densidade de tempos de residência esperadas e observadas e essencialmente ligadas à divisão de caudal entre as bolhas e a emulsão ( $\beta$ ) e a fracção do volume do leito ocupado pelas bolhas ( $\varepsilon_b$ ), motivou a análise das suas implicações em termos da velocidade de reacção química. Viu-se que para baixos caudais foram encontradas diferenças importantes entre as funções densidade de tempos de residência observadas e esperadas; ao contrário à medida que aumentava o caudal essas diferenças diminuían.

Em trabalho anterior já havia sido identificada a influência do modelo de escoamento sobre o cálculo das constantes velocidade de reacção química heterogénea (Matos, 1988), embora não tenham sido colocados em causa os seus parâmetros por falta do suporte experimental e de análise. Essa comparação incidiu sobre os modelos monofásicos CSTR e PFR e os modelos bifásicos CSTR-PFR e PFR-PFR de Davidson and Harrison (1963), tendo-se verificado que os dois primeiros correspondiam a situações extremas, situando-se os modelos de Davidson and Harrison (1963) em posição intermédia.

### 6.9.1 - Os modelos e a fracção do volume do reactor ocupado pelas bolhas

A diferença entre o que os sub-modelos prevêm para os parâmetros dos vários modelos e os que efectivamente ajustam às respostas observadas, motivou a realização de alguns ensaios e observações

envolvendo os caudais usados para a determinação da curva E(t) do leito, tendo em atenção o comportamento do leito face à fluidização e cujos resultados podem ser observados na Tabela 6.3.

Efectivamente não pode afirmar-se que existe um caudal de mínima fluidização ante existindo uma gama (relativamente estreita) dentro da qual são possíveis a observação de aparecimento/desaparecimento de bolhas. De um modo geral quando o leito vem de um estado fluidizado, o leito apresenta uma porosidade mais elevada, e é notório que as bolhas desaparecem para um caudal mais elevado. A partir dessa velocidade superficial para cima, a altura do leito cresce muito pouco com o seu aumento.

Tabela 6.3 – Características observadas do leito fluidizado para vários caudais

Caudal v [cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Velocidade superficial u [cm.s <sup>-1</sup> ]	Altura do leito H [cm]	Perda de carga $\Delta p_L/\Delta p_{L+D}$ [mbar]	Atraso observado D [s]	Porosidade total do leito [-]	$\varepsilon_b/\beta$ (Eq. 6.77) [-]	$\varepsilon_b$ (Eq. 5.46) [-]	Obs.
-	-	5.3	-	-	0.493	-	-	leito fixo
53.0	2.5	5.4	-	-	0.502	-	-	mínima fluidização
116.1	5.5	6.1	3.0/27	0.256	0.559	0.231	0.115	fluidizado
95.2	4.5	6.0	3.5/22	0.380	0.552	0.286	0.100	fluidizado
76.6	3.6	5.9	4.0/18	0.512	0.544	0.316	0.085	fluidizado

Nota: Reactor de leito fluidizado laboratorial com 5.2 cm de diâmetro, 150 gramas de leito de quartzo de 125-180 µm, distribuidor de 12 orifícios com 0.5 mm de diâmetro cada, fluidizado com argon à temperatura ambiente.

Para qualquer dos modelos, e admitindo que as bolhas atravessam o reactor sob escoamento pistão, o respectivo tempo de residência deveria ser dado por

$$D = \frac{\text{Volume de bolhas}}{\text{Caudal de bolhas}} = \frac{V\varepsilon_b}{v\beta} = \frac{H\varepsilon_b A}{v\beta} \quad (\text{Eq. 6.76})$$

que rearranjado dá

$$\frac{Dv}{HA} = \frac{\varepsilon_b}{\beta} \quad (\text{Eq. 6.77})$$

Nestas condições, os valores  $\varepsilon_b/\beta$  estimados a partir da equação anterior com base em valores experimentais (condições de operação do leito para diversos caudais) mostram coadunar-se razoavelmente com os valores de  $\varepsilon_b$  e  $\beta$  calculados pelos submodelos de Davidson e Toomey & Jonhstone e até com a relação  $\varepsilon_b/\beta$  pedida pelos modelos teóricos para se ajustarem aos dados experimentais (ver Tabela 6.2).

Com algumas reservas motivadas pelo número de dados experimentais e pelo modelo de interpretação do fenómeno da expansão do leito, apresenta-se a Figura 6.9 relativa à fracção de volume do leito fluidizado ocupado pelas bolhas  $\varepsilon_b$  em relação a uma estreita gama de caudais num leito fluidizado. É interessante verificar que o próprio van den Aarsen (1985) dá conta de um fenómeno idêntico de expansão do leito com o aumento do caudal, a partir do qual se mantém sensivelmente constante.

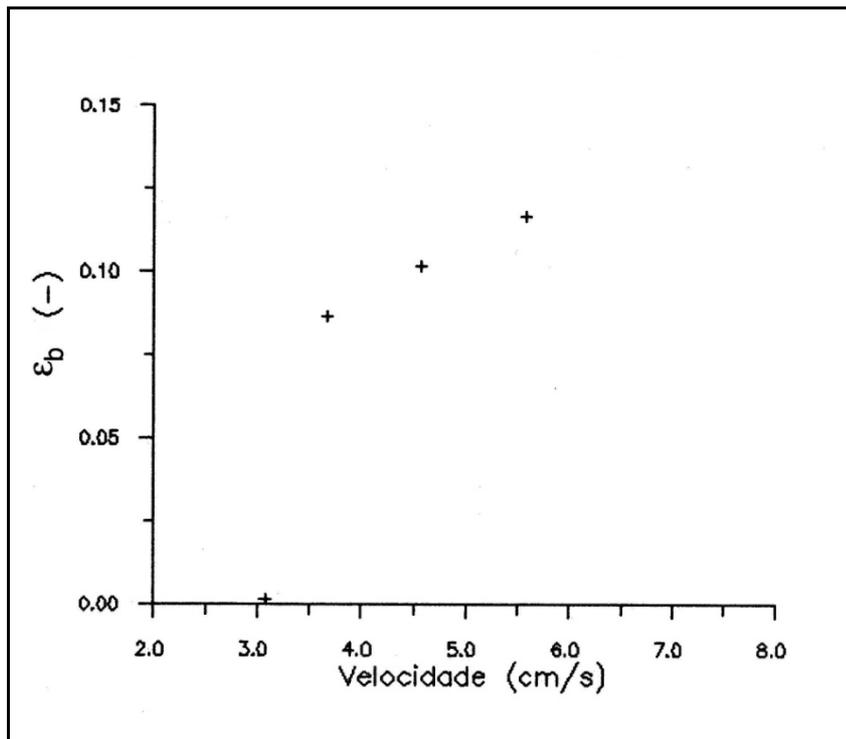


Figura 6.9– Fração de volume do leito fluidizado ocupado com bolhas

### 6.9.2 - Influência dos modelos na constante de velocidade de reacção química

A influência do modelo de escoamento sobre o cálculo das constantes velocidade de reacção química heterogénea, foi ensaiada fazendo uso dos dados de redução de NO pelo coque que serviram de base a trabalhos anteriores (Matos, 1988) em que foi usado o modelo de Davidson and Harrison (1963) CSTR-PFR para o leito fluidizado. A aplicação do mesmo modelo com o pressuposto de Grace, o submodelo para a velocidade das bolhas de Davidson and Harrison (1963), ou mesmo de Werther e van den Aarsen deu origem a diferenças em termos das várias resistências à transferência de massa e da constante de velocidade da reacção heterogénea (em massa) inferiores a cerca de 10 % relativos.

Nestas circunstâncias, parece razoável usar o modelo de Grace em conjunto com o sub-modelo de Davidson and Harrison (1963) para a fracção de vazios do reactor ocupado pelas bolhas.

## 6.10 - Conclusão

As técnicas experimentais de ensaio e aquisição de dados e as técnicas matemáticas de tratamento dos dados experimentais e de modelização desenvolvidas neste trabalho evidenciaram potencialidades de aplicação à determinação da função densidade de tempos de residência  $E(t)$  de leitos fluidizados a partir de observações efectuadas com traçadores e ao estabelecimento e validação de modelos teóricos de escoamento em vasos (reactores) (mesmo que apenas sejam definidos em termos da respectiva função de transferência, isto é, no domínio de Laplace).

Tendo em vista a identificação do modelo de escoamento a usar na determinação das características de velocidade de reacção química entre partículas de coque e diferentes agentes gasosos reactivos, ensaiou-se um leito fluidizado à temperatura ambiente fazendo uso de  $\text{CO}_2$  como gás traçador.

A análise dos resultados experimentais da função densidade de tempos de residência  $E(t)$  obtida com um reactor laboratorial de leito fluidizado tendo como enchimento partículas de quartzo com 125 a 180  $\mu\text{m}$ , e atravessado por diversos caudais acima do de mínima de fluidização, mostrou a existência de um atraso inequívoco seguido de um acentuado pico de duração muito curta e uma cauda estreita mas

longa. Este facto traduz a ausência de mistura pressupondo a existência de escoamento pistão através de um vaso com enchimento, e mostra que o reactor de leito fluidizado laboratorial se comporta claramente como um reactor pistão com enchimento, apresentando indícios claros de escoamento preferencial conforme se comprova pela análise do tempo médio de residência.

Nestas circunstâncias, o modelo que mais se aproxima em termos da função densidade de tempos de residência é o modelo de Grace, embora o respectivo tempo médio seja inferior ao que efectivamente se observa. Contudo se se ajustar os parâmetros ( $\epsilon_b$ ,  $\beta$ ,  $k_{ma}$ ), também os modelos de Davidson and Harrison (1963) conseguem replicar a forma da curva de resposta.

A expansão do leito com o aumento do caudal é relativamente limitada a partir de certo caudal, sugerindo que a fracção do volume do reactor ocupado pelas bolhas possa crescer pouco com o caudal, embora a análise de sensibilidade ao modelo aponte para valores efectivamente superiores (duas três vezes ao que o modelo de Davidson prevê), o que pode ser entendido na base da existência de um volume morto importante e com a porosidade de um leito fixo, eventualmente localizado nas vizinhanças do distribuidor.

Para além das limitações nas ferramentas analíticas e de cálculo, é necessário ter sempre presente as limitações que a aplicação destes modelos e técnicas a reactores multifásicos apresentam (como é o caso dos reactores de leito fluidizado onde ocorrem reacções entre o coque e gases). De facto recorde-se que estas técnicas podem esclarecer o padrão de escoamento do fluido mas não permitem certamente esclarecer como se distribuem as partículas reactivas sólidos pelas várias fases, exigindo portanto pressupostos que só poderão ser validados com outro tipo de informações. Recorde-se que diferentes fluxos podem dar resultados iguais em termos de distribuição de tempos de residência, pelo que a  $E(t)$  obtida experimentalmente deve ser olhada somente suportando a evidência da validade do proposto modelo de reactor.

A utilidade da curva  $E(t)$  observada na modelização de reactores heterogéneos é, em princípio, relativamente qualitativa devendo restringir-se às condições de ensaio (e os ensaios foram feitos a frio); no presente caso a sua utilidade é ainda condicionada pelo facto de ser desconhecido o modo como se distribuem as partículas reactivas pelas várias fases. Por outro lado, a importância do modelo de escoamento e seus parâmetros é tanto maior quanto maior for a conversão e quanto maiores forem as limitações impostas à transferência de massa entre fases no leito.

## Nomenclatura do Capítulo 6

a	- Área interfacial das bolhas por unidade de volume do leito	$[m_b^2 \cdot m_r^{-3}]$
A	- Área da secção livre do reactor	$[m^2]$
$C_A$	- Concentração de A no gás	$[kmol \cdot m_f^{-3}]$
$C_o(t)$	- Concentração de traçador no estímulo num determinado instante t	$[[kmol \cdot m_f^{-3}]$
$C(t)$	- Concentração de traçador na resposta num determinado instante t	$[kmol \cdot m_f^{-3}]$
D	- Atraso de um reactor pistão	$[s]$
$E(t)$	- Curva de resposta normalizada ao estímulo impulso (função de densidade de tempos de residência)	$[s^{-1}]$
$F(t)$	- Curva de resposta normalizada ao estímulo degrau (função de distribuição de tempos de residência)	$[-]$
H	- Altura do leito fluidizado	$[m]$
$k_{12}$	- Coeficiente de transferência de massa local entre a fase bolha e a fase emulsão	$[m_f^3 \cdot m_b^{-2} \cdot s^{-1}]$
$k_m$	- Coeficiente de transferência de massa médio entre a fase bolha e a fase emulsão válido para todo o leito	$[[m_f^3 \cdot m_b^{-2} \cdot s^{-1}]$
N	- Número de moles de traçador presentes num estímulo impulso	$[kmol]$
p	- Parâmetro de dispersão da distribuição gama	$[-]$
$s^2$	- Variância	$[s^2]$
$s^3$	- Assimetria	$[s^3]$
t	- Variável tempo	$[s]$
$t_0$	- Variável tempo	$[s]$
$\bar{t}$	- Tempo médio de residência	$[s]$
u	- Velocidade superficial de escoamento	$[m_f^3 \cdot m_b^{-2} \cdot s^{-1}]$
v	- Caudal volumétrico	$[m_f^3 \cdot s^{-1}]$
V	- Volume do reactor	$[m^3]$
z	- Comprimento	$[m]$
$\delta(t-t_0)$	- Função de Dirac	$[s^{-1}]$
$H(t-t_0)$	- Função de Heaviside	$[-]$
$\beta$	- Fração do caudal total que atravessa o leito na forma de bolhas	$[-]$
$\tau$	- Tempo de processamento	$[s]$
$\Delta p_L$	- Perda de carga através do leito	$[mbar]$
$\Delta p_{L+D}$	- Perda de carga através do leito+distribuidor	$[mbar]$
$\varepsilon_b$	- Fração do volume do reactor ocupado pelas bolhas	$[-]$

Nota: (ver também Nomenclatura do Capítulo 5)

## Referências do Capítulo 6

- Aarsen, F.J. van den, (1985), Fluidized Bed Wood Gasifier Performance and Modeling, PhD Thesis, Technische Hogeschool Twente.
- Bendat, J.S., and Piersol, A.G., (1971), Random Data: Analysis and Measurements Procedures, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Boyland, P., (1991), Guide to Standard MATHEMATICA Package - Technical Report, Wolfram Research, Inc..
- Coulson, J.M., e Richardson, J.F., (1982), Tecnologia Química. Vol III, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- Davidson, J.F. and Harrison, D., (1963), Fluidised particles, Cambridge University Press.
- Gibbs, B. M., (1974), Gas Residence Time Distributions in a Fluidised Bed, PhD Thesis, Dep. Chem. Eng. and Fuel Techn., Univ. Sheffield, England.
- Grace, J.F. (1986), "Modelling and Simulation of Two-Phase Fluidized Bed Reactors", NATO ASI Ser., Ser. E., 116 (Chem. React. Des. Technol.), pp245-289.
- Kafarov, V., (1976), Cybernetic Methods in Chemistry & Chemical Engineering, MIR Publishers, Moscow.
- Kuc, R., (1988), Introduction to Digital Signal Processing, Electrical Engineering Series, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Kuester, J.L. and Mize, J.H., (1973), Optimization Techniques with FORTRAN, McGraw Hill Book, New York.
- Levenspiel, O., (1972), Chemical Reaction Engineering, .2<sup>nd</sup> ed., Wiley Internacional Edition, John Wiley & Sons, New York.
- Kunii, D. and Levenspiel, O., (1991), Fluidization Engineering, .2<sup>nd</sup> ed., Series in Chemical Engineering, Butterworth-Heinemann, Stoneham, USA..
- Matos, M.A.A., (1988), Cinética da Redução do Óxido Nítrico (NO) pelo Coque em Leito Fluidizado, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Otnes, R.K., and Enochson, L., (1978), Applied Time Series Analysis. Vol I: Basic Techniques, Wiley.
- Seborg, D.E., Edgar T.F. and Mellichamp, D.A., (1989), Process Dynamics and Control, Wiley Series in Chemical Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Toomey, R.D. and Johnstone, H.F., (1952), Chem. Eng. Prog., **48**, pp220.
- Wen, C.Y. and Fan, L.T., (1975), Models for Flow Systems and Chemical Reactors, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Westerterp, K.R., van Swaaij, W.P.M. & Beenackers, A.A.C.M., (1984), Chemical Reactor Design and Operation, 2nd ed., John Wiley & Sons, Chichester.
- Werther, J., (1978), Chem. Ing. Techn., **50**, 11, pp850-860.

(Nota: ver também Referências do Capítulo 5)



## Capítulo 7 - Equilíbrio químico nas reacções de combustão em fase homogénea e heterogénea

Os estudos de equilíbrio químico fornecem uma base de trabalho para a compreensão de fenómenos de interacção da matéria. Neste capítulo apresenta-se um estudo relativo ao equilíbrio químico envolvendo espécies nitrogenadas durante a gasificação de coque a alta temperatura e à pressão atmosférica, bem como a base teórica de um algoritmo de optimização não linear aplicado ao cálculo de equilíbrio químico.

Sabe-se que os resultados obtidos podem apresentar pouco interesse prático por a composição de equilíbrio poder ser bastante diferente da composição efectiva nas circunstâncias em estudo, e que derivam de os processos se desenrolarem irreversivelmente sob condições de dependem das características das velocidades das reacções químicas em que se envolvem. No caso de espécies heterogéneas este interesse é provavelmente ainda menor já que apenas são conhecidas as propriedades termodinâmicas de sólidos cristalinos (ex. grafite), enquanto que os sólidos que se dispõem não são nem cristalinos nem puros; adicionalmente a caracterização termodinâmica das espécies que existem quimicamente adsorvidas à superfície do coque não foi ainda feita, pois nem sequer são bem caracterizadas essas espécies em termos de composição e ligações químicas.

Contudo, esta ferramenta de análise da composição de uma mistura pela via do equilíbrio químico, dá indicações que permitem determinar quais são as espécies que se espera ser mais abundantes em condições especificadas de abundância elementar, temperatura e pressão.

### 7.1 - A formulação do equilíbrio químico

A segunda lei da termodinâmica fornece o suporte teórico que descreve o estado de equilíbrio, ou seja as funções de estado que indicam em que direcção deve evoluir um processo natural e espontâneo. A energia livre de Gibbs é a função de estado mais conveniente para estudar a evolução de um sistema termodinâmico a pressão e a temperatura constantes, que sendo duas variáveis termodinâmicas facilmente observáveis e controláveis correspondem a condições de trabalho de grande interesse prático.

Para uma mistura homogénea de  $N$  espécies químicas, de abundância elementar conhecida, a pressão e temperatura constantes, a energia livre de Gibbs é dada por

$$g(T,P,n) = \sum_{i=1}^N n_i g_i(T,P,n_i) \quad (\text{Eq. 7.1})$$

Para uma mistura heterogénea, envolvendo  $\Theta$  fases, a energia livre total do sistema resulta das contribuições de cada composto em cada fase, ou seja

$$g(T,P,n) = \sum_{\alpha=1}^{\Theta} \sum_{i=1}^N g_i^{\alpha} n_i^{\alpha} \quad (\text{Eq. 7.2})$$

Demonstra-se que o sistema evolui até atingir o estado de equilíbrio, condição a que corresponde um valor mínimo para a energia livre de Gibbs ou seja

$$dg(T,P,n) = \sum_{i=1}^N g_i(T,P,n_i) dn_i \quad (\text{Eq. 7.3})$$

Para um sistema fechado, a lei da conservação da massa é dada por

$$\sum_{i=1}^N a_{ki} n_i = b_k \quad , k=1,2...M \quad (\text{Eq. 7.4})$$

A composição de equilíbrio é o número de moles das várias espécies químicas ( $n_i$ ) de tal forma que a energia livre total do sistema,  $g(P,T,\mathbf{n})$ , seja mínima e que o número de espécies elementares no sistema seja constante. A selecção das espécies químicas de interesse poderá ser estabelecida com base em estudos de simulação prévios.

Em Smith and Missen (1982) vêm descritos dois processos de resolução matemática do problema e da formulação de cálculo da composição de equilíbrio: a formulação estequiométrica (faz uso de equações estequiométricas) e a formulação não estequiométrica (considera um problema de optimização não linear sujeito a restrições lineares do tipo igualdade).

## 7.2 - Formulação não estequiométrica

Na análise feita às formulações estequiométrica e não-estequiométrica, tornou-se claro que os métodos de optimização teriam preferência pelo âmbito de aplicações que poderiam proporcionar, para além desta em específico.

### 7.2.1 - Análise teórica

A composição de equilíbrio ( $\mathbf{n}^*$ ) de um sistema fechado a P,T constantes, verifica-se quando esse sistema atinge um valor mínimo para a energia livre de Gibbs global do sistema composto por N-espécies químicas, calculada a partir da Eq.7.1 e em que a energia livre de cada espécie  $g_i(T,P,n_i)$  é uma função não linear da abundância dessa espécie,  $n_i$ , em que cada espécie química  $i$  é uma combinação inteira dos M elementos químicos considerados, que deverão verificar a conservação da massa.

A formulação não-estequiométrica entende o problema colocado como idêntico ao da minimização de uma função não linear de N variáveis (N-espécies químicas, combinação inteira de M ou menos elementos químicos), sujeito a M restrições de tipo igualdade (balanço mássico de cada um dos M elementos químicos indivisíveis), ou seja

$$\text{Min } f(\mathbf{n}) = \text{Min} \sum_{i=1}^N n_i g_i \quad (\text{Eq. 7.5})$$

sujeito a

$$h_k(\mathbf{n}) = b - A n = b_k - \sum_{i=1}^N a_{ki} n_i \quad , k=1,2...M \quad (\text{Eq. 7.6})$$

### 7.2.2 - Método de resolução numérica

A forma mais adequada de resolver um problema com restrições é a sua transformação num novo problema mas sem restrições. O método clássico de remoção das restrições da Eq.7.5 consiste em

introduzir um conjunto de M variáveis adicionais denominadas de multiplicadores de Lagrange ( $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M$ ) (Dempster and Adby, 1963). De acordo com este método, o problema dado é equivalente a

$$\text{Min } L(n, \lambda) = \text{Min} \left\{ f(n) + \sum_{k=1}^M \lambda_k h_k(n) \right\} \quad (\text{Eq. 7.7})$$

Se todas as funções do problema forem continuamente diferenciáveis, e para que  $n^*$  seja um mínimo local de  $f(n)$ , demonstra-se ser necessário que existam  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M$  tais que

$$\nabla f(n^*) + \sum_{k=1}^M \lambda_k \nabla h_k(n^*) = 0 \quad (\text{Eq. 7.8})$$

Esta condição designa-se condição de optimalidade de Kuhn-Tucker. O cálculo do mínimo consiste em determinar as N+M variáveis ( $n_1, n_2, \dots, n_N, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_M$ ), resolvendo o sistema de N+M equações não lineares

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial L}{\partial n} \right)_\lambda = \nabla f(n) + \lambda^T A = 0 \\ \left( \frac{\partial L}{\partial n} \right)_n = b - A n = 0 \end{cases} \quad (\text{Eq. 7.9})$$

Se todas as funções do problema forem diferenciáveis e estritamente convexas, ou seja, se a matriz hessiana (ver Anexo 7.1) for simétrica e positivo definida, neste caso demonstra-se que existe um óptimo global e único (Adby and Dempster, 1974). A resolução deste sistema de equações não lineares em  $n_i$  faz-se por via iterativa por resolução de sistemas de equações lineares aproximados. A forma mais usual de realizar estas aproximações consiste na linearização da função objectivo por aproximação de uma série de Taylor desprezando os termos de ordem igual ou superior à segunda. Fazendo  $f(n^*) \approx f(n + \Delta n)$  e usando a aproximação de Taylor à Eq.7.5 é possível gerar soluções mais aproximadas ao mínimo; este método designa-se de quasi-Newton (Adby and Dempster, 1974). O problema dado é pois equivalente a

$$\text{Min } f(n + \Delta n) = \text{Min} \left\{ f(n) + g^T \Delta n + \frac{1}{2} \Delta n^T H \Delta n \right\} \quad (\text{Eq. 7.10})$$

sujeito a

$$A(n + \Delta n) - b = A \Delta n + A n - b = A \Delta n = 0 \quad (\text{Eq. 7.11})$$

A remoção das restrições com a introdução dos multiplicadores de Lagrange origina

$$\text{Min } L(n, \lambda) = \text{Min} \left\{ f(n) + g^T \Delta n + \frac{1}{2} \Delta n^T H \Delta n + \lambda^T A \Delta n \right\} \quad (\text{Eq. 7.12})$$

e aplicando a condição de optimalidade de Kuhn-Tucker vem

$$\begin{cases} \nabla_n L(n, \lambda) = g + \Delta n^T H + \lambda^T A = 0 \\ \nabla_\lambda L(n, \lambda) = A \Delta n = 0 \end{cases} \quad (\text{Eq. 7.13})$$

ou seja, em outra notação,

$$\begin{bmatrix} \Delta n^T & \lambda^T \\ 0 & \Delta n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H \\ A \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H & A^T \\ A & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta n \\ \lambda \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -g \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 7.14})$$

Este sistema de equações lineares pode ser resolvido pelos métodos tradicionais. A solução conseguida é uma solução de recorrência correspondente à m-ésima iteração

$$n^{(m+1)} = n^{(m)} + \omega^{(m)} \Delta n^{(m)} \quad (\text{Eq. 7.15})$$

em  $\omega^{(m)}$  é um escalar denominado factor de relaxação. O método de resolução apresentado é de 2ª ordem e denomina-se de "large step gradient method" sendo dos mais efectivos e mais largamente usados (Dempster and Adby, 1963).

### 7.2.3 - Factor de relaxação

O avanço do vector solução de uma iteração para a seguinte pode necessitar de "ajuda" com vista ou a moderar ou a acelerar o processo de convergência. Para o efeito usa-se um escalar calculado em cada iteração denominado de factor de relaxação  $\omega$ . Neste caso o factor é de sub-relaxação ( $0 < \omega \leq 1$ ) e a sua selecção é feita tal que em cada iteração se verifique

$$n^{(m+1)} = n^{(m)} + \omega^{(m)} \Delta n^{(m)} > 0 \quad (\text{Eq. 7.16})$$

A pesquisa de  $\omega^{(m)}$  faz-se por bissecção sucessiva, a partir do valor inicial  $\omega^{(0)}=1$  até que se verifique aquela condição.

### 7.2.4 - Critério de convergência

O procedimento iterativo definido pela Eq.7.15 terminaria idealmente quando  $|n^{(m)} - n^*| \leq \epsilon$ , em que  $n^*$  é a solução e  $\epsilon$  é um número pequeno positivo. Como  $n^*$  não é conhecido são necessários outros critérios de convergência mais práticos. O critério usado neste algoritmo é dado por

$$\left| \frac{\Delta n^{(m)}}{n^{(m)}} \right| \leq \epsilon \quad (\text{Eq. 7.17})$$

### 7.2.5 - Solução inicial

Um procedimento iterativo precisa de uma solução inicial para poder arrancar. Para um pequeno número de espécies ou para problemas em que apenas se faz variar a temperatura ou a pressão, o cálculo de uma solução inicial manual não oferece grandes dificuldades. No entanto este procedimento passa a ser moroso e penoso quando se pretende simular a presença de variado número de espécies e/ou variadas condições de abundância dos elementos químicos. Para ultrapassar estas dificuldades usa-se normalmente um algoritmo de resolução numérica de optimização linear (ou programação linear) de um problema aproximado ao problema dado

$$\text{Min} \sum_{i=1}^N n_i g_i \approx \text{Min} \sum_{i=1}^N n_i g_i^0 \quad (\text{Eq. 7.18})$$

sujeito a

$$h_k(n) = b - A n = b_k - \sum_{i=1}^N a_{ki} n_i = 0, \quad k=1,2,\dots,M \quad (\text{Eq. 7.19})$$

## 7.2.6 - A energia livre de uma espécie química

Sandler (1977) apresenta uma abordagem bastante completa da determinação da energia livre de uma espécie química pura ou em mistura. Na Tab.7.1 está reunida a informação necessária ao tipo de problemas tratados neste trabalho para espécies químicas gasosas e sólidas.

Tabela 7.1 – Energia livre de uma espécie gasosa ideal ou sólida, pura ou em mistura

Substância	Gás ideal	Sólido
puro	$\bar{g}_i = g_i^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$	$\bar{g}_i = g_i^\circ$
mistura	$g_i = \bar{g}_i^\circ + RT \ln y_i$	$g_i = \bar{g}_i^\circ$

$$\text{com } g_i^\circ = g_i(T, P^\circ, y_i=1), \bar{g}_i = g_i(T, P^\circ, y_i) \text{ e } y_i = \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n_T}$$

Para as espécies gasosas foi usada a aproximação dos gases ideais. Para as espécies sólidas, em termos estruturais e com excepção dos metais e das ligas metálicas, o que existe de facto são regiões de fases sólidas puras no seu estado cristalino usual (Sandler, 1977), pelo que o estado sólido pode ser considerado como um aglomerado de espécies puras cada qual possuindo a energia livre do composto puro. Neste trabalho fez-se uso da grafite como única espécie sólida, mas é certamente um assunto de grande interesse teórico e prático o estudo da energia livre de coques obtidos de carvões desvolatilizados envolvendo os mais relevantes elementos CHONS, bem como dos complexos de superfície ...

Dependendo da temperatura e pressão absolutas e da composição da mistura ( $n_i$ ), o cálculo da energia livre de cada espécie na mistura multifásica ( $g$ ) faz-se a partir da energia livre de formação padrão da substância pura ( $g$ ). A energia livre de formação padrão de uma espécie química é a energia livre da reacção de formação dessa espécie a partir dos seus elementos químicos na forma de moléculas simples ( $O_2, H_2, N_2, C_{\text{graf}}$ , etc.), e pode calcular-se a partir de

$$g_i^\circ = g_{i,f}^\circ(T, 1\text{atm}) = \Delta g^\circ = \Delta h^\circ - T\Delta s^\circ \quad (\text{Eq. 7.20})$$

em que

$$\Delta h^\circ = \sum_{j=1}^M v_j h_{j,f,T}^\circ = \sum_{j=1}^M v_j h_{j,f,298}^\circ + \sum_{j=1}^M v_j (h_{j,T}^\circ - h_{j,298}^\circ) \quad (\text{Eq. 7.21})$$

e

$$\Delta s^\circ = \sum_{j=1}^M v_j s_{j,T}^\circ \quad (\text{Eq. 7.22})$$

em que os coeficientes estequiométricos ( $v_j$ ) são negativos para os reagentes e positivos para os produtos. Os valores de  $h_{j,298}^\circ$ , ( $h_{j,T}^\circ - h_{j,298}^\circ$ ) e  $s_{j,T}^\circ$  vêm nas Tabelas de JANNAF (Stull and Prophet, 1971).

Se a mistura gasosa incluir ainda um gás de suporte que não participe nas reacções, como por exemplo o árgon, então a função a minimizar dada pela Eq.7.5, reescreve-se como

$$f(n) = \sum_{i=1}^N n_i g_i + n_0 \ln \frac{n_0}{n_T} \quad (\text{Eq. 7.23})$$

com

$$n_T = \sum_{i=1}^N n_i + n_0 \quad (\text{Eq. 7.24})$$

### 7.2.7 - O jacobiano e o hessiano

A homogeneidade ou heterogeneidade da mistura influenciam decisivamente o jacobiano e o hessiano. Para uma mistura em fase gasosa, a energia livre de Gibbs a  $P, T = \text{const.}$  é dada pela Eq.7.1, de onde facilmente se verifica que jacobiano é um vector N dado por

$$\frac{\partial f}{\partial n_i} = g_i^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} + RT \ln \frac{n_i}{n_T} \quad , i=1,2,\dots,N \quad (\text{Eq. 7.25})$$

e o hessiano é uma matriz  $N \times N$  dada por

$$\frac{\partial}{\partial n_j} \left( \frac{\partial f}{\partial n_i} \right) = \left( \frac{\delta_{ij}}{n_i} - \frac{1}{n_T} \right) RT \quad , i,j=1,2,\dots,N \quad (\text{Eq. 7.26})$$

em que

$$\sum_{i=1}^N n_i = n_T \quad (\text{Eq. 7.27})$$

Para uma mistura heterogénea gás+sólido, o jacobiano é um vector com dimensão  $(N+NS)$  e o hessiano é uma matriz com dimensão  $(N+NS) \times (N+NS)$ . Para as espécies gasosas apenas o jacobiano e o hessiano são dadas pelas Eqs.25 e 26. Para as espécies sólidas o jacobiano é dado por

$$\frac{\partial f}{\partial n_i} = g_i^\circ \quad , i=N+1, N+2, \dots, N+NS \quad (\text{Eq. 7.28})$$

e o hessiano relativo às espécies sólidas apenas (submatriz  $NS \times NS$ ) é dado por

$$\frac{\partial}{\partial n_j} \left( \frac{\partial f}{\partial n_i} \right) = 0 \quad , i,j=N+1, N+2, \dots, N+NS \quad (\text{Eq. 7.29})$$

cruzadas (submatrizes  $N \times NS$  e  $NS \times N$ ) é também nulo

$$\frac{\partial}{\partial n_j} \left( \frac{\partial f}{\partial n_i} \right) = 0 \quad , j,i=1,2,\dots,N; i,j=N+1, N+2, \dots, N+NS \quad (\text{Eq. 7.30})$$

### 7.2.8 - Códigos computacionais

Em Smith and Missen (1982) vêm listados um conjunto de códigos computacionais, dos quais foram seleccionados, transcritos e adaptados dois deles: o BNR (**B**rikley,**N**ASA,**R**AND), que usa um algoritmo baseado na formulação não-estequiométrica, e o VCS (**V**illars,**C**ruise,**S**mith), que faz uso de um algoritmo baseado na formulação estequiométrica.

O código computacional de optimização não linear desenvolvido neste trabalho a partir dos conceitos atrás apresentados e aplicado ao cálculo de problemas de **Optimização Não Linear em Equilíbrio Químico**, foi denominado de ONLEQ. Todos estes códigos estão escritos em FORTRAN.

### 7.3 - Métodos auxiliares e complementares

A avaliação das performances dos vários programas anteriormente referidos (ONLEQ, BNR e VCS) foi ensaiada em várias aplicações. Sob o ponto de vista prático impunha-se criar um ambiente comum a todos os códigos que minimizasse a intervenção do operador, e que integrasse nomeadamente o cálculo da energia livre padrão de cada espécie ( $g_i^0$ ), o cálculo de uma solução inicial ( $n_i^{(0)}$ ), o cálculo da solução do problema de equilíbrio químico e a representação gráfica dos resultados.

O processo utilizado para aceder à energia livre padrão iniciou-se com a construção de uma base de dados abrangendo mais de 60 espécies químicas, preparada a partir das Tabelas de JANNAF (1971). Esta base de dados era acedida a partir da referência da espécie, e calculados os valores às temperaturas pretendidas a partir da interpolação dos valores tabelados (Conte and de Boor, 1980).

As soluções iniciais de cada problema foram determinadas por um algoritmo de optimização linear, tendo sido elaborado um código computacional com o método Simplex. Durante a realização de testes a este algoritmo verificou-se que no caso de se fornecer uma composição elementar que correspondesse a uma estequiometria exacta o problema degenerava. Felizmente a resolução deste problema parece simples, bastando aumentar ligeiramente a abundância de qualquer dos elementos (0.01 % é suficiente!...).

Deste modo, os dados essenciais ao cálculo do equilíbrio químico de uma mistura incluem apenas: a temperatura, a pressão, o número e abundância dos elementos químicos presentes, o número e referência das espécies químicas a considerar. Os critérios usados para estabelecer as espécies químicas a considerar teve em conta o enfoque: as espécies nitrogenadas. As espécies tabeladas ionizadas não foram consideradas por a formulação não incluir o balanço de cargas.

### 7.4 - Resultados

Uma análise dos resultados sob os pontos de vista da validade do algoritmo apresentado bem como do rigor das soluções obtidas e do esforço computacional necessário numa perspectiva comparada foi apresentada por Matos (1992), que ensaiou os vários programas para diferentes tipos de problemas ou dados.

#### 7.4.1 - Equilíbrio químico homogéneo

Nos problemas homogéneos, e no exemplo de teste considerado pela combustão estequiométrica do propano em ar/O<sub>2</sub> a 2200 K, 40 atm, envolvendo 8 espécies e 3 elementos químicos (ver Smith and Missen, 1982), verificou-se uma grande semelhança nas soluções e no número de iterações efectuadas pelos vários programas (Matos, 1992). Contudo, para um número de espécies pouco superior a 20, o ONLEQ apresentou dificuldades notórias de convergência, o que leva a crer que a implementação directa da teoria não produz um algoritmo computacionalmente robusto.

#### 7.4.2 - Equilíbrio químico heterogéneo

O programa BNR foi incapaz de resolver este tipo de problemas, como aliás já se podia inferir de Smith and Missen (1982). Por outro lado o VCS ofereceu sempre soluções sem dificuldades.

Baseado na mesma teoria do BNR, o algoritmo do ONLEQ encontrou a mesma dificuldade. No entanto, e porque se possuía um conhecimento íntimo do código, foi possível localizar e compreender a natureza do problema, e, após o ensaio de várias tentativas, encontrar uma solução que permitiu a formulação não-estequiométrica resolver também este tipo de problemas. Em situação de equilíbrio heterogéneo o ONLEQ conseguia soluções muito semelhantes ao VCS, embora a sua "performance" computacional se deteriorasse bastante com o aumento do número de espécies (ver Tabela 7.3), e não conseguisse mesmo convergência em alguns problemas com cerca de 25 espécies. O facto de existir um

termo linear na função objectivo (resultante da presença de uma espécie sólida) ocasionava a existência de uma linha de zeros na matriz hessiana (a 2ª derivada é nula) tornando o problema insolúvel. À semelhança dos métodos de optimização que fazem uso de penalizações à matriz hessiana por adição da matriz identidade multiplicada por um escalar  $\xi$  (ex. 0.001), impôs-se a adição de um termo apenas às espécies sólidas, substituindo a Eq.7.29 por

$$\frac{\partial}{\partial n_j} \left( \frac{\partial f}{\partial n_i} \right) = \delta_{ij} \xi \ln n_i, \quad i,j=N+1,N+2\dots N+NS \quad (\text{Eq. 7.31})$$

Usando a técnica computacional exposta, e atendendo às melhores performances computacionais do VCS, foi possível seleccionar um conjunto de espécies químicas e calcular a composição de equilíbrio a várias temperaturas, para a gasificação/combustão de carvão com ar correspondendo a uma mistura heterogénea subestequiométrica em relação ao oxigénio, mantendo constante a abundância de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre (Matos *et al.*, 1991), de que se reproduz um exemplo de resultado na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 – Composição de equilíbrio (moles) resultante da combustão sub-estequiométrica do coque em ar a 900 K e a 1 atm (CHONS (moles) 1/.0739/1.0389/7.5247/.005).

Espécie	VCS	ONLEQ
N <sub>2</sub>	3.762354D+00	3,762354E+00
CO	4.726578D-01	4.726578E-01
CO <sub>2</sub>	2.787875D-01	2.787874E-01
H <sub>2</sub>	2.689392D-02	2.689393E-02
H <sub>2</sub> S	3.192693D-03	3.192693E-03
C <sub>graf</sub>	2.467471D-01	2.467472E-01
H <sub>2</sub> O	6.859806D-03	6.859800E-03
COS	1.807307D-03	1.807307E-03
NH <sub>3</sub>	2.284461D-06	2.284473E-06
HCN	2.737402D-07	2.737406E-07
HNCO	2.728063D-08	2.728068E-08
SO <sub>2</sub>	1.179848D-10	1.179843E-10
H	4.067674D-11	4.067681E-11
OH	9.539694D-15	9.539710E-15
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	6.630344D-16	6.630342E-16
NO	8.656851D-17	8.656851E-17
N <sub>2</sub> O	6.445417D-21	6.445418E-21
O	1.962077D-23	1.962077E-23
O <sub>2</sub>	2.976316D-24	3.219780E-22
NO <sub>2</sub>	1.764169D-29	3.580133E-18
G/RT	-2.987496D+01	-2.987496E+01
Moles totais	4.552555D+00	4.552556E+00
Tempo [s]	3	58
Iterações	14	88

## 7.5 - Distribuição de produtos azotados durante a gasificação do carvão

A composição de equilíbrio prevista pela termodinâmica é perfeitamente independente dos compostos em que os elementos químicos se encontram, apenas dependem das condições de temperatura, pressão e abundância elementar.

A gasificação (combustão) de carvão em leito fluidizado pelo ar em duplo estágio é feita a temperaturas de cerca de 1125 K, em condições subestequiométricas no interior do leito, seguida de adição de ar secundário acima do leito para completar a combustão. Os ensaios laboratoriais efectuados durante este trabalho decorreram na presença de largo excesso de coque e agentes de gasificação muito diluídos em argón.

Foi feito o estudo da distribuição de produtos, e em particular das diversas espécies nitrogenadas, para diversas condições de abundância O/C (oxigénio/carbono) com especial interesse para as reacções de gasificação do coque. As Figuras.7.1 a 7.7 ilustram algumas dessas várias condições, que ilustram com clareza que a abundância de oxigénio é o parâmetro chave em termos do condicionamento que impõe aos produtos.

Quando O/C é inferior a 1, o carbono ocorre nos produtos de equilíbrio sob a forma de grafite, o  $\text{CO}_2$  ocorre preferentemente a temperaturas inferiores a 950 K, sendo substituído pelo CO, que em conjunto removem a larga maioria do oxigénio presente; este comportamento é corroborado de forma semelhante e à mesma temperatura por  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2$  respectivamente; o azoto ocorre substancialmente como  $\text{N}_2$ , mas a alta temperatura há condições para ocorrer algum HCN e HNCO; a baixa temperatura há eventualmente a possibilidade de ocorrer vestígios de  $\text{NH}_3$ ; o nível de NO é demasiado baixo para poder ser observável (ver Figura 7.1 e Figura 7.2).

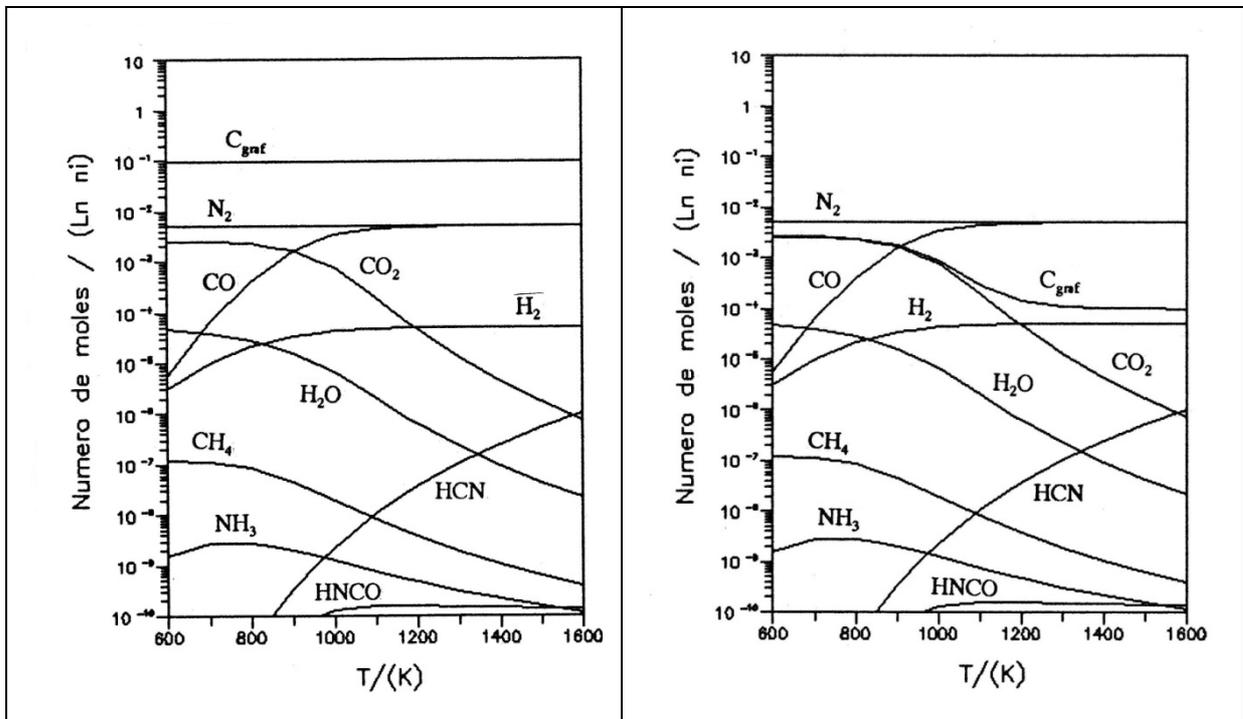


Figura 7.1 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono para CHON (moles) 0.1/0.0001/0.005/0.01

Figura 7.2 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono para CHON (moles) 0.0051/0.0001/0.005/0.01

Quando O/C está compreendido entre 1 e 2, a composição muda radicalmente. Neste contexto, é particularmente notável o facto do  $C_{graf}$  desaparecer de forma abrupta a temperaturas sucessivamente inferiores com o aumento do teor de oxigénio; da mesma forma, o hidrogénio tende a aparecer preferencialmente como  $H_2O$  e em detrimento de  $H_2$ ; azoto ocorre invariavelmente como  $N_2$ , registando-se a diminuição da abundância de compostos do tipo HCN e HNCO em favor de NO, mas mantendo o padrão do  $NH_3$  (ver Figura 7.3, Figura 7.4 e Figura 7.5).

Para O/C superior a 2, todo o carbono tende a aparecer exclusivamente na forma de  $CO_2$ ; o hidrogénio ocorre sob a forma de  $H_2O$ , embora a alta temperatura ocorram quantidades importantes de radicais OH e algum  $H_2$ ; o azoto aparece na forma de  $N_2$ , mas quantidades significativas de NO e  $NO_2$  ocorrem em especial a alta temperatura, enquanto que o  $N_2O$  só ocorre a nível vestigial; formas reduzidas de azoto como o  $NH_3$  não ocorrem (ver Figura 7.6 e Figura 7.7).

Em conclusão, e em relação às formas azotadas, o aparecimento de NO só apresenta condições termodinâmicas de ocorrer a alta temperatura (NO-térmico) sendo fundamentalmente determinado pela

abundância de oxigénio e azoto (do ar de combustão). O  $N_2O$  é uma espécie termodinamicamente desfavorecida, e que nas condições de combustão terá sempre tendência a decompor-se ou a reagir. A presença de  $NH_3$  só tem condições para ocorrer em condições de O/C inferior a 2 e às mais baixas temperaturas; outras espécies reduzidas como o HCN e o HNCO só apresentam condições de ocorrência às temperaturas mais elevadas e em condições de pobreza de oxigénio.

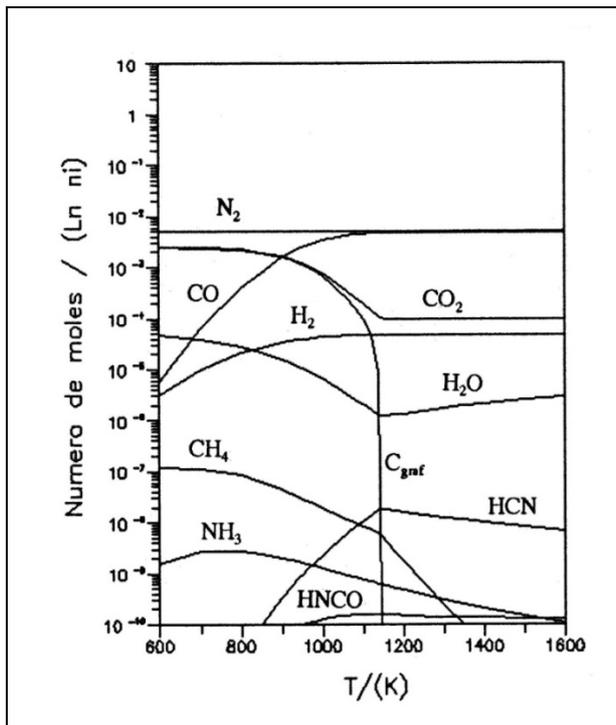


Figura 7.3 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono CHON (moles) 0.0049/0.0001/0.005/0.01

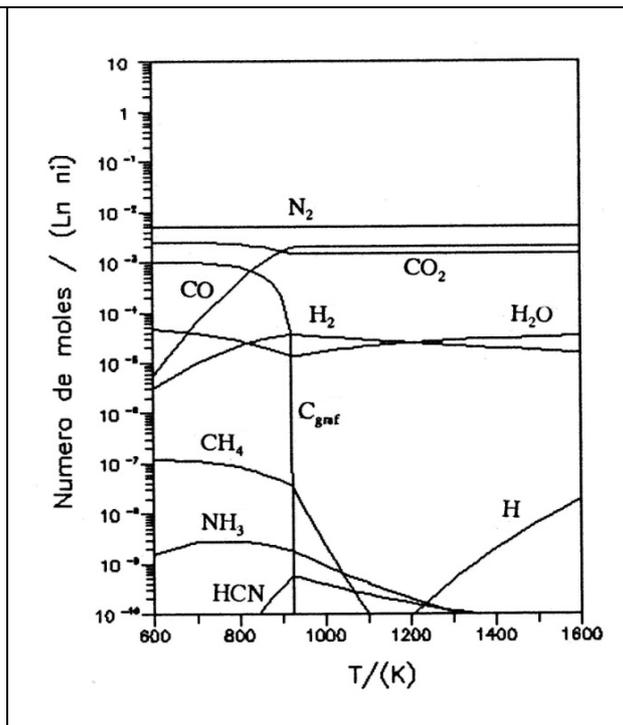


Figura 7.4 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono para CHON (moles) 0.0035/0.0001/0.005/0.01

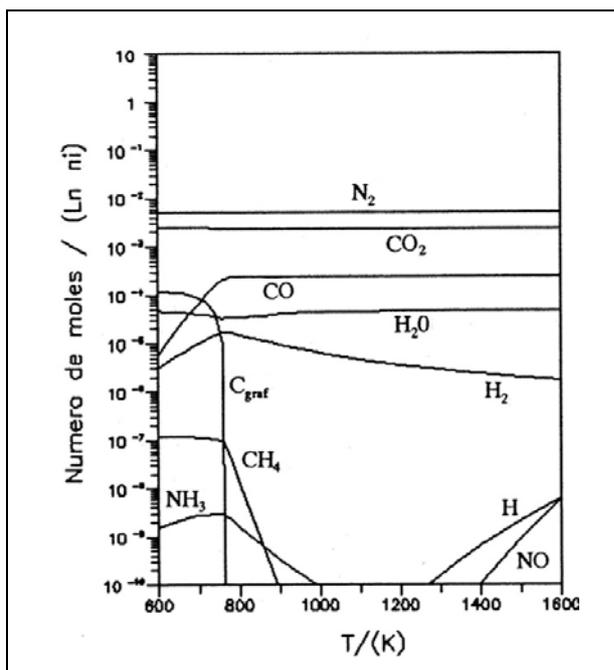


Figura 7.5 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono CHON (moles) 0.0026/0.0001/0.005/0.1

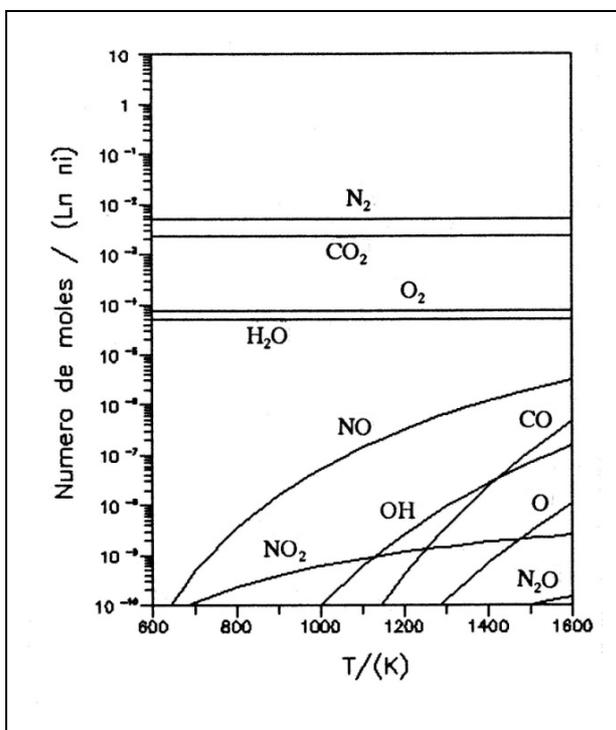


Figura 7.6 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono CHON (moles) 0.0024/0.0001/0.005/0.01

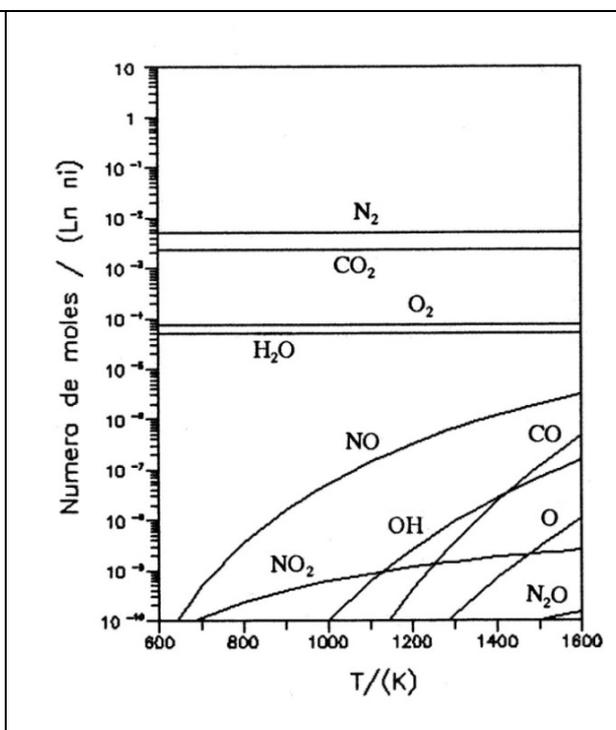


Figura 7.7 – Distribuição de produtos da gasificação do carbono CHON (moles) 0.0024/0.0001/0.005/0.1

Em qualquer caso, convém lembrar que a composição final de equilíbrio para além de poder depender significativamente do conjunto de espécies consideradas no cálculo, pode ainda diferir significativamente daquela que se observa, pois não são considerados os fenómenos resultantes das limitações impostas à velocidade de reacção química com origem quer na transferência de massa quer na cinética.

A partir dos exemplos apresentados, pode verificar-se que se a distribuição de espécies químicas fosse governada apenas pela teoria do equilíbrio químico, a combustão sobrestoquiométrica não daria lugar à presença de CO e NO<sub>x</sub>; isto significa de facto que os processos que governam a velocidade das reacções químicas não propiciam a situação de composição fixa de equilíbrio num intervalo curto de tempo, como demonstra a presença daqueles compostos (intermediários) nos produtos da combustão.

## Nomenclatura do Capítulo 7

$a_{ki}$	- Número de átomos do elemento químico $k$ na espécie $i$	[ - ]
$b_k$	- Número de moles do elemento químico $k$	[ - ]
$g$	- Energia livre de formação padrão de $i$ puro a $P^\circ, T$	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$g_i$	- Energia livre de formação de $i$ puro a $P, T$	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$h_{f,298}$	- Entalpia de formação da espécie $j$ a 298 K, 1 atm	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$(h_{i,T} - h_{i,298})$	- Calor sensível da espécie $j$ a $T$ , 1 atm	[J.mol <sup>-1</sup> ]
$M$	- Número de elementos químicos	[ - ]
$N$	- Número de espécies gasosas reactivas	[ - ]
$NS$	- Número de espécies sólidas (=número de fases sólidas)	[ - ]
$n_i$	- Número de moles da espécie $i$	[mol]
$n_T$	- Número total de moles em fase gasosa	[mol]
$n_0$	- Número de moles de gás inerte	[mol]
$P$	- Pressão absoluta da mistura reaccional	[atm]
$P^\circ$	- Pressão de referência (= 1 )	[atm]
$P_{sat}$	- Pressão de vapor de saturação de uma espécie sólida	[atm]
$P_i$	- Pressão parcial da espécie $i$	[atm]
$R$	- Constante dos gases perfeitos	[J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$s_{i,T}$	- Entropia absoluta da espécie $j$ a $T$ , 1 atm	[J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$T$	- Temperatura absoluta	[K]
$y_i$	- Fração molar da espécie $i$	[ - ]
$\mathbf{g}^T$	- Vector gradiente transposto ou jacobiano	
$H$	- Matriz hessiana	
$\mathcal{L}(n, \lambda)$	- Função Lagrangiana	
$\Delta$	- Operador diferenças finitas	
$\delta_{ij}$	- Delta de Kronecker	
$\Theta$	- Número de fases do sistema	
$\lambda_k$	- Multiplicador de Lagrange	
$\nu_j$	- Coeficiente estequiométrico da espécie $j$ numa dada reacção	
$\omega$	- Factor de sub-relaxação ou passo	

## Referências do Capítulo 7

Adby, P.R. and Dempster, M.A.H., (1974), Introduction to Optimization Methods, Chapman and Hall, London.

Conte, S.D. and de Boor, C., (1980), Elementary Numerical Analysis - An Algorithmic Approach, 3rd ed., McGraw Hill, Singapore.

Matos, M.A.A., (1988), Cinética da Redução do Óxido Nítrico (NO) pelo Coque em Leito Fluidizado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Matos, M.A.A. e Pereira, F.J.M.A. (1992). "Equilíbrio químico nas reacções de combustão e gasificação em fase homogénea e heterogénea", III Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente. Aveiro, Fevereiro de 1992.

Sandler, S.I., (1977), Chemical and Engineering Thermodynamics, John Wiley & Sons, New York.

Smith, W.B. and Missen, R.W., (1982), Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms, John Wiley & Sons, New York.

Stull D.R. and Prophet H., (1971), JANNAF Thermochemical Tables, 2nd ed., NSRDS-NBS 37, National Bureau of Standards, Washington.

## Anexo 7.1 - Jacobiano e hessiano

Se uma função for suficientemente diferenciável, os seus primeiros termos numa expansão multidimensional em série de Taylor são dados por

$$f(\mathbf{n}^*) - f(\mathbf{n} + \Delta\mathbf{n}) = f(\mathbf{n}) + \mathbf{g}^T \Delta\mathbf{n} + \frac{1}{2} \Delta\mathbf{n}^T \mathbf{H} \Delta\mathbf{n} \quad (\text{Eq.A7.1})$$

em que  $\mathbf{g}^T$  é o gradiente ou o vector  $\mathbf{N}$  das derivadas parciais de primeira ordem de  $f(\mathbf{n})$  ou jacobiano

$$\mathbf{g}^T = \nabla f(\mathbf{n}) = \left[ \frac{\partial f}{\partial n_1} \quad \frac{\partial f}{\partial n_2} \quad \dots \quad \frac{\partial f}{\partial n_n} \right] \quad (\text{Eq.A7.2})$$

$\mathbf{H}$  é a matriz  $N \times N$  das derivadas parciais de segunda ordem de  $f(\mathbf{n})$ , ou hessiano

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial n_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial n_1 \partial n_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial n_1 \partial n_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial n_2 \partial n_1} & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \frac{\partial^2 f}{\partial n_n \partial n_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial n_n \partial n_2} & & \frac{\partial^2 f}{\partial n_n^2} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq.A7.3})$$

e  $\Delta\mathbf{n}$  é o vector dos incrementos ao vector das variáveis  $\mathbf{n}$ .



## Capítulo 8 - Resultados experimentais e sua análise

A combustão de carvão em leito fluidizado é um conjunto de reacções envolvendo agentes gasosos de gasificação da matéria sólida, mas também incluem um amplo conjunto de reacções em fase gasosa e reacções em que os vários materiais presentes no leito, incluindo o próprio coque, actuam como catalisadores. A análise do ambiente reaccional em que participam os óxidos de azoto na gasificação do coque e que ocorre na presença de maiores ou menores quantidades de  $O_2$ ,  $CO$  e  $CO_2$ , e em outras circunstâncias  $H_2O$ , mostrou que conjuntamente com as reacções heterogéneas de gasificação há condições para a ocorrência simultânea de reacções homogéneas e heterogéneas catalíticas envolvendo o  $CO$  que é um produto que decorre da gasificação do coque. O problema em questão é pois, antes de mais determinar a importância relativa das várias reacções.

Foi apresentado em capítulo anterior, um modelo de reactor de leito fluidizado aplicado ao cálculo dos parâmetros cinéticos da reacção heterogénea do  $NO$  com o coque, tendo sido ainda referidas as diversas potencialidades e limitações de que se reveste o sistema experimental, e apontadas algumas condições operacionais do sistema experimental dentro das quais foi idealizado o modelo de leito fluidizado na sua aplicação à determinação de cinéticas heterogéneas.

A disponibilidade de um sistema experimental de análise gasosa envolvendo um maior número de componentes, em conjunto com um sistema de controlo e aquisição automática de dados, permitiu a realização de ensaios em que se fizeram variar diversos parâmetros operacionais (nomeadamente de temperatura e natureza dos reagentes) e aceder à composição dos produtos de reacção, à verificação do balanço mássico de algumas espécies. A disponibilidade de nova informação permite a elaboração de modelos mais complexos, com mais mecanismos reaccionais, exigindo o reenquadramento do procedimento de modelização e um muito maior esforço experimental, quando o objectivo é o da determinação dos parâmetros cinéticos dessas reacções.

Neste capítulo apresenta-se os modelos de análise e os resultados dos ensaios experimentais envolvidos na determinação dos parâmetros cinéticos das reacções heterogéneas de gasificação do coque com o  $N_2O$ ,  $NO$  e  $O_2$ , em leito fluidizado fazendo uso do reactor laboratorial RLFZ já descrito.

### 8.1 - Mecanismos de reacção e equações cinéticas

A equação de balanço mássico de uma substância  $A$  presente num reactor químico foi traduzida pela Eq.5.1. O termo de reacção química local homogénea e/ou heterogénea ( $-R_A$ ), é dado por uma combinação de uma ou mais reacções "elementares" ( $-r_A$ ), cujo formato está dependente do número de reagentes envolvidos, do mecanismo de reacção química de aparecimento e desaparecimento da substância (isto é da lei cinética que governa a reacção) e, no caso das reacções heterogéneas, depende ainda das eventuais limitações à transferência de massa na camada limite externa e através dos poros dos sólidos reactivos presentes.

As reacções químicas em estudo compreendem as reacções heterogéneas de gasificação do coque pelos  $N_2O$ ,  $NO$  e  $O_2$ , mas também as reacções homogéneas e heterogéneas catalíticas com o  $CO$  e de

decomposição do  $N_2O$ . A aproximação a um mecanismo de reacção química, que envolve vários passos elementares, por um mecanismo global arbitrário num único passo, resulta da necessidade de traduzir a lei cinética por uma expressão com um formato muito simples. Esta simplificação para a lei cinética é aceitável quando se tem como finalidade o projecto de reactores (Smith, 1981), mas, e em virtude da complexidade dos fenómenos, também na preparação de modelos de combustão destinados à previsão da emissão de poluentes em reactores heterogéneos tais como os leitos fluidizados. Na modelização das reacções de combustão de hidrocarbonetos em fase gasosa já existem descrições mecanísticas detalhadas, consideradas necessárias para a previsão da formação de poluentes. No Anexo A8.1 apresenta-se uma discussão qualitativa sumária sobre os mecanismos detalhados e globais de reacção química homogénea e heterogénea.

Neste trabalho não há a pretensão de modelizar os mecanismos de reacção, isto é, a cadeia de reacções que envolve a conversão de um reagente num produto, mas tão só encontrar um modelo simples que possa interpretar os dados obtidos para um escasso número de espécies, de entre um pouco maior número de espécies que compõem a larga maioria do balanço mássico. A forma mais simples da equação cinética é a chamada lei da potência, dada por uma função com o formato do tipo

$$(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta \quad (\text{Eq. 8.1})$$

em que  $k$  é a constante cinética da reacção homogénea de ordem  $\alpha+\beta$  definida com base no volume de fluido, e  $C_A$ ,  $C_D$  são as concentrações locais das substâncias reagentes A e D no fluido.

De acordo com o exposto, as reacções serão, em princípio, consideradas irreversíveis e de primeira ordem em cada reagente interveniente, quer para reacções homogéneas quer heterogéneas (catalíticas ou não), aliás, a exemplo do que sucede com grande maioria dos trabalhos disponíveis sobre este assunto. Naturalmente que o nível de complexidade adoptado para as equações cinéticas também está dependente dos dados experimentais de que é possível dispor, isto é, o número de espécies analisadas e as condições operacionais utilizadas. No presente caso, e em princípio, se a reacção envolver um única espécie será de primeira ordem; se envolver duas espécies será de segunda ordem global e de primeira em cada reagente.

Para as reacções heterogéneas, o modelo mais simples da reacção de gasificação do coque por um gás é dado por uma equação cinética de primeira ordem em relação ao reagente de gasificação; a velocidade local de reacção heterogénea é dada por

$$(-r_A) = k_4 C_A \quad (\text{Eq. 8.2})$$

em que  $k_4$  é a constante cinética da reacção heterogénea de primeira ordem definida com base na massa de sólido reactivo,  $C_A$  é a concentração local de A no fluido junto à superfície interna ou externa da partícula sólida porosa de catalisador ou sólido reactivo. Para as reacções catalíticas envolvendo dois gases, pode adoptar-se um formato semelhante ao dado, por exemplo, por

$$(-r_A) = k_2 C_A C_D \quad (\text{Eq. 8.3})$$

em que  $k_2$  é a constante cinética heterogénea de segunda ordem definida com base na massa de sólido reactivo,  $C_A$  e  $C_D$  são as concentrações de A e D locais junto à superfície interna ou externa da partícula sólida porosa de catalisador ou sólido reactivo.

Sob o ponto de vista da utilização em modelos, é necessário estabelecer a dependência funcional da constante cinética homogénea ou heterogénea em relação à temperatura. Tradicionalmente é usado o modelo de Arrhenius

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 8.4})$$

Esta abordagem simplificada e arbitrária também se justifica, para além das razões apontadas, também pelo que se reconhece ser o carácter exploratório de algum do trabalho efectuado com o equipamento, dado que se reconhece a existência de limitações para algumas das várias aplicações em que foi ensaiado.

Os vários agentes de gasificação ensaiados neste trabalho ( $N_2O$ ,  $NO$  e  $O_2$ ), envolvem-se num conjunto de reacções que estão para além da reacção heterogénea simples. De facto, a presença de  $CO$  derivado do ataque ao coque, constitui uma fonte adicional de poder reductor para além do carbono, pelo que é susceptível de reagir com qualquer dos referidos reagentes; estas reacções ocorrem homogeneamente e cataliticamente sobre as superfícies presentes: quartzo e coque. Adicionalmente o  $N_2O$  é instável a alta temperatura pelo que se decompõe homogeneamente e cataliticamente. Um inventário das reacções globais homogeneas e heterogeneas de interesse vem na Tabela 8.1.

Tabela 8.1 – Reacções químicas globais do  $O_2$ ,  $NO$  e  $N_2O$  em árgon durante a combustão de coque em leito fluidizado de partículas de quartzo

Reacção	Reagentes	Produtos	Tipo de reacção	Lei cinética	Observações
R1a	$O_2 + 2CO$	$\rightarrow 2CO_2$	Homogénea	$(-r_A)_{1a} = k_{1a} C_A C_D$	(b)
R1b	$O_2 + 2CO$	$\rightarrow 2CO_2$	Homogénea	$(-r_A)_{1b} = k_{1b} C_A^{1/2} C_D$	(b)
R2	$O_2 + 2CO$	$\rightarrow 2CO_2$	Catalítica (quartzo)	$(-r_A)_2 = k_2 C_A^S C_D^S$	(b)
R3	$O_2 + 2CO$	$\rightarrow 2CO_2$	Catalítica (coque)	$(-r_A)_3 = k_3 C_A^S C_D^S$	(b)
R4	$O_2 + C$	$\rightarrow CO_2$	Heterogénea	$(-r_A)_4 = k_4 C_A^S$	(b)
R5	$O_2 + 2C$	$\rightarrow 2CO$	Heterogénea	$(-r_A)_5 = k_5 C_A^S$	(b)
R6	$NO + CO$	$\rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}N_2$	Homogénea	$(-r_B)_6 = k_6 C_B C_D$	(b)
R7	$NO + CO$	$\rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}N_2$	Catalítica (quartzo)	$(-r_B)_7 = k_7 C_B^S C_D^S$	(b)
R8	$NO + CO$	$\rightarrow CO_2 + \frac{1}{2}N_2$	Catalítica (coque)	$(-r_B)_8 = k_8 C_B^S C_D^S$	(b)
R9	$NO + \frac{1}{2}C$	$\rightarrow \frac{1}{2}CO_2 + \frac{1}{2}N_2$	Heterogénea	$(-r_B)_9 = k_9 C_B^S$	(b)
R10	$NO + C$	$\rightarrow CO + \frac{1}{2}N_2$	Heterogénea	$(-r_B)_{10} = k_{10} C_B^S$	(b)
R11	$N_2O$	$\rightarrow \frac{1}{2}O_2 + N_2$	Homogénea (árgon)	$(-r_C)_{11} = k_{11} C_C$	(b)
R12	$N_2O$	$\rightarrow \frac{1}{2}O_2 + N_2$	Catalítica (quartzo)	$(-r_C)_{12} = k_{12} C_C^S$	(b)
R13	$N_2O$	$\rightarrow \frac{1}{2}O_2 + N_2$	Catalítica (coque)	$(-r_C)_{13} = k_{13} C_C^S$	(b)
R14	$N_2O + CO$	$\rightarrow CO_2 + N_2$	Homogénea	$(-r_C)_{14} = k_{14} C_C C_D$	(b)
R15	$N_2O + CO$	$\rightarrow CO_2 + N_2$	Catalítica (quartzo)	$(-r_C)_{15} = k_{15} C_C^S C_D^S$	(b)
R16	$N_2O + CO$	$\rightarrow CO_2 + N_2$	Catalítica (coque)	$(-r_C)_{16} = k_{16} C_C^S C_D^S$	(b)
R17	$N_2O + \frac{1}{2}C$	$\rightarrow \frac{1}{2}CO_2 + N_2$	Heterogénea	$(-r_C)_{17} = k_{17} C_C^S$	(b)
R18	$N_2O + C$	$\rightarrow CO + N_2$	Heterogénea	$(-r_C)_{18} = k_{18} C_C^S$	(b)
R19	$N_2O$	$\rightarrow NO + \frac{1}{2}N_2$	Homogénea (árgon)	$(-r_C)_{19} = k_{19} C_C$	(b)

Notas: (a) Com  $A=O_2$ ,  $B=NO$ ,  $C=N_2O$ ,  $D=CO$ ,  $E=CO_2$

(b) As unidades da constante de velocidade dependem da forma da equação cinética

Naturalmente, como já foi indicado, a velocidade de desaparecimento local de uma substância A ( $-R_A$ ), é uma combinação de uma ou mais reacções homogeneas e/ou heterogeneas indicadas na Tabela 8.1, envolvendo eventualmente vários gases, apresenta um formato que depende do tipo de reacção e reactor, pelo que será apresentado e desenvolvido caso a caso.

## 8.2 - Reacção química heterogénea em superfícies sólidas

Os modelos de reacções catalíticas heterogéneas em sólidos porosos são conceptualmente idênticos aos modelos de reacções heterogéneas em que a velocidade a que as partículas (sem cinzas) reduzem o seu diâmetro é muito pequena quando comparada com a velocidade a que é gasificada à superfície, de tal forma que para efeitos de modelização em curtos períodos de tempo pode ser considerada constante, em condições operacionais apropriadas.

O modelo de balanço mássico para a ocorrência de uma espécie gasosa no interior de uma partícula esférica porosa reactiva é traduzido por uma equação diferencial ordinária de segunda ordem, idêntica à Eq.5.14, dada por

$$\frac{d^2C}{dr^2}A + \frac{2}{r} \frac{dCA}{dr} - \frac{\rho_C}{De_A}(-r_A) = 0 \quad (\text{Eq. 8.5})$$

que se integra com condições fronteira dadas em  $r=r_2$  por  $C_A=C$  e em  $r=0$  por  $dC_A/dr=0$ , em que  $(-r_A)$  é a velocidade de desaparecimento local de A por unidade de massa de sólido reactivo dada de acordo com um mecanismo cinético apropriado,  $r_2$  é o raio da partícula reactiva e C é a concentração junto à periferia externa da partícula.

No caso das reacções heterogéneas de primeira ordem ( $(-r_A)=k_1C_A$ ), a Eq.8.5 é linear e apresenta solução analítica traduzida na equação de perfil de concentração no interior de uma partícula porosa

$$C_A = \frac{r_2}{r} \frac{\sinh\left(3\Phi \frac{r}{r_2}\right)}{\sinh(3\Phi)} C_A^S \quad (\text{Eq. 8.6})$$

em que o módulo de Thiele  $\Phi$  é dado pelas Eqs.5.16 e 5.21.

A velocidade média referida à unidade de massa em toda a partícula porosa, calcula-se a partir da velocidade de reacção local e da equação do perfil de concentração e integrando para todo o volume da partícula ( $V=4\pi r_2^3/3$ ), de modo semelhante à Eq.5.13, através de

$$(-\bar{r}_A) = \frac{1}{V_c} \int_0^{V_c} (-r_A) dV = \eta k_1 C_A^S \quad (\text{Eq. 8.7})$$

em que ( $V_c=4\pi r_2^3/3$ ) designa o volume da partícula reactiva e  $\eta$  designa o factor de eficiência dado por

$$\eta = \frac{1}{\Phi} \left( \frac{1}{\text{tgh}(3\Phi)} - \frac{1}{3\Phi} \right) \quad (\text{Eq. 8.8})$$

que representa a razão entre a velocidade média e a velocidade máxima da reacção, esta última calculada como se o sólido apresentasse C em todos os seus poros.

No caso das reacções catalíticas de ordem diferente da primeira, envolvendo dois reagentes A e B ligados entre si por uma relação estequiométrica, a Eq.8.5 é uma equação diferencial ordinária de segunda ordem não linear, que tal como a anterior, com condições fronteira definidas em diferentes locais do domínio da variável independente. Contudo ao contrário das reacções com cinética de primeira ordem, não se conhece uma solução analítica para o perfil, pelo que, em alternativa, necessita de ser integrada numericamente. A análise desta equação diferencial mostra que pertence à categoria de problemas de condição fronteira ("boundary value problems"). A resolução numérica desta equação envolve métodos do tipo "shooting methods" ou métodos por diferenças finitas que de momento estão fora do alcance do

trabalho. Com base na equação do perfil poder-se-ia determinar a velocidade média de reacção em toda a partícula e encontrar o valor do factor de eficiência.

Em trabalhos anteriores Matos (1988) fez uso deste modelo de partícula porosa, tendo concluído que os valores calculados para o factor de eficiência relativo à reacção NO/coque de antracite eram próximos da unidade, o que significaria que o reagente penetraria as partículas (pouco porosas) sem dificuldades. No entanto a análise da constante de velocidade de reacção química referida à unidade de massa mostrou claramente que ela dependia do tamanho das partículas, o que se afigurava em contradição com o factor de eficiência (ver sec.5.8). Na tentativa de esclarecer a situação, foram efectuadas várias análises tendentes à caracterização do coque e em particular da sua superfície (ver secs.3.2.4 a 3.2.8), tendo sido evidenciado a partir dos resultados disponíveis que qualquer que fosse a natureza das partículas de coque (com dimensões apropriadas a leitos fluidizados) a reacção de gasificação parece acontecer essencialmente à superfície externa e portanto às condições de concentração da superfície externa  $C$ , permitindo deprender que o modelo de partícula porosa é provavelmente inadequado, e bem assim o factor de eficiência deve ser reanalisado neste contexto.

Uma alternativa a esta concepção, pode ser dada por um modelo de filme gasoso para a camada limite envolvente das partículas reactivas. A experiência anterior e actual mostra que o Número de Sherwood é próximo do mínimo ( $2\varepsilon_{mf}$ ) o que aponta para que o transporte na camada limite seja condicionado pela difusividade molecular. Para os fluxos em causa na reacção heterogénea NO/coque sob as condições operacionais utilizadas, verificou-se que as limitações impostas pela transferência de massa através da camada limite eram pequenas quando comparadas com as cinéticas, em quaisquer circunstâncias, o que aponta para que subsista um reduzido gradiente de concentração na camada limite. Nestas circunstâncias, a velocidade de reacção química homogénea deverá ser constante, o volume total ocupado pelas camadas limite das partículas deverá ser pequeno, pelo que certamente não deverá existir uma contribuição muito significativa para a velocidade global da reacção química homogénea na camada limite das partículas. Nesta situação, o termo de reacção química na equação de balanço mássico na camada limite pode ser considerado nulo, pelo que a Eq.8.5 (ou Eq.5.14) simplifica para

$$r_2 D_{iA} \frac{dC_A}{dr} = \text{const}' \quad (\text{Eq. 8.9})$$

em que  $D_{iA}$  é a difusividade efectiva no meio poroso constituído pela camada limite, dada pela Eq.5.32. Se referida à unidade de massa de sólido, a equação anterior equivale a

$$S_e D_{iA} \frac{dC_A}{dr} = \text{const.} \quad (\text{Eq. 8.10})$$

em que  $S_e$  é a área externa específica das partículas reactivas. Em difusão equimolecular, esta equação pode ser integrada com as condições fronteira dadas em  $r=r_2$  por  $C_A=C$  e em  $r=\infty$  por  $C_A=C_p$ , (concentração "bulk" de A na fase emulsão do leito fluidizado) para dar

$$\text{const.} = -S_e k_c (C_A^S - C_p) = -\frac{6ShD_{AB}}{(2r^2)^2 \rho_C} (C_A^S - C_p) \quad (\text{Eq. 8.11})$$

em que  $k_c$  é dado pela Eq.5.30 e  $Sh$  estimado pela Eq.5.31. Esta equação traduz o caudal molar que atravessa a camada limite por unidade de massa das partículas reactivas, e que equivale à velocidade de desaparecimento heterogénea de A por unidade de massa de sólido reactivo ( $-r_A$ ). A Eq.8.11 é ainda válida na fronteira  $r=r_2$  onde se verifica a condição de fluxo imposto (ver a Eq.5.33) dada por

$$\left( \frac{dC_A}{dr} \right)_{r=r_2} = \frac{(-r_A)}{D_{iA} S_e} \quad (\text{Eq. 8.12})$$

em que  $\text{const.} = (-r_A)$ , e a equação cinética da reacção heterogénea é dada de acordo com a Tabela 8.1, isto é nas condições de concentração da interface.

A velocidade de reacção química local pode ser apresentada com base na concentração da fase emulsão, e escrever-se

$$(-r_A) = KC_p \quad (\text{Eq. 8.13})$$

e, no caso de uma reacção heterogénea de primeira ordem, como por exemplo  $(-r_A) = k_1 C_A^S$ , pode verificar-se que

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\eta k_1} + \frac{(2r_2)^2 \rho_C}{6\text{Sh}D_{AB}} \quad (\text{Eq. 8.14})$$

idêntica à Eq.5.36, podendo a constante cinética heterogénea referida à unidade de massa de sólido, ser calculada a partir da constante de velocidade K definida em termos da concentração na fase emulsão.

Para cinéticas heterogéneas de segunda ordem já não é possível fazer mesmo desenvolvimento, havendo necessidade de calcular as concentrações junto à interface dos reagentes usando a Eq.8.11. Para a determinação do valor da constante cinética de reacção heterogénea é necessário determinar a concentração do segundo reagente, fazendo uso de idêntica equação de balanço mássico aplicada ao seu desaparecimento e resolvendo as duas equações simultaneamente.

### 8.3 - Reactores e a determinação das características cinéticas

A determinação das características cinéticas globais das várias reacções inventariadas e indicadas na Tabela 8.1, assenta em ensaios experimentais efectuados em reactores sob condições operacionais determinadas, através da medição das concentrações dos reagentes e/ou produtos no reactor. Num reactor, a velocidade de reacção de consumo ou de desaparecimento de uma substância A é dada por  $(-R_A)$ , e corresponde ao somatório de várias parcelas  $(-r_A)$  correspondentes a outros tantos mecanismos de reacção. A caracterização cinética de cada uma das reacções indicadas é efectuada através de ensaios que delimitassem as várias reacções tanto quanto possível, envolvendo misturas e condições reaccionais sucessivamente mais complexas, isto é analisando em primeiro lugar, as reacções homogéneas, depois a velocidade das reacções heterogéneas catalíticas com leitos de sólidos puros, e finalmente a velocidade das reacções na presença do leito e partículas coque. Recorde-se ainda que é uma variável em estudo a natureza do coque na velocidade de reacção química.

A caracterização cinética de cada uma das várias reacções indicadas foi tentada através de um conjunto de ensaios no Reactor Laboratorial de Leito Fluidizado (RLFZ). Naturalmente este é um reactor heterogéneo, mas o respectivo suporte (ou vaso) pode ser explorado para estudar reacções homogéneas e heterogéneas catalíticas. Aliás mesmo na presença do leito é possível aceder à velocidade de reacção química homogénea efectuando medidas da composição do gás ao longo do "freeboard" do reactor.

#### 8.3.1 - Reactor homogéneo

A determinação das constantes de velocidade das reacções homogéneas pode ser feita recorrendo aos métodos clássicos dos reactores químicos (Levenspiel, 1972). O reactor tubular é adequado ao estudo de reacções homogéneas em estado estacionário se puder ser operado em condições estacionárias e isotérmicas e se não apresentar gradientes de velocidade. Mesmo assim a aplicação desta equação a uma dada situação de reacção química está dependente da forma da lei da cinética que for proposta como modelo. Para cada reacção será indicada a lei cinética ensaiada.

Os ensaios relativos às reacções homogéneas fizeram uso do mesmo vaso que normalmente suporta o leito mas sem o enchimento, tendo sido admitido que o escoamento era do tipo pistão ideal (PFR), pelo que o balanço mássico é dado pela Eq.5.4, ou seja, para o desaparecimento de A vem

$$u \frac{dC_A}{dz} + (-R_A) = 0 \quad (\text{Eq. 8.15})$$

e ser integrada com as condições fronteiras correspondentes à de uma alimentação parcialmente convertida. O termo  $(-R_A)$  diz respeito à velocidade de desaparecimento em fase homogénea da substância de referência A e inclui um ou mais termos de reacção química homogénea  $(-r_A)$  da Tabela 8.1. Para as várias formas cinéticas estudadas foi possível obter soluções analíticas, quer para reagentes quer para produtos.

A integração da equação de balanço mássico do reactor PFR em condições isotérmicas pode ser efectuada desprezando a variação do número de moles que acontece na reacção, dado que a fracção molar dos reagentes utilizados nos ensaios é da ordem de 0.002; nestas circunstâncias não há variação significativa do caudal volumétrico dentro do reactor. Para este efeito admite-se implicitamente que a temperatura de reacção química é constante ao longo do reactor, embora se tenha registado um perfil de temperatura que envolve uma variação de até cerca de uma dezena de graus centígrados às temperaturas mais elevadas (a temperatura tende a baixar por efeito da proximidade da sonda de amostragem e da placa de topo do reactor).

A aproximação de escoamento pistão para o fluxo nas vizinhanças dos injectores é provavelmente excessiva pois reconhece-se a existência de recirculação de fluido devido a alta velocidade de saída de fluido dos injectores. Esta recirculação traduz-se em renovação de fluido junto ao topo dos injectores (em aço AISI 310) originando eventualmente conversões catalíticas pontuais, difíceis de modelizar. Recorde-se que no sentido de minimizar estas reacções reduziu-se o diâmetro interno dos injectores de aço com "liners" de quartzo que simultaneamente funcionavam como revestimento interno das suas paredes.

Nos ensaios para as reacções homogéneas, após a caracterização da mistura gasosa (by-pass), esta era admitida ao reactor e amostrada em quatro locais ao longo do reactor, mediante o posicionamento manual da sonda arrefecida de amostragem, normalmente a 4, a 11, e a 25 cm do distribuidor; o sistema de aquisição de dados era operado de forma parcialmente automática.

### 8.3.2 - Reactor heterogéneo de leito fluidizado

A determinação das constantes de velocidade das reacções heterogéneas (catalíticas ou não), foi feita na presença de leitos de partículas em estado fluidizado no reactor RLFZ. Os leitos ensaiados foram o quartzo puro sob a forma de partículas que constituem o enchimento, e uma mistura de partículas de quartzo com uma pequena quantidade de partículas coque de determinada granulometria e natureza. Em qualquer das situações o modelo de escoamento no reactor é dado de acordo com o que já foi apresentado neste trabalho e correspondendo sensivelmente ao modelo de duas fases de Davidson and Harrison, CSTR na fase emulsão e PFR na fase bolha (ver capítulo 5), mas com o termo de reacção química dado pela metodologia apontada no capítulo 5. De um modo geral, este modelo formula-se a partir da Eq.5.3, de forma semelhante ao modelo de reacção heterogénea já apresentado (ver as Eqs.5.65 e 5.77), ou seja, para um componente A na fase bolha vem

$$\beta u \frac{dC_b}{dz} + k_m a (C_b - C_p) + (-R_A)_b = 0 \quad (\text{Eq. 8.16})$$

e para mesmo componente na fase emulsão vem

$$(1 - \beta) u \frac{dC_p}{dz} + k_m a (C_p - C_b) + (-R_A)_p = 0 \quad (\text{Eq. 8.17})$$

recordando que  $k_m$  corresponde a um valor médio para o coeficiente de transferência de massa entre bolhas e a emulsão e que se substituiu ao valor local por simplicidade de notação e porque se utiliza o seu valor médio; a área interfacial das bolhas ( $a$ ) é dada pela Eq.5.56. Os termos de reacção química contemplam as diversas reacções elementares

$$(-R_A)_b = \varepsilon_b \left( \sum (-r_A)_{i,\text{hom}} \right)_b \quad (\text{Eq. 8.18})$$

e

$$(-R_A)_p = (1 - \varepsilon_b) \varepsilon_{mf} \left( \sum (-r_A)_{i,\text{hom}} \right)_p + (1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_{mf}) \left( \sum w_k (-r_A)_k \right)_p \quad (\text{Eq. 8.19})$$

em que  $(-r_A)_{i,\text{hom}}$  são as equações cinéticas das reacções homogéneas de interesse dadas na Tabela 8.1, os termos heterogéneos  $(-r_A)_k = \sum (-r_A)_{jk,\text{het}}$  são dados pela Eq.8.11 para cada tipo e dimensão de partículas (diâmetro e massa específica) e  $w_k$  é a massa do material por unidade de volume das partículas que compõem o leito;  $(-r_A)_{jk,\text{het}}$  são as equações cinéticas das reacções heterogéneas dadas na Tabela 8.1.

O modelo de leito fluidizado assenta sobre parâmetros que necessitam de ser quantificados previamente e que já foram objecto de discussão em capítulo anterior, entre as quais sobressai o pressuposto de ocorrência de sólidos apenas na fase emulsão. As diferenças entre as várias situações em que se faz a aplicação deste modelo, dizem respeito ao número de mecanismos em que a substância a modelizar intervém, à estequiometria, e a ordem das reacções. A determinação das características cinéticas de uma reacção heterogénea envolvendo o coque em leito fluidizado, necessita da prévia determinação das características cinéticas das eventuais reacções catalíticas que ocorrem à superfície dos restantes sólidos presentes e reacções homogéneas em fase gasosa.

A velocidade das reacções catalíticas nas partículas sólidas do leito, que se admitem exclusivamente presentes na fase emulsão, deve ser deduzida da velocidade global tendo em conta as reacções homogéneas concomitantes quer na fase bolha quer na fase emulsão que devem ser previamente estudadas. Para o caso das reacções heterogéneas não catalíticas, o modelo de reactor é idêntico ao caso anterior, embora com a agravante de o sólido reactivo poder exercer papel catalítico também. O balanço mássico poderá permitir distinguir as duas componentes, desde que estejam esclarecidas as contribuições das reacções homogéneas e catalíticas dos sólidos não reactivos presentes. Dado o número de compartimentos e de mecanismos de reacção, verifica-se que o modelo de leito fluidizado não oferece soluções analíticas para os vários casos de interesse aqui estudados.

Nos casos em que a sonda de amostragem está consideravelmente afastada do leito pode ser necessário acrescentar um modelo de reactor homogéneo (escoamento pistão) em série com o modelo de leito fluidizado.

## 8.4 - Reacções homogéneas

O conjunto de reacções homogéneas de interesse neste trabalho envolvem o NO, N<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> com o CO e ainda a decomposição espontânea do N<sub>2</sub>O; as formas da equação cinética em fase homogénea propostas, vêm apresentadas na Tabela 8.1 de acordo com os modelos cinéticos simplificados atrás indicados de primeira ordem e de segunda ordem.

### 8.4.1 - Reacções de decomposição homogénea do N<sub>2</sub>O

Ao contrário do NO, o N<sub>2</sub>O decompõe-se homogeneamente a alta temperatura, cedendo com alguma facilidade radicais O que permitem a reacção homogénea rápida com o CO. São bem conhecidas as reacções homogéneas de decomposição em que o N<sub>2</sub>O se envolve, mas pouco se refere em relação aos produtos de reacção. Os ensaios efectuados com misturas de cerca de 1000 ppm e 2000 ppm de N<sub>2</sub>O em argon, mostraram que os produtos de reacção são constituídos por O<sub>2</sub> (a larga maioria) mas também ocorre

nos produtos algum NO. A reacção de decomposição é dependente da temperatura e só ocorre com conversões significativas acima dos 800 °C.

O cálculo da constantes de velocidade foi efectuado admitindo um modelo de reactor pistão ideal dado pela Eq.8.15, que representa o balanço mássico de  $C\equiv N_2O$  ao longo de um tubo; o mecanismo global mais simples para a velocidade de reacção (primeira ordem em C) é dado para uma reacção a decorrer num reactor homogéneo por

$$(-R_C) = (-r_C)_{11} = k_{11}C_C \quad (\text{Eq. 8.20})$$

Nestas circunstâncias o desaparecimento de C de acordo com a Eq.8.15 dá

$$u \frac{dC_C}{dz} = -k_{11}C_C \quad (\text{Eq. 8.21})$$

cuja integração, com condições fronteira dadas para uma alimentação parcialmente convertida, entre as posições  $z_0$  e  $z$  do reactor e a que correspondem  $C_C(z_0)=C_{C0}$  e  $C_C(z)=C_C$ , dá

$$\ln \frac{C_C}{C_{C0}} = \frac{-k_{11}(z - z_0)}{u} \quad (\text{Eq. 8.22})$$

Foram efectuados ensaios experimentais em fase homogénea envolvendo misturas à entrada do reactor, uma com cerca de 1000 ppm de  $N_2O$  em árgon e outra com cerca de 2000 ppm, que permitiram dispor dos perfis de concentração de reagentes e produtos ao longo do reactor. Os perfis de concentração de  $N_2O$  ao longo do reactor para duas situações de abundância inicial vêm nas Figuras.8.1 e 8.2.

O balanço mássico das espécies mostra claramente que o  $O_2$  é o produto preferencial da reacção, e que corresponde a cerca de metade da quantidade de  $N_2O$  desaparecido, verificando-se ainda a ocorrência de algum NO (ver Figuras 8.3 e 8.4). As conversões atingidas são relativamente escassas (máximo 25 %), não parecendo ser dependentes da concentração de entrada, o que sugere que esta reacção de decomposição seja de primeira ordem, tal se afirma em Glarborg (1994). A influência catalítica dos injectores parece ser irrelevante. Não se observa ocorrência de CO ou  $CO_2$ .

A determinação da constante de velocidade é feita a partir da Eq.8.22, e verificando que a constante de velocidade é a única incógnita; em alternativa, a cada temperatura pode determinar-se um único valor representativo, através da análise de regressão linear envolvendo o primeiro e o segundo membro da referida equação e verificando que  $k_{11}$  correspondente ao declive da relação  $y=ax$ , em que  $y$  corresponde ao primeiro membro e  $x$  ao segundo. A equação de Arrhenius da reacção de decomposição homogénea do  $N_2O$ , medida no reactor vazio ou no "freeboard" do leito fluidizado com quartzo, apresentou de um modo geral valores semelhantes entre si (ver Tabela 8.2).

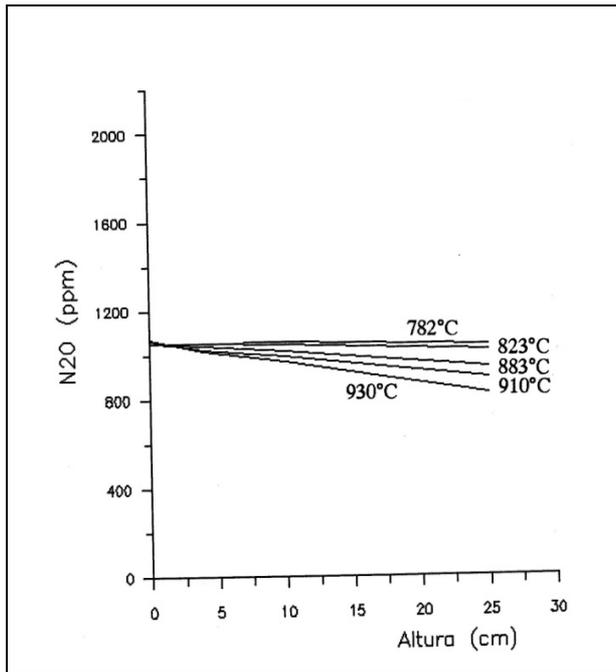


Figura 8.1 – Perfis de concentração de  $N_2O$  no reactor para 1000 ppm de  $N_2O$  em argon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de 2.4 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.N2O12801

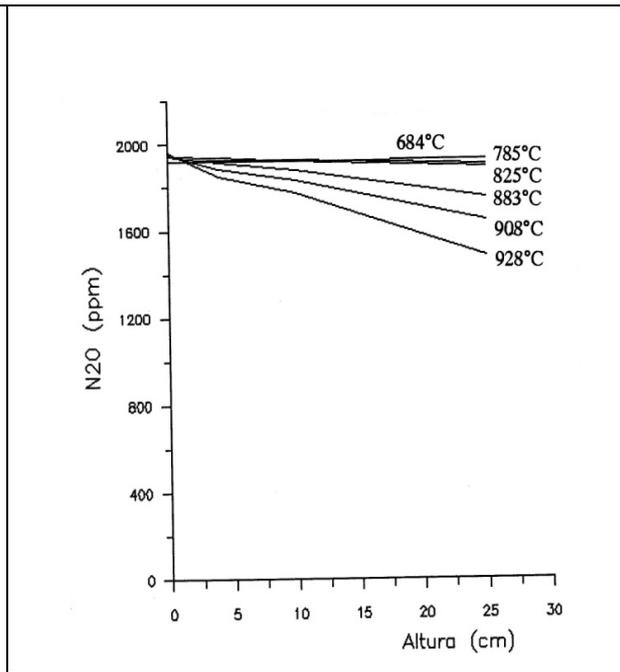


Figura 8.2 – Perfis de concentração de  $N_2O$  no reactor para 2000 ppm de  $N_2O$  em argon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de 2.5 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.N2O22801

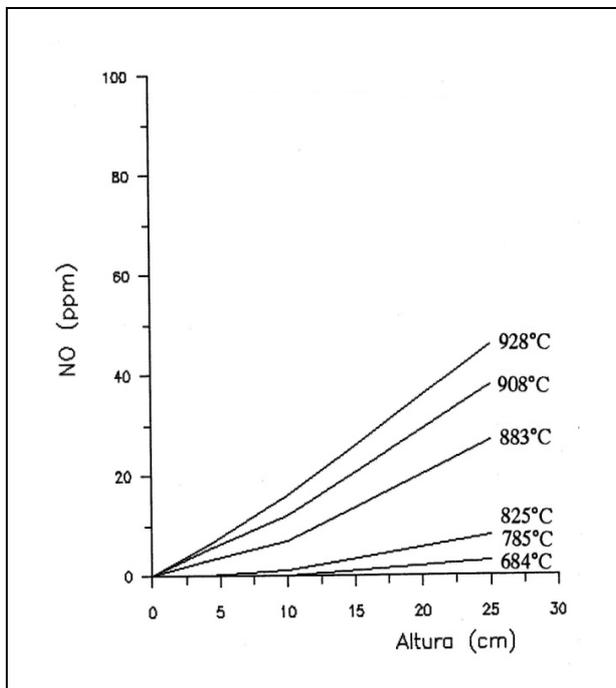


Figura 8.3 – Perfil de concentração de NO do reactor para 1000 ppm de  $N_2O$  em argon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de 2.4 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.N2O12801

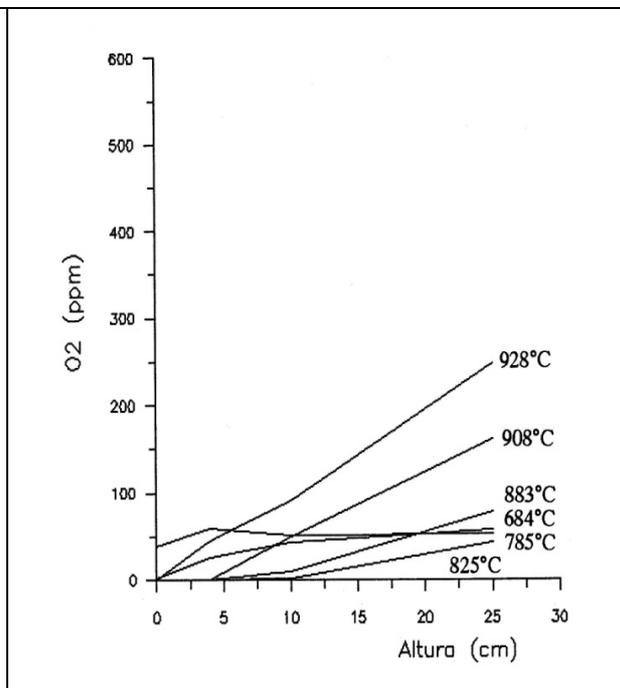


Figura 8.4 – Perfil de concentração de  $O_2$  no reactor para 2000 ppm de  $N_2O$  em argon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de 2.5 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.N2O22801

Tabela 8.2 – Constante de velocidade de primeira ordem da reacção homogénea de decomposição do N<sub>2</sub>O em árgon (k<sub>11</sub>)

Condições de ensaio		Factor pré-exponencial	Energia de activação	n	r	Obs.	Refs.
Concentração [ppm]	Temperatura [K]	[k <sub>0</sub> /s <sup>-1</sup> ]	[Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> ]				
1000 N <sub>2</sub> O	950-1200	4.7x10 <sup>9</sup>	250	11	-.956	Homogéneo	N2O12801
2000 N <sub>2</sub> O	950-1200	1.2x10 <sup>10</sup>	250	4	-.961	“freeboard”	N2OL0802
2000 N <sub>2</sub> O	950-1200	3.8x10 <sup>9</sup>	244	12	-.988	Homogéneo	N2O22801
-	970-1200	4.9x10 <sup>10</sup>	255	-	-	Homogéneo	(a)

Adaptado de Glarborg *et al.* (1994)Reactor CSTR r=0.993 n=13 Ea=256 KJ.mol<sup>-1</sup> k<sub>0</sub>=1.44\*10<sup>10</sup>

A velocidade de aparecimento de NO durante a decomposição do N<sub>2</sub>O (reacção R19 da Tabela 8.1), pode ser determinada tomando um dos produtos de reacção (naturalmente o B≡NO) e desenvolvendo a equação de balanço mássico Eq.8.15, em que

$$(-R_B) = (-r_C)_{19} = -k_{19}C_C \quad (\text{Eq. 8.23})$$

pelo que vem

$$u \frac{dC_B}{dz} = k_{19}C_C \quad (\text{Eq. 8.24})$$

Dividindo a Eq.8.24 pela Eq.8.21 e integrando, vem

$$C_C = C_{C0} - (C_B - C_{B0}) \frac{k_{11}}{k_{19}} \quad (\text{Eq. 8.25})$$

O valor de k<sub>19</sub> determina-se a partir dos dados observados de C<sub>C</sub>(z) e C<sub>B</sub>(z) e do valor determinado para k<sub>11</sub> de acordo com o processo descrito anteriormente. Ver Tabela 8.3.

Tabela 8.3 – Constante de velocidade da reacção homogénea de decomposição do N<sub>2</sub>O em árgon com formação de NO (k<sub>19</sub>)

Condições de ensaio		Factor pré-exponencial	Energia de activação	n	r	Obs.	Refs.
Concentração [ppm]	Temperatura [K]	[k <sub>0</sub> /s <sup>-1</sup> ]	[Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> ]				
1000 N <sub>2</sub> O	950-1200	3.8x10 <sup>5</sup>	177	11	-.913	Homogéneo	N2O12801
2000 N <sub>2</sub> O	950-1200	3.0x10 <sup>6</sup>	196	11	-.924	Homogéneo	N2O22801

Nota: Para a determinação de k<sub>19</sub> calculou-se o valor de k<sub>11</sub> dado por Glarborg *et al.*, (1994).

#### 8.4.2 - Reacção homogénea do NO+CO

O NO é uma molécula estável mesmo a alta temperatura pelo que não intervem facilmente em reacções homogéneas, embora se reconheça que pode reagir com o CO em condições catalíticas; é no entanto conhecido que a baixa temperatura se combina facilmente com o ozono e mais dificilmente com o O<sub>2</sub> para dar NO<sub>2</sub>.

Tal como no caso anterior, o cálculo da constante de velocidade da reacção homogénea do NO com o CO (reacção R6 da Tabela 8.1) foi efectuado admitindo um modelo de reactor pistão ideal para

representar o balanço mássico do  $\text{NO} \rightleftharpoons \text{B}$  ao longo de um tubo, com o mecanismo simples para a velocidade de reacção (primeira ordem em B e D) dado por

$$(-R_B) = (-R_D) = (-r_B)_6 = (-r_D)_6 = k_6 C_B C_D \quad (\text{Eq. 8.26})$$

com o balanço mássico entre espécies

$$C_D = C_{D0} - C_{B0} + C_B \quad (\text{Eq. 8.27})$$

dá origem a

$$u \frac{dC_B}{dz} = -k_6 C_B C_D = -k_6 C_B (C_{D0} - C_{B0} + C_B) \quad (\text{Eq. 8.28})$$

cuja integração nas mesmas condições do caso anterior, dá origem a

$$\ln \frac{C_B}{C_B + C_{D0} - C_{B0}} - \ln \frac{C_{B0}}{C_{D0}} = \frac{-k_6 (C_{D0} - C_{B0})(z - z_0)}{u} \quad (\text{Eq. 8.29})$$

Se se desenvolvesse o balanço mássico para o CO, a forma integrada seria exactamente idêntica, apenas com a diferença de que os índices viriam trocados.

Foram efectuados ensaios experimentais em fase homogénea envolvendo misturas próximas da estequiometria à entrada do reactor, uma com cerca de 2000 ppm em NO e CO e outra com cerca de 1000 ppm, que permitiram dispor da relação  $C_D(z)$ , e das concentrações dos reagentes e produtos em diversos pontos ao longo do reactor  $C(z)$ , sendo igualmente conhecido o caudal que flui através do reactor.

De um modo claro, observa-se que o NO praticamente não reage em fase gasosa com o CO na gama de temperaturas em estudo (580 a 930 °C); a pequena conversão (menor que 5 %) que é patente logo à entrada, pode ser devida ao contacto da mistura com o aço dos injectores do distribuidor. Assim, nas condições de ensaio, não é possível quantificar a constante de velocidade  $k_6$  por ser demasiado pequena para ser determinada. O produto da reacção,  $\text{CO}_2$ , é aproximadamente quantitativo em relação ao CO e NO desaparecidos embora por excesso; não ocorreu formação de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Os resultados experimentais relativos aos perfis de concentração de CO e NO ao longo do reactor para uma mistura ligeiramente sobre-estequiométrica vêm na Figura 8.5 e Figura 8.6. As quebras iniciais na concentração de CO devem-se ao facto de o caudal da mistura argon/CO apresentar tendência para descer por problemas no rotâmetro que a mistura atravessa.

Os procedimentos anteriores foram repetidos com uma mistura estequiométrica de 1000 ppm de NO e CO em argon, tendo-se concluído também que o NO não reage com o CO, verificando-se cerca de metade dos valores de  $\text{CO}_2$  presentes nos produtos de reacção.

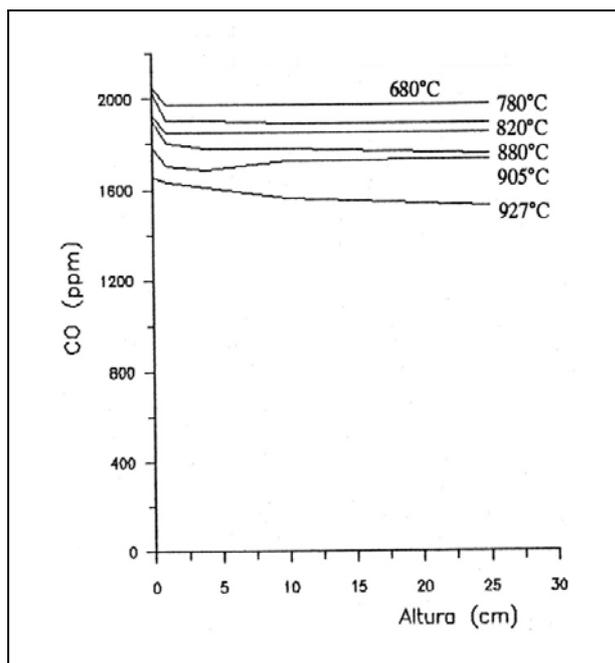


Figura 8.5 – Perfis de concentração de CO do reactor para uma mistura estequiométrica de NO+CO a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de cerca de 2.4 LPTN.min<sup>-1</sup> (Ref.NOCO1209)

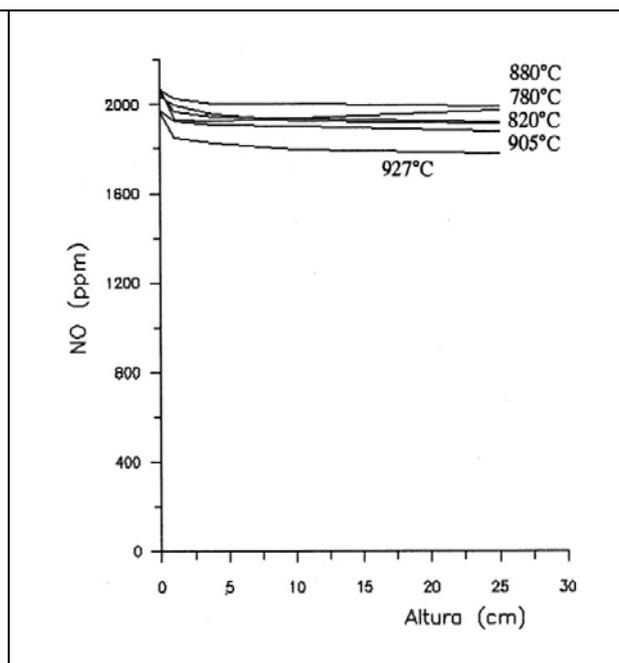


Figura 8.6 – Perfis de concentração de NO do reactor para uma mistura estequiométrica de NO+CO a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de cerca de 2.4 LPTN.min<sup>-1</sup> (Ref.NOCO1209).

#### 8.4.3 - Reacção homogénea do N<sub>2</sub>O com o CO

A reacção do N<sub>2</sub>O com o CO desenvolve-se homogeneamente tendo como produto de reacção o CO<sub>2</sub>, embora se observem vestígios de NO; a presença de O<sub>2</sub> nos produtos não é evidente, pois ocorre na margem de ruído do analisador. Efectivamente o mecanismo de reacção N<sub>2</sub>O+CO não se afigura simples, devido ao facto de o N<sub>2</sub>O se decompor concomitantemente, e os produtos de reacção, em particular O<sub>2</sub>, poderem reagir com próprio CO.

Em primeira aproximação, admite-se o mecanismo global dado pela reacção homogénea R14. Nestas circunstâncias o modelo de reactor pistão ideal que representa o balanço mássico do N<sub>2</sub>O ao longo de um tubo, é dado pela Eq.8.15. O balanço mássico entre espécies é dado de uma forma semelhante à Eq.8.27. A expressão integrada em relação ao reagente de referência (C≡N<sub>2</sub>O) é formalmente idêntica à Eq.8.29 com a diferença da notação, ou seja

$$\ln \frac{C_C}{C_C + C_{D0} - C_{C0}} - \ln \frac{C_{C0}}{C_{D0}} = \frac{-k_{14}(C_{D0} - C_{C0})(z - z_0)}{u} \quad (\text{Eq. 8.30})$$

Se se desenvolvesse o balanço mássico para o CO, a forma integrada seria exactamente idêntica, apenas com a diferença de que os índices viriam trocados. Tal como em situações anteriores, o valor de k<sub>14</sub> determina-se por análise de regressão linear envolvendo o primeiro e o segundo membro da Eq.8.30.

Foram efectuados ensaios experimentais em fase homogénea envolvendo duas misturas ligeiramente sobre-estequiométricas. Os perfis de concentração de N<sub>2</sub>O e CO ao longo do reactor para cada caso vêm nas Figura 8.7 e Figura 8.8. O balanço mássico das espécies contendo oxigénio está correcto para os reagentes (a quantidade de CO que desaparece está de acordo com o desaparecimento de N<sub>2</sub>O, mas por razões que não puderam ser esclarecidas há uma formação adicional de CO<sub>2</sub>). A quantidade de NO que ocorre é da mesma ordem de grandeza da que ocorre durante a decomposição simples de N<sub>2</sub>O. Tal como

referimos anteriormente é também possível analisar a velocidade de reacção no "freeboard" do reactor quando o leito está presente.

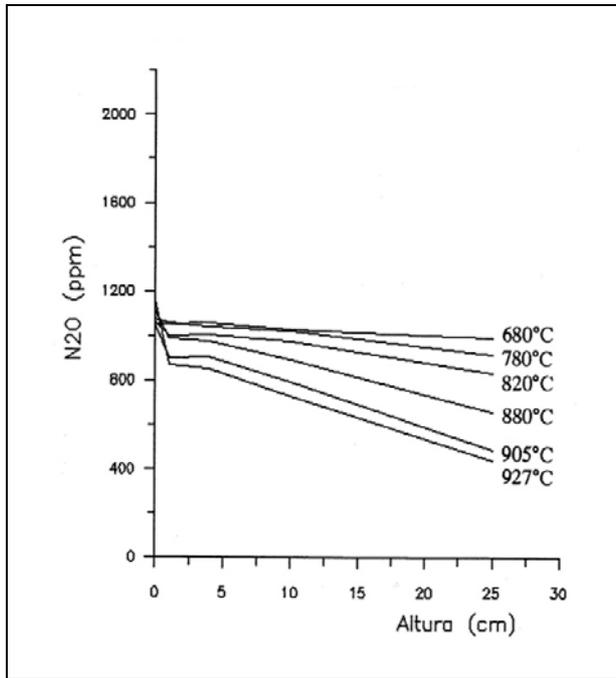


Figura 8.7– Perfis de concentração de N<sub>2</sub>O no reactor para uma mistura de cerca 990 ppmCO+1050 ppmN<sub>2</sub>O em árgon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica, para um caudal de cerca de 2.7 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.N2OCO149

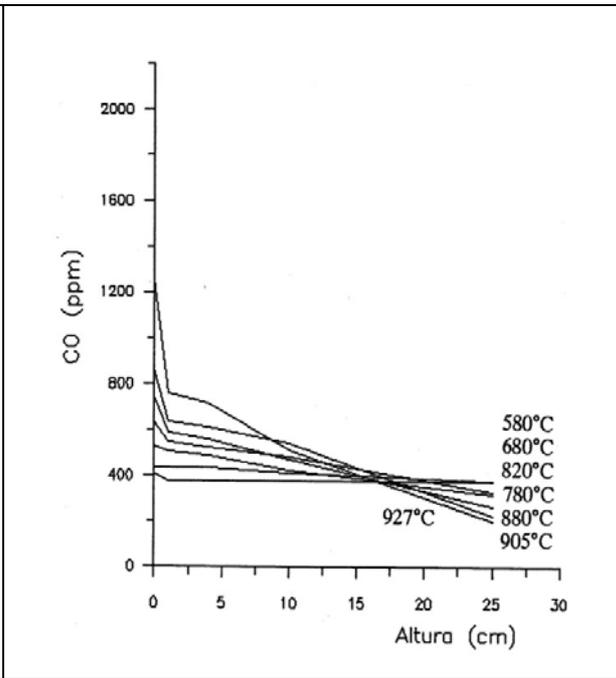


Figura 8.8 – Perfis de concentração de CO do reactor para uma mistura de cerca 990 ppmCO+1050 ppmN<sub>2</sub>O em árgon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica, para um caudal de cerca de 2.7 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.N2OCO149

As observações mostram uma conversão apreciável junto à entrada, provavelmente devido a catálise no aço dos injectores. Quando a mistura gasosa atinge a entrada do reactor já apresenta conversão parcial, por outro lado observa-se que a extensão da conversão aumenta com a temperatura e com o tempo de residência do gás no reactor.

Em relação à constante de velocidade de desaparecimento de N<sub>2</sub>O, verifica-se que a aproximação à estequiometria se traduz num aparente aumento da energia de activação (ver Tabela 8.4). No entanto, não se considera este dado por adquirido pois a dispersão encontrada para a energia de activação mostra que há necessidade de efectuar ensaios num banda mais larga de concentrações diferentes da estequiometria, e possivelmente adoptar outro mecanismo.

Tabela 8.4 – Constante de velocidade da reacção homogénea N<sub>2</sub>O+CO em árgon (k<sub>14</sub>)

Condições de ensaio		Factor pré-exponencial	Energia de activação	n	r	Obs.	Refs.
Concentração	Temperatura						
[ppm]	[K]	[k <sub>0</sub> /s <sup>-1</sup> ]	[Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> ]				
1800 N <sub>2</sub> O + 1700 CO	870-1200	3.4x10 <sup>18</sup>	243	10	-.966	freeboard	N2OCOR82
1150 N <sub>2</sub> O + 990 CO	870-1200	7.6x10 <sup>15</sup>	187	8	-.920	Homogéneo	N2OCO149
1700 N <sub>2</sub> O + 1400 CO	870-1200	2.7x10 <sup>15</sup>	174	9	-.873	Homogéneo	N2OCO139

#### 8.4.4 - Reacção homogénea do O<sub>2</sub> com o CO

A reacção O<sub>2</sub>+CO é extremamente importante no âmbito das reacções de combustão do coque. O O<sub>2</sub> é um gás que a alta temperatura intervém nas reacções como fonte radicais O, com os quais o CO reage homogeneamente. O cálculo das constantes de velocidade das reacções R1a e R1b da Tabela 8.1 foi

efectuado admitindo um modelo de reactor pistão ideal para representar o balanço mássico do  $O_2 \rightleftharpoons A$  ao longo de um tubo, dado pela Eq.8.15, em que desaparecimento de A apenas apresenta uma única reacção R1. Contudo a lei cinética global para esta reacção é aqui apresentada sob duas expressões:

- caso A, mais simples matematicamente, em que a expressão para a velocidade de reacção de primeira ordem em A e D, é dada por

$$(-R_A) = (-r_A)_1 = \frac{(-r_D)_1}{2} = -\frac{(-r_E)_1}{2} = k_{1a} C_A C_D \quad (\text{Eq. 8.31})$$

- caso B, em alternativa e até mais correntemente, em que a expressão da velocidade de reacção primeira ordem em D e metade em C, é dada por

$$(-R_A) = (-r_A)_1 = \frac{(-r_D)_1}{2} = \frac{(-r_E)_1}{2} = k_{1b} C_A^{1/2} C_D \quad (\text{Eq. 8.32})$$

O balanço mássico no reactor pode ser desenvolvido em ordem a uma espécie reagente ou produto, a seleccionar de acordo com a disponibilidade de instrumentação ou a confiança das análises disponíveis.

Em qualquer caso pode concluir-se que o balanço mássico entre espécies é dado para o  $CO \rightleftharpoons D$ , por

$$C_D = C_{D0} + 2(C_A - C_{A0}) \quad (\text{Eq. 8.33})$$

ou ainda em termos do  $CO_2 \rightleftharpoons E$

$$C_E = C_{E0} + C_{D0} - C_D \quad (\text{Eq. 8.34})$$

À partida, na presente reacção é preferível usar o  $CO \rightleftharpoons D$  como variável ou até o  $CO_2 \rightleftharpoons E$ , em vez do  $O_2 \rightleftharpoons C$  pois os primeiros analisadores apresentam correntemente melhores performances. Assim, a equação de balanço mássico Eq.8.15 deve ser desenvolvida em ordem ao CO, com  $(-R_D) = (-r_D)$ , para dar origem no caso A, a

$$u \frac{dC_D}{dz} = -2k_{1a} C_A C_D = -k_{1a} (2C_{A0} - C_{D0} + C_D) C_D \quad (\text{Eq. 8.35})$$

que, para o caso geral de uma alimentação parcialmente convertida, pode ser integrada entre as posições  $z_0$  e  $z$  do reactor, a que corresponde  $C_D(z_0) = C_{D0}$  e  $C_D(z) = C_D$ , para dar

$$\ln \frac{C_D}{C_D + 2C_{A0} - C_{D0}} - \ln \frac{C_{D0}}{2C_{A0}} = -k_{1a} \frac{2C_{A0} - C_{D0}}{2} \frac{(z - z_0)}{u} \quad (\text{Eq. 8.36})$$

No caso B, a expressão integrada é um pouco mais complicada pois é necessário distinguir duas situações em relação às proporções iniciais dos reagentes: quando a alimentação é sobreestequiométrica ( $2C_{A0} > C_{D0}$ ), vem

$$\ln \frac{\sqrt{C_D + 2C_{A0} - C_{D0}} - \sqrt{2C_{A0} - C_{D0}}}{\sqrt{C_D + 2C_{A0} - C_{D0}} + \sqrt{2C_{A0} - C_{D0}}} - \ln \frac{\sqrt{2C_{A0}} - \sqrt{2C_{A0} - C_{D0}}}{\sqrt{2C_{A0}} + \sqrt{2C_{A0} - C_{D0}}} = -k_{1b} \frac{\sqrt{2C_{A0} - C_{D0}}}{\sqrt{2}} \frac{(z - z_0)}{u} \quad (\text{Eq. 8.37})$$

e quando a alimentação é subestequiométrica ( $2C_{A0} < C_{D0}$ ), vem

$$\text{arc tg} \sqrt{\frac{C_D + 2C_{A0} - C_{D0}}{C_{D0} - 2C_{A0}}} - \text{arc tg} \sqrt{\frac{2C_{A0}}{C_{D0} - 2C_{A0}}} = k_{1b} \frac{C_{D0} - 2C_{A0}}{2\sqrt{2}} \frac{(z - z_0)}{u} \quad (\text{Eq. 8.38})$$

Foram efectuados ensaios experimentais em fase homogénea e caudal conhecido, envolvendo misturas à entrada do reactor, uma com cerca de 1000 ppm de O<sub>2</sub> e outra com cerca de 2000 ppm de O<sub>2</sub> na presença de cerca de 2000 ppm de CO, que permitiram dispor da relação C<sub>D</sub>(z), e das concentrações dos reagentes e produtos em diversos pontos z ao longo do reactor. Os resultados experimentais relativos aos perfis de concentração de O<sub>2</sub> e CO ao longo do reactor para uma situação sobre-estequiométrica de abundância inicial na Figura 8.9 e Figura 8.10 e numa situação estequiométrica na Figura 8.11 e Figura 8.12.

O balanço mássico das espécies com oxigénio está correcto para os reagentes (a quantidade de CO que desaparece está de acordo com o desaparecimento de O<sub>2</sub>), mas, por razões que não puderam ser apuradas, há formação de uma quantidade de adicional de CO<sub>2</sub> de uma forma relacionada com a temperatura de operação.

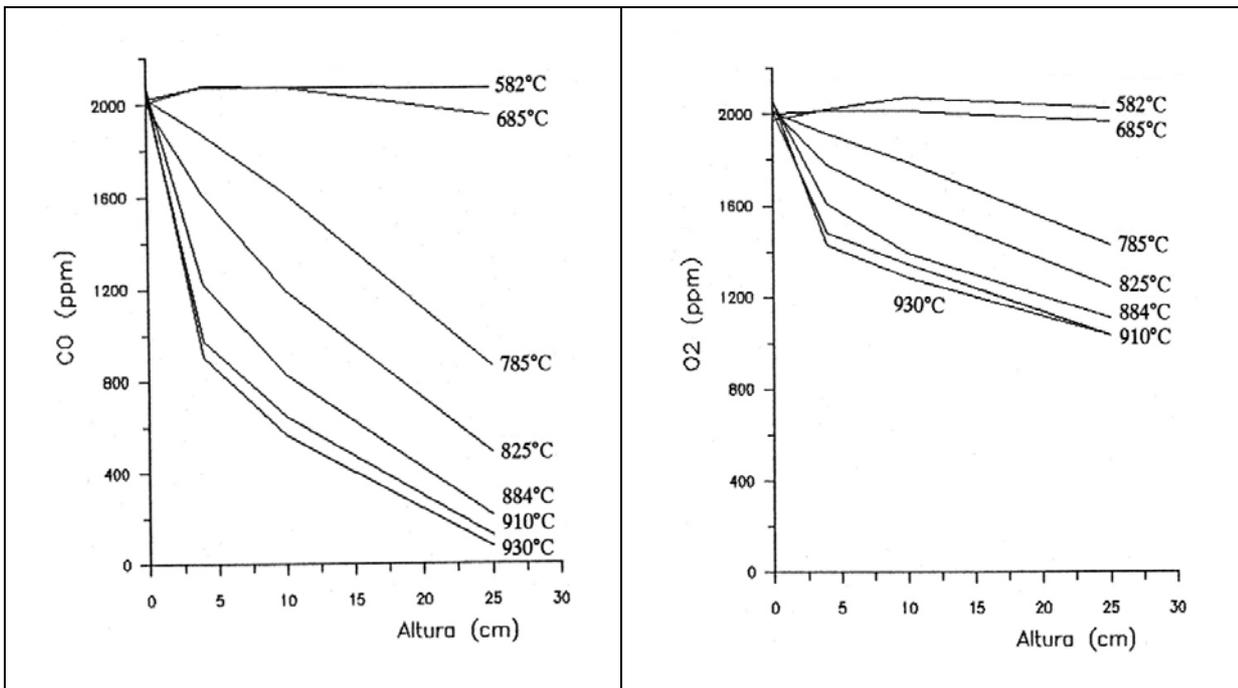


Figura 8.9– Perfis de concentração de CO do reactor para uma mistura sobre-estequiométrica de O<sub>2</sub>+CO a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de cerca de 2.4 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.COO22181

Figura 8.10– Perfis de concentração de O<sub>2</sub> do reactor para uma mistura sobre-estequiométrica de O<sub>2</sub>+CO a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de cerca de 2.4 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.COO22181

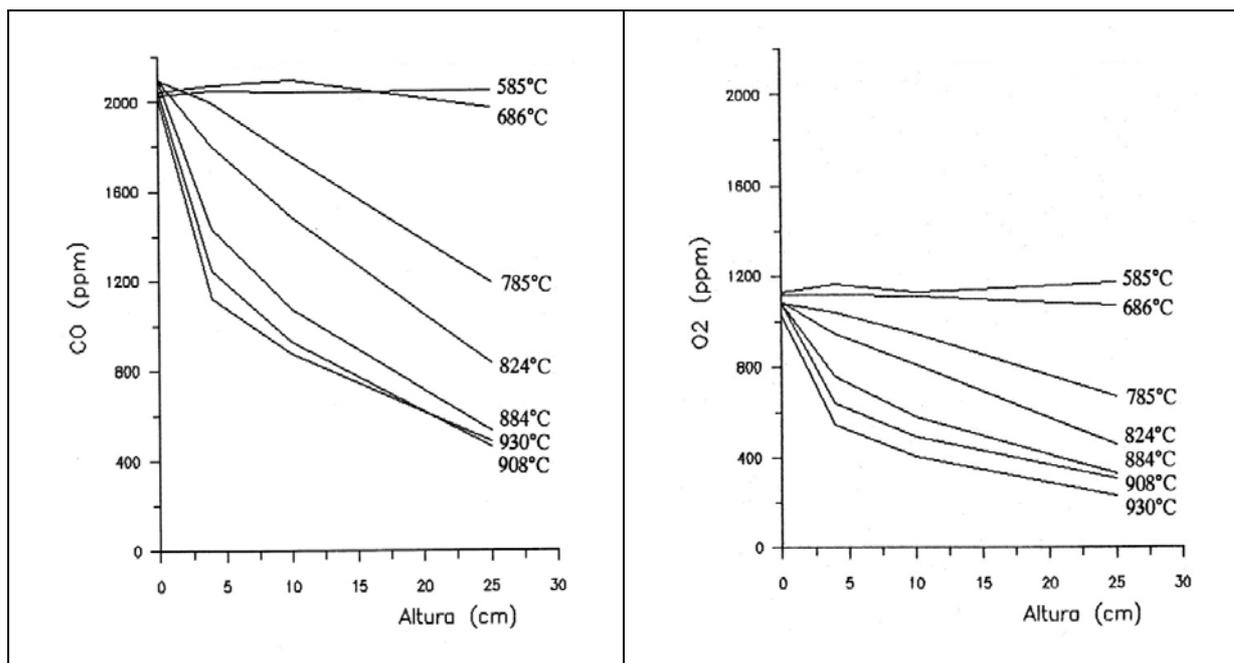


Figura 8.11– Perfis de concentração de CO do reactor para uma mistura estequiométrica de O<sub>2</sub>+CO a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de cerca de 2.4 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.COO21181

Figura 8.12 – Perfis de concentração de O<sub>2</sub> do reactor para uma mistura estequiométrica de O<sub>2</sub>+CO a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica para um caudal de cerca de 2.4 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.COO21181.

A determinação da constante de velocidade  $k_{1a}$  ou  $k_{1b}$  faz-se a partir das Eqs.8.36 e 8.37 ou 8.38, verificando que se trata da única incógnita; em alternativa, a cada temperatura pode determinar-se um único valor representativo, através da análise de regressão linear envolvendo o primeiro e o segundo membro das referidas equações e verificando que a constante de velocidade  $k_{1a}$  ou  $k_{1b}$  correspondente ao declive da relação  $y=ax$ , em que  $y$  corresponde ao primeiro membro e  $x$  ao segundo.

A equação de Arrhenius da reacção homogénea estequiométrica (2000 ppm CO e 1000 ppm O<sub>2</sub>), medida no reactor vazio ou no "freeboard" do leito fluidizado com quartzo, apresentou valores muito semelhantes (ver Tabela 8.5 e Tabela 8.6). A equação de Arrhenius da reacção homogénea sobre-estequiométrica (2000 ppm CO e 2000 ppm O<sub>2</sub>), apontou aparentemente para uma energia de activação superior (em ambos os casos A e B). Recorde-se que este comportamento, a ser verdadeiro, se opõe ao que parece suceder na reacção N<sub>2</sub>O+CO.

Tabela 8.5 – Constante de velocidade de primeira ordem parcial da reacção homogénea O<sub>2</sub>+CO em árgon ( $k_{1a}$ )

Condições de ensaio		Factor	Energia de activação	n	r	Obs.	Refs.
Concentração	Temperatura	pre-exponencial					
[ppm]	[K]	[k <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	[Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> ]				
1080 O <sub>2</sub> + 2050 CO	870-1200	2.5x10 <sup>14</sup>	145	11	-.978	Homogéneo	COO21181
1028 O <sub>2</sub> + 2024 CO	870-1200	5.0x10 <sup>14</sup>	145	12	-.984	freeboard	O2COR802
2025 O <sub>2</sub> + 2048 CO	870-1200	8.5x10 <sup>14</sup>	160	11	-.962	Homogéneo	COO22181

Assim, com base nos modelos anteriormente expostos e nos dados disponíveis, não foi possível concluir qual das formas da equação cinética,  $(-r_A)_{1a}$  ou  $(-r_A)_{1b}$ , é a mais adequada. A arbitrariedade do mecanismo proposto poderá estar na origem das discrepâncias encontradas para a energia de activação quando se opera com diferentes proporções de reagentes.

Tabela 8.6 – Constante de velocidade da reacção homogénea O<sub>2</sub>+CO em árgon (k<sub>1b</sub>)

Condições de ensaio		Factor		Energia de activação		n	r	Obs.	Refs.
Concentração [ppm]	Temperatura [K]	pré-exponencial [k <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]		[Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> ]					
1080 O <sub>2</sub> + 2050 CO	870-1200	6.5x108		120		11	-.965	Homogéneo	COO21181
1028 O <sub>2</sub> + 2024 CO	870-1200	1.3x109		120		12	-.983	freeboard	O2COR802
2025 O <sub>2</sub> + 2048 CO	870-1200	1.1x1010		145		11	-.957	Homogéneo	COO22181

Em alternativa, tomando o mecanismo mais elaborado para a reacção do O<sub>2</sub>+CO dado na Tab.8.7, em que

$$(-R_A) = (-r_A)_{20} + (-r_A)_{22} = k_{20}C_A C_D + k_{22}C_A \quad (\text{Eq. 8.39})$$

$$(-R_D) = (-r_D)_{20} + (-r_D)_{21} = k_{20}C_A C_D + k_{21}C_D C_F \quad (\text{Eq. 8.40})$$

$$(-R_F) = -(-r_F)_{20} + (-r_F)_{21} - (-r_F)_{22} = -k_{20}C_A C_D + k_{21}C_D C_F - 2k_{22}C_A \quad (\text{Eq. 8.41})$$

e admitindo que a espécie radical O se encontra em equilíbrio, vem (-R<sub>F</sub>)=0 permitindo concluir que

$$C_F = \frac{2k_{22}C_A + k_{20}C_A C_D}{k_{21}C_D} \quad (\text{Eq. 8.42})$$

que se substituído na Eq.8.40 e tendo em atenção a Eq.8.33, também válida nesta situação, a equação do balanço mássico para o CO seria dada por

$$u \frac{dC_D}{dz} = -2k_{20}C_A C_D - 2k_{22}C_A = - (k_{20}C_D + k_{22})(2C_{A0} - C_{D0} + C_D) \quad (\text{Eq. 8.43})$$

e se integrada nas mesmas condições do modelo anterior dá origem a

$$\ln \frac{C_D + 2C_{A0} - C_{D0}}{k_{20}C_D + k_{22}} - \ln \frac{2C_{A0}}{k_{20}C_D + k_{22}} = - \left[ k_{22} - k_{20}(2C_{A0} - C_{D0}) \right] \frac{(z - z_0)}{u} \quad (\text{Eq. 8.44})$$

A determinação das constantes cinéticas k<sub>22</sub> e k<sub>20</sub> ou os respectivos parâmetros de Arrhenius, envolvem um procedimento numérico não tão simples como nos casos anteriores, mas eventualmente susceptíveis de serem determinados pelo algoritmo de Marquardt. Numa tentativa de verificar a capacidade do modelo para verificar as várias situações, tomaram-se os dados cinéticos necessários à integração da Eq.8.43 a partir da Tabela 8.7, mas verificou-se que os resultados do cálculo nada tinham a ver com as observações; as razões para o sucedido poderão ter a ver com a forma da lei cinética usada pelos seus autores ser diferente daquela que é aqui considerada.

Tabela 8.7 – Reacções químicas elementares do sistema O<sub>2</sub>-CO no gás de arraste M (extraído de Westbrook and Dryer, 1981)

Reacção	Reagentes	Produtos	Tipo de reacção	Lei cinética	k <sub>0</sub>	Ea
R20	O <sub>2</sub> + CO	→ CO <sub>2</sub> + O	Homogénea	(-r <sub>A</sub> ) <sub>20</sub> = k <sub>19</sub> C <sub>A</sub> C <sub>D</sub>	3.1x10 <sup>11</sup>	157.3
R21	CO + O + M	→ CO <sub>2</sub> + M	Homogénea	(-r <sub>D</sub> ) <sub>21</sub> = k <sub>21</sub> C <sub>D</sub> C <sub>F</sub>	5.9x10 <sup>15</sup>	17.2
R22	O <sub>2</sub> + M	→ O + O + M	Homogénea	(-r <sub>A</sub> ) <sub>22</sub> = k <sub>22</sub> C <sub>A</sub>	5.1x10 <sup>15</sup>	481.2

As unidades são dadas em kJ.mol<sup>-1</sup>, cm<sup>3</sup>, seg, mol com A≡O<sub>2</sub>, D≡CO, E≡CO<sub>2</sub>, F≡O, M≡gás de arraste (≡N<sub>2</sub>?)

## 8.5 - Reacções catalíticas sobre quartzo

Os catalisadores são substâncias capazes de promover reacções que em fase homogénea decorreriam de forma mais lenta. Durante uma reacção catalítica, a superfície do sólido participa no processo de conversão envolvendo-se na formação de ligações químicas de natureza meramente transiente da camada molecular superficial; um dos principais interesses que rodeia os fenómenos catalíticos resulta do facto de um determinado catalisador favorecer um determinado mecanismo de reacção e portanto alterar a distribuição de produtos. De um modo geral a presença de catalisadores é ilustrada por uma diminuição da energia de activação das reacções homogéneas. Na situação em estudo, as superfícies em presença são as das partículas de quartzo, sem esquecer as impurezas resultantes da acumulação de cinzas (Ca, K, Na), as superfícies metálicas oxidadas (Fe, Ni, Cr), e naturalmente as superfícies do coque em oxidação.

A determinação das constantes de velocidade heterogénea catalítica sobre as partículas foi efectuada ensaiando o Reactor Laboratorial de Leito Fluidizado (RLFZ) com o leito com cerca de 150 gramas de partículas de quartzo de 125 a 180  $\mu\text{m}$  de diâmetro, com misturas binárias e ternárias de  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$  e  $\text{CO}$  em argón e amostrando os produtos de reacção logo acima do leito (cerca de 1 cm); para além disto fizeram-se mais algumas análises ao longo de "freeboard" do reactor onde se desenvolvem reacções homogéneas (a 9 e a 19 cm). Naturalmente que não é possível amostrar a composição do gás no interior do próprio leito não só porque não seria possível identificar a fracção do caudal de amostra correspondente às bolhas e à emulsão, mas também porque a introdução da sonda de amostragem no leito deterioraria inaceitavelmente as condições em que a reacção química vem decorrendo, sendo apenas é possível dispor de uma única estimativa de velocidade de reacção química a cada temperatura.

### 8.5.1 - Reacção catalítica de decomposição do $\text{N}_2\text{O}$ sobre quartzo

Tal como no caso homogéneo, admitiu-se que a decomposição catalisada do  $\text{N}_2\text{O}$  sobre o quartzo obedece a uma cinética de primeira ordem no gás. Compreensivelmente a velocidade de reacção química observada diz ainda respeito não só à eventual reacção catalisada mas ainda à reacção química homogénea que decorre concomitantemente no fluido da fase bolha e no fluido da fase emulsão.

A velocidade de desaparecimento de  $\text{C}\equiv\text{N}_2\text{O}$  que ocorre num leito fluidizado, apresenta uma componente homogénea que ocorre nas bolhas e na emulsão, e uma componente heterogénea que ocorre em simultâneo sobre a superfície das partículas fluidizadas do reactor. Nestas circunstâncias, a velocidade da reacção homogénea de primeira ordem (dada por R11 da Tabela 8.1) a decorrer na fase bolha de um reactor fluidizado provido de um leito puro, em que por simplicidade de notação se fez  $C_{cb}=C_b$  e  $C_{cp}=C_p$  vem dada por

$$(-R_C)_b = \varepsilon_b (-r_C)_b = \varepsilon_b k_{11} C_b \quad (\text{Eq. 8.45})$$

e na fase emulsão, única em que se admite a existência dos sólidos, é dada por

$$(-R_C)_p = (1 - \varepsilon_b) \varepsilon_{mf} k_{11} C_p + (1 - \varepsilon_b) (1 - \varepsilon_{mf}) \rho_p (-r_C)_p \quad (\text{Eq. 8.46})$$

em que  $(-r_C)_p$  designa a velocidade da reacção heterogénea de desaparecimento de  $\text{N}_2\text{O}$  por unidade de massa do único catalisador presente (quartzo) dada pela reacção R12 da Tabela 8.1, equivalente ao caudal molar por unidade de massa que atravessa a camada limite das partículas (Eq.8.11).

No caso de uma cinética heterogénea catalítica de primeira ordem  $(-r_C)_p = k_{12} C$  (ver Tabela 8.1), em que a concentração da interface está relacionada com a concentração "bulk" da emulsão através de

$$(-r_C)_p = -\frac{6\text{Sh}D_{CB}}{(d_{12})^2 \rho_p} (C_C^S - C_p) \quad (\text{Eq. 8.47})$$

válida para as partículas de quartzo, com Sh estimado a partir da Eq.5.31 fazendo  $d_{12}=2r_2$  e  $\rho_p=\rho_c$ .

Por conveniência, pode definir-se uma constante de velocidade global  $K_p$  para as partículas de quartzo baseada na concentração da fase emulsão, vindo  $(-r_C)_p = K_p C_p$  (ver Eq.8.13) e de forma análoga à Eq.8.14, pode escrever-se

$$\frac{1}{K_p} = \frac{1}{k_{12}} + \frac{\rho_p (d_{12})^2}{6ShD_{CB}} \quad (\text{Eq. 8.48})$$

Para esta situação (reação química de primeira ordem em fase homogénea e heterogénea) o modelo de Davidson & Harrison CSTR na emulsão ( $C_p = \text{const}$ ) e PFR na fase bolha, mas com  $\beta = 1$  (modelo de Grace) apresenta solução analítica (por curiosidade recorde-se que o mesmo sucedeu a propósito dos modelos de densidade de tempos de residência). Os detalhes da integração das equações de balanço mássico Eqs.8.16 e 8.17 seguem de perto o que foi efectuado para o modelo de reação heterogénea de primeira ordem na fase emulsão apresentado no capítulo 5; conclui-se que a forma da equação integrada é dada por

$$\frac{1}{K_t} = \frac{H}{u(1 - \exp(-Y))} + \frac{(k_{ma})^2}{\left\{ (1 - \varepsilon_b) \left[ \varepsilon_{mf} k_{11} + (1 - \varepsilon_{mf}) \rho_p K_p \right] (k_{ma} + \varepsilon_b k_{11}) + k_{ma} \varepsilon_b k_{11} \right\} (k_{ma} + \varepsilon_b k_{11})} \quad (\text{Eq. 8.49})$$

em que  $K_t$  é uma constante global de reação definida com base na concentração de entrada, e que apresenta ainda algumas semelhanças formais com o modelo de resistências dado pela Eq.5.82, em que o termo análogo ao número de renovações de bolha dado pela Eq.5.62, inclui agora para além da transferência de massa um termo cinético também, vindo dado por

$$Y = \frac{(k_{ma} + \varepsilon_b k_{11})H}{u} \quad (\text{Eq. 8.50})$$

Para o caso mais geral de  $\beta \neq 1$ , e para reações de ordem diferente da primeira, as soluções analíticas oferecem mais dificuldades ou não existem sequer. Nestas circunstâncias é conveniente tirar partido da forma diferencial em que se definem as equações de balanço mássico, e desenvolver algoritmos numéricos para a sua integração.

Na forma canónica, a equação de balanço mássico relativo à fase bolha viria dada para a desaparecimento homogéneo de  $N_2O$  por

$$\frac{dC_b}{dz} = \frac{k_{ma}}{\beta u} (C_p - C_b) - \frac{\varepsilon_b k_{11}}{\beta u} C_b \quad (\text{Eq. 8.51})$$

e pode ser integrada numericamente, por exemplo pela fórmula de Runge-Kutta de quarta ordem, tendo como condição inicial  $C_b(0) = C_0$ , e devendo à saída do leito apresentar  $C_b(H) = C_{bH}$ , (ver Eq.5.72) de tal forma que tendo em conta que

$$C_H = \beta C_{bH} + (1 - \beta) C_p \quad (\text{Eq. 8.52})$$

se observe a concentração de  $N_2O$  medida à saída do leito; para o efeito é necessário um procedimento iterativo de busca do valor de  $C_p = \text{const}$ . que verifique as duas equações anteriores.

Por outro lado a equação de balanço mássico da fase emulsão pode ser integrada a partir do conhecimento do perfil de concentração na fase bolha dado no procedimento anterior. Nestas circunstâncias e admitindo o modelo CSTR para a fase emulsão, e a exemplo do que foi feito para o modelo integral da reação heterogénea do NO com o coque dado na sec.5.8.2, a Eq.8.17 dá origem a

$$(1-\beta)u(C_p - C_0) + \int_0^H k_m a(C_p - C_b) dz + \int_0^H (1-\varepsilon_b)[\varepsilon_{mf}k_{11} + (1-\varepsilon_{mf})\rho_p K_p]C_p dz = 0 \quad (\text{Eq. 8.53})$$

e tendo em atenção que  $C_p = \text{const.}$ , a equação anterior é equivalente a

$$(1-\varepsilon_b)(1-\varepsilon_{mf})\rho_p K_p C_p H = (1-\beta)u(C_0 - C_p) - (1-\varepsilon_b)\varepsilon_{mf}k_{11}C_p H + \int_0^H k_m a(C_b - C_p) dz \quad (\text{Eq. 8.54})$$

e ser resolvida em relação à única variável desconhecida,  $K_p$ , por integração numérica usando a regra dos trapézios composta, usando a equação do perfil de concentrações  $C_b(z)$  determinado pelo procedimento numérico anterior.

Na verificação da aplicabilidade deste procedimento numérico de integração ao cálculo da constante de velocidade de uma reacção heterogénea que ocorre na fase emulsão apenas (caso tratado da reacção NO/coque) por ensaio com a mesma série de dados, e comparando com os resultados obtidos a partir da respectiva expressão analítica integral, verificou-se que, para um passo de integração de 1mm e um erro relativo máximo em  $C_H$  de 0.0001, não se distinguia qualquer diferença entre ambas as soluções. O processo computacional usado convergia sem problemas.

Para a determinação da constante de velocidade  $K_p$ , foi utilizado o procedimento numérico descrito nos parágrafos anteriores, isto é, fazendo uso das Eqs.8.51, 8.52 e 8.54 e integrando-as numericamente; a constante cinética da reacção catalítica de decomposição do  $N_2O$  no quartzo  $k_{12}$  determina-se através da Eq.8.48. A constante de velocidade da reacção de primeira ordem homogénea utilizada nas referidas equações,  $k_{11}$ , foi o valor indicado por Glarborg *et al.* (1994) (ver Tabela 8.2).

Os resultados experimentais relativos à decomposição do  $N_2O$  no reactor são dados na Figura 8.13, e incluem as reacções homogéneas e catalíticas.

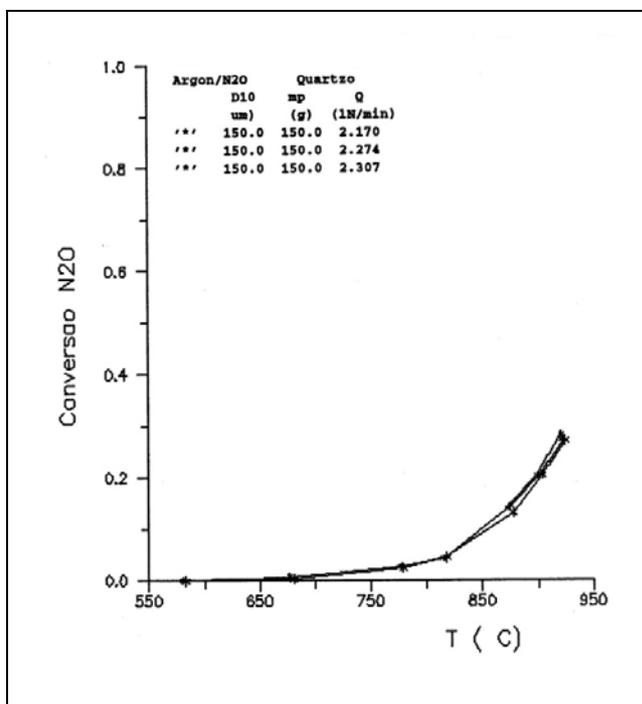


Figura 8.13 – Conversão de  $N_2O$  em leito fluidizado de quartzo puro de uma mistura com cerca de 1800 ppm em argão, à pressão atmosférica. N2OL2009

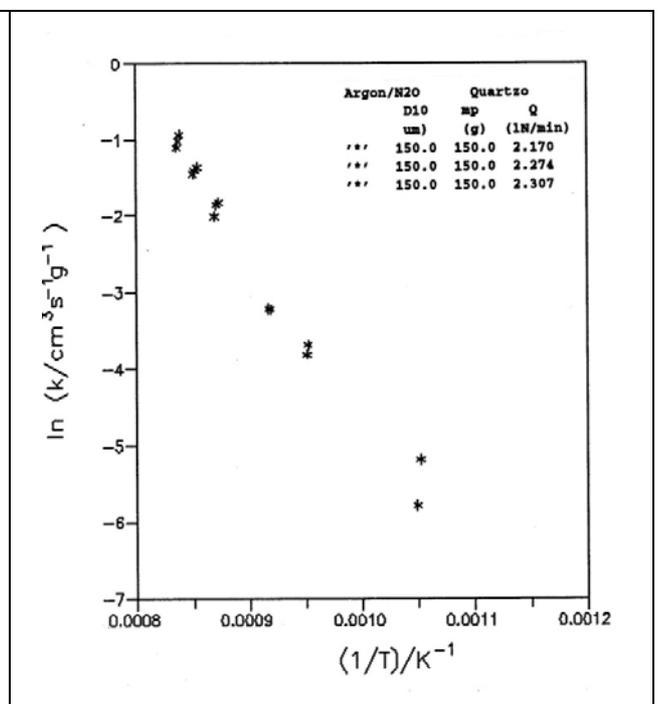


Figura 8.14 – Gráfico de Arrhenius relativo à constante de velocidade de reacção catalítica de primeira ordem para a decomposição de  $N_2O$  sobre quartzo  $k_{12}$ .

Um aspecto importante que era necessário elucidar, dizia respeito ao eventual papel catalítico das cinzas sobre a reacção. Para o efeito o reactor foi operado também na presença de pequenas quantidades de cinzas resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado, tendo mostrando que estas não evidenciam um papel significativo em termos da velocidade de reacção química quando comparado com um leito puro de quartzo. Admitindo um modelo pistão e a cinética da reacção homogénea indicada, as correcções à conversões observadas que são devidas ao facto de a sonda de amostragem se localizar acima do leito cerca de 5 a 6cm, foram de 5 % no máximo. Deduzindo da velocidade de reacção global, a velocidade da reacção homogénea que ocorre na fase bolha e nos interstícios da fase emulsão, conclui-se que o quartzo confere efeito catalítico à reacção de decomposição de N<sub>2</sub>O, que se traduz em termos da constante de velocidade k<sub>12</sub> (ver Figura 8.14) cujos parâmetros de Arrhenius se comparam de forma favorável com valores disponíveis na literatura (ver Tabela 8.8 e Tabela 1.3).

Tabela 8.8 – Constante de velocidade da reacção heterogénea de primeira ordem de decomposição do N<sub>2</sub>O sobre quartzo (k<sub>12</sub>)

Condições de ensaio		Factor	Energia de activação			Obs.	Refs.
Concentração [ppm]	Temperatura [K]	pré-exponencial [k <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	[Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> ]	n	r		
1800 N <sub>2</sub> O	920-1200	1.1x10 <sup>8</sup>	196	13	-.990	Quartzo	(a)
-	1073-1173	3.3x10 <sup>8</sup>	192	-	-	Quartzo	(b)

(a) Quer na presença quer na ausência de cinzas; deduzido da velocidade de reacção homogénea. N2OL2001  
 (b) Adaptado de Bonn (1995), em azoto.

### 8.5.2 - Reacção catalítica do N<sub>2</sub>O+CO sobre quartzo

Admitindo que a reacção N<sub>2</sub>O+CO também ocorre cataliticamente sobre quartzo e obedecendo a uma cinética de segunda ordem no gás (ver R15 da Tabela 8.1), o modelo de balanço mássico no reactor de leito fluidizado é dado pelas Eqs.8.16 e 8.17. Os termos de velocidade de reacção química incluem um termo homogéneo, governado pela reacção R14 da Tabela 8.1 e a ocorrer nas fases bolha e emulsão, e um termo de reacção química heterogénea a ocorrer na fase emulsão. Nas bolhas vem

$$(-R_C)_b = \varepsilon_b (-r_C)_b = \varepsilon_b k_{14} C_{Cb} C_{Db} \tag{Eq. 8.55}$$

e na fase emulsão, única em que se admite a existência dos sólidos, vem

$$(-R_C)_p = (1 - \varepsilon_b) \varepsilon_{mf} k_{14} C_{Cp} C_{Dp} + (1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_{mf}) \rho_p (-r_C)_p \tag{Eq. 8.56}$$

em que (-r<sub>C</sub>)<sub>p</sub> designa a velocidade da reacção heterogénea de desaparecimento de N<sub>2</sub>O por unidade de massa de catalisador dada por R15 da Tabela 8.1, equivalente ao caudal molar por unidade de massa que atravessa a camada limite das partículas dado na Eq.8.47.

Em rigor, dever-se-ia desenvolver um procedimento semelhante para D≡CO, configurando um sistema de duas equações diferenciais e duas integrais a ser resolvidas em simultâneo duas a duas. No presente caso, admite-se que é possível simplificar a situação se se considerar que as difusividades das duas substâncias são semelhantes, pelo que é suficiente apenas a equação de balanço mássico equivalente à Eq.8.27, para o CO e o N<sub>2</sub>O. Na forma canónica, a equação de balanço mássico relativo ao N<sub>2</sub>O na fase bolha viria

$$\frac{dC_{Cb}}{dz} = \frac{k_m a}{\beta u} (C_{Cp} - C_{Cb}) - \frac{\varepsilon_b k_{14}}{\beta u} C_{Cb} (C_{D0} - C_{C0} + C_{Cb}) \tag{Eq. 8.57}$$

e para a fase emulsão viria

$$(1 - \epsilon_b)(1 - \epsilon_{mf})\rho_p(-r_C)_p H = (1 - \beta)u(C_{C0} - C_{Cp}) - (1 - \epsilon_b)\epsilon_{mf}k_{14}C_{Cp}(C_{D0} - C_{C0} + C_{Cb})H + \int_0^H k_m a(C_{Cb} - C_{Cp})dz \quad (\text{Eq. 8.58})$$

O modelo de análise a aplicar neste caso faz uso das medidas efectuadas logo acima do leito (à altura H) para determinação de  $(-r_C)_p$  por integração numérica das equações anteriores. A constante cinética da reacção catalítica de N<sub>2</sub>O no quartzo  $k_{15}$  determina-se a partir da equação cinética R15 da Tabela 8.1 e a concentração na interface do sólido determina-se a partir da Eq.8.47. A constante de velocidade da reacção de segunda ordem homogénea  $k_{14}$  usada neste modelo foi o valor determinado a partir das medidas efectuadas no "freeboard" do reactor durante este mesmo ensaio foi o valor apresentado na Tabela 8.4.

Os resultados experimentais relativos ao perfil de concentração de N<sub>2</sub>O (reagente de referência) no reactor são dados na Figura 8.15. Tal como no caso homogéneo ocorre a formação quantitativa de CO<sub>2</sub>, observando-se ainda vestígios de NO. O balanço mássico é verificado.

Comparando com as reacções homogéneas, na presença do enchimento de quartzo constata-se um aumento importante do valor da velocidade da reacção global, que se traduz num aumento da constante pré-exponencial e, em simultâneo, num abaixamento da energia de activação da reacção de decomposição heterogénea catalítica sobre as partículas não porosas de quartzo com 150 µm de diâmetro médio (ver Figura 8.16 e

Tabela 8.9). Não foi possível dispor de valores cinéticos de outros autores.

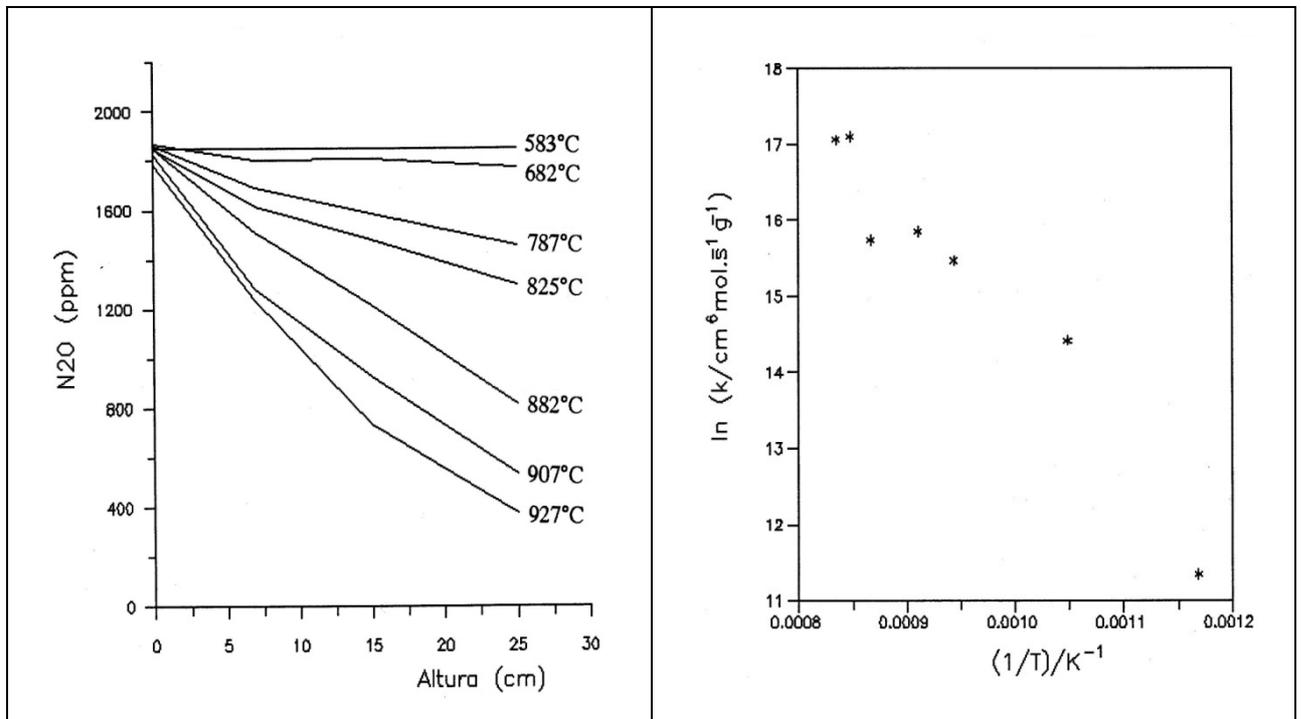


Figura 8.15 – Perfis de concentração de N<sub>2</sub>O no reactor para uma mistura de cerca 1830ppmN<sub>2</sub>O+1700 ppm CO em árgon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica, para um caudal de cerca de 2.6 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.N2OCOR82

Figura 8.16 – Dependência da constante de velocidade da reacção catalítica N<sub>2</sub>O+CO em árgon sobre quartzo em relação à temperatura à pressão atmosférica, para um caudal de cerca de 2.7 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.N2OCOR82

Tabela 8.9 – Constante de velocidade de reacção heterogénea sobre quartzo de  $N_2O+CO$  em árgon ( $k_{15}$ )

Condições de ensaio		Factor	Energia de activação	n	r	Obs.	Refs.
Concentração	Temperatura	pré-exponencial					
[ppm]	[K]	$[k_0/cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	$[Ea/kJ \cdot mol^{-1}]$				
1800 $N_2O$ +1700 $CO$	870-1200	$1.1 \times 10^{13}$	129	7	-.968	Quartzo	N2OCOR82

### 8.5.3 - Reacção catalítica do NO com o CO sobre quartzo

Tal como no caso homogéneo, admitiu-se que esta reacção também ocorre cataliticamente sobre o quartzo, obedecendo a uma cinética de segunda ordem no gás, traduzida na reacção R7. Ensaio preliminares mostraram que na presença do leito a decomposição de NO é negligenciável.

O modelo de análise a aplicar neste caso faz uso do NO como reagente de referência, é exactamente idêntico ao caso anterior apenas com a diferença da notação e, obviamente, das constantes de velocidade. De acordo com os ensaios anteriores, a constante cinética da reacção homogénea de segunda ordem de NO+CO,  $k_6$ , não tem expressão quantitativa significativa. A constante cinética da reacção catalítica de segunda ordem de NO+CO no quartzo  $k_7$  é definida pela equação cinética de R7 presente na Tabela 8.1.

Os resultados experimentais relativos ao perfil de concentração de NO no reactor são dados na Figura 8.17. Tal como no caso homogéneo ocorre uma pequena formação quantitativa de  $CO_2$  de, no máximo 100 ppm, não se observando qualquer formação de  $N_2O$ . O balanço mássico é verificado.

Nas condições de ensaio, esta reacção desenvolve-se de uma forma muito limitada, e portanto com erro associado à conversão, que introduz reservas no cálculo das constantes de velocidade (ver Figura 8.18) e logo nos parâmetros de Arrhenius apresentados na Tabela 8.10. No presente caso embora o efeito catalítico esteja atribuído ao quartzo, é talvez mais razoável atribuí-lo ao aço inox dos injectores.

Berger and Rotzoll (1995), ensaiaram num tubo de quartzo um leito fixo constituído por fragmentos de sílica fundida, e mostraram que na presença de largo excesso de CO (1 a 5 % v/v) e tempos de residência compreendidos entre 0.5 e 1 segundos, a temperaturas compreendidas entre 700 e 850 °C, o NO (1000 ppm) era convertido entre 20 a 90 %, com efeito mais forte imposto pela abundância de CO. O modelo adoptado era homogéneo de pseudoprimeira ordem para o desaparecimento de NO, tendo apontado para uma energia de activação de 23.3  $kJ \cdot mol^{-1}$ .

Tabela 8.10 – Constante de velocidade de reacção heterogénea sobre quartzo de NO+CO em árgon ( $k_7$ )

Condições de ensaio		Factor	Energia de activação	n	r	Obs.	Refs.
Concentração	Temperatura	pré-exponencial					
[ppm]	[K]	$[k_0/cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$	$[Ea/kJ \cdot mol^{-1}]$				
1900NO+1720CO	1090-1200	$1.8 \times 10^{11}$	104	4	-.781	Quartzo	NOCOL209

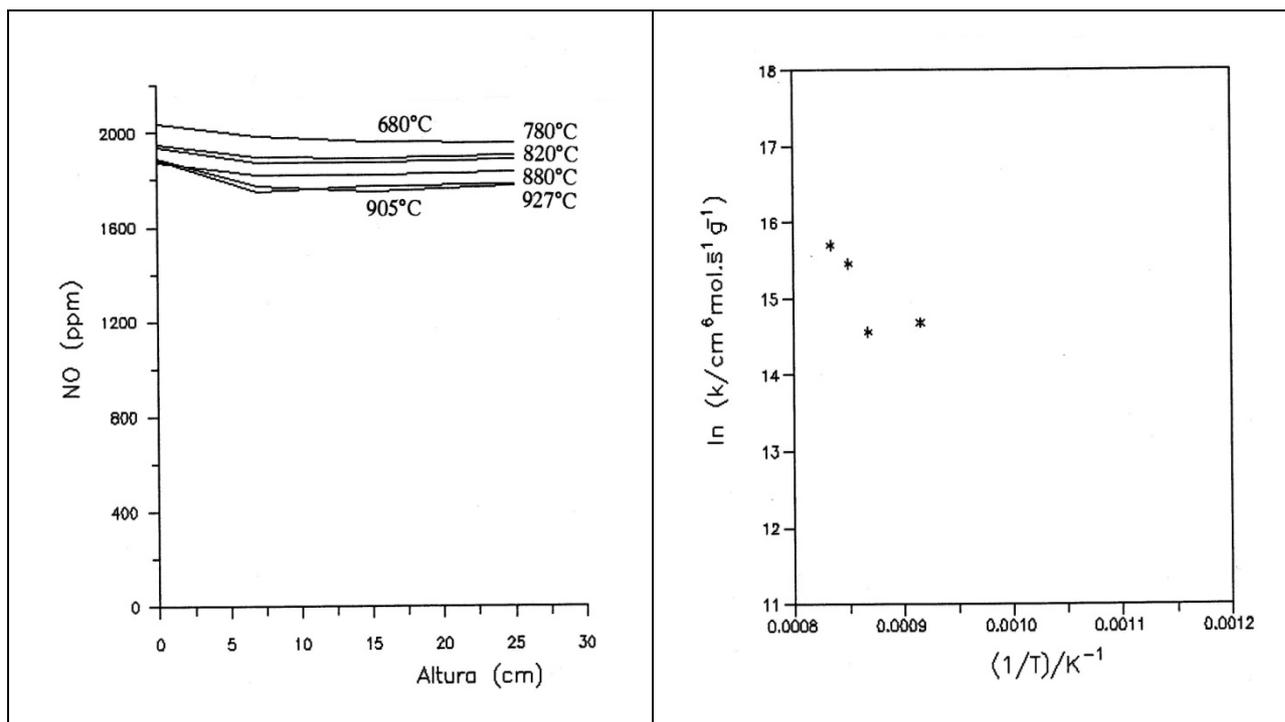


Figura 8.17 – Perfis de concentração de NO para uma mistura de cerca 1900 ppmNO+1700 ppmCO em árgon a diferentes temperaturas, para um caudal de cerca de 2.6 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.NOCOL209

Figura 8.18 – Dependência da constante de velocidade de velocidade de reacção catalítica de segunda ordem para a reacção de NO+CO sobre quartzo  $k_7$

#### 8.5.4 - Reacção catalítica do O<sub>2</sub> com o CO sobre quartzo

Tal como no caso homogéneo, admitiu-se que a reacção do O<sub>2</sub> com o CO também ocorreria cataliticamente sobre o quartzo, obedecendo a uma cinética de segunda ordem no gás, traduzida na reacção R2. Neste caso a velocidade de reacção química observada diria ainda respeito não só à eventual reacção catalisada mas ainda à reacção química homogénea que decorre concomitantemente no fluido da fase bolha e no fluido da fase emulsão.

O modelo de análise a aplicar neste caso fez uso do CO como reagente de referência, e embora muito semelhante em termos formais ao apresentado para o N<sub>2</sub>O+CO, tem a particularidade da equação de balanço mássico entre o O<sub>2</sub> e o CO ser diferente e dada pela Eq.8.33.

De acordo com os ensaios anteriores, a velocidade da reacção homogénea de segunda ordem de O<sub>2</sub>+CO ( $k_{1a}$ ) apresenta uma expressão quantitativa muito importante. Os parâmetros cinéticos apresentados na Tabela 8.5 são restritos às condições em que foram determinadas como na altura de referiu. O cálculo da constante cinética da reacção catalítica de segunda ordem O<sub>2</sub>+CO no quartzo ( $k_2$ ) determina-se com base na equação cinética da reacção R2 presente na Tabela 8.1, deduzida do efeito da reacção homogénea (R1a) de acordo com as constantes cinéticas determinadas exactamente no "freeboard" para este caso (ref.O2COR802). Os resultados experimentais relativos ao perfil de concentração de CO no reactor são dados na Figura 8.19.

Tal como no caso homogéneo ocorre a formação quantitativa de CO<sub>2</sub>; o balanço mássico do oxigénio é de um modo geral verificado para o CO e O<sub>2</sub> (o desaparecimento de ambos é estequiométrico), mas a quantidade de CO<sub>2</sub> que ocorre excede o esperado (máximo cerca de 250 ppm).

Em relação à velocidade da reacção homogénea, constata-se que na presença do leito de quartzo não há incremento efectivo do valor da velocidade da reacção global, antes apontando para alguma inibição.

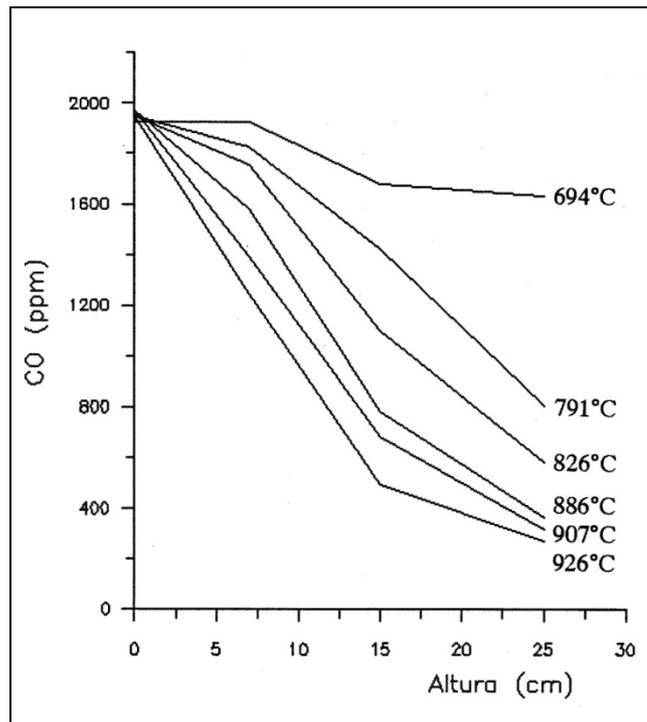


Figura 8.19 – Perfis de concentração de CO no reactor para uma mistura de cerca 1070 ppm O<sub>2</sub>+1950 ppm CO em árgon a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica, para um caudal de cerca de 2.7 LPTN.min<sup>-1</sup> Ref.O2COR802

## 8.6 - Reacção heterogénea do NO com o coque

A reacção heterogénea do NO com o coque é potencialmente a principal fonte de destruição de NO durante a combustão de carvão em leito fluidizado. O estabelecimento do modelo de reactor de leito fluidizado tendo em vista caracterizar a reacção heterogénea NO com o coque, necessita de um inventário das reacções mais significativas que os envolvem e em particular tentar esclarecer o papel do CO.

Os modelos cinéticos mais correntes consideram a reacção do NO com o coque sob um único mecanismo; no entanto existem modelos mais complexos, embora de menor interesse prático, que recorrem a mecanismos L-H para descrever a interacção dos complexos de superfície na redução de NO (ver sec.1.9.5). O comportamento singular do gráfico de Arrhenius (ver Figura 1.3), que nas interpretações mais correntes significa dois mecanismos de reacção, ilustra a complexidade do problema. Apesar disto, de acordo com os estudos efectuados e descritos nas secções anteriores, o modelo da reacção do NO com o coque é provavelmente o mais simples em termos do número de mecanismos que intervêm, quando comparado com o O<sub>2</sub> e com o N<sub>2</sub>O.

### 8.6.1 - Modelo de reacção heterogénea do NO com o coque

As experiências anteriores em fase homogénea mostraram que o NO nem se decompõe e nem reage significativamente com o CO (dentro das gamas de concentração ensaiadas); nestas mesmas condições o quartzo não catalisa a reacção NO+CO; só a presença de óxidos metálicos (superfícies oxidadas dos injectores do reactor) aparentam actividade. Como já foi afirmado, admite-se que também as superfícies oxidadas do coque (ou os complexos de superfície) possam funcionar como catalisadores da reacção do NO com o CO.

Nas circunstâncias apontadas, o modelo de balanço mássico para o NO na fase bolha é dado por

$$\beta u \frac{dC_{Bb}}{dz} + k_m a(C_{Bb} - C_{Bp}) = 0 \quad (\text{Eq. 8.59})$$

e para mesmo componente na fase emulsão vem

$$(1 - \beta)u \frac{dC_{Bp}}{dz} + k_m a(C_{Bp} - C_{Bb}) + (-R_B)_p = 0 \quad (\text{Eq. 8.60})$$

com

$$(-R_B)_p = (1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_{mf})w_c(-r_B)_p \quad (\text{Eq. 8.61})$$

e

$$w_c = \frac{m_c}{\frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_c}{\rho_c}} \quad (\text{Eq. 8.62})$$

As condições fronteira para o NO são dadas em  $z=0$  por  $C_B(0)=C_{B0}$  e em  $z=H$  por  $C_B(H)=C_{BH}$ , com

$$C_{BH} = \beta C_{BbH} + (1 - \beta)C_{Bp} \quad (\text{Eq. 8.63})$$

O termo de desaparecimento de NO está restrito às partículas de coque. De acordo com as reacções R8, R9 e R10 indicadas na Tabela 8.1, viria

$$(-r_B)_p = -\frac{6ShD_{AB}}{(2r_2)^2 \rho_c} (C_B^S - C_{Bp}) = k_8 C_D^S C_B^S + k_9 C_B^S + k_{10} C_B^S \quad (\text{Eq. 8.64})$$

No caso do CO, o modelo é exactamente idêntico ao anterior com a excepção da notação e

$$(-r_D)_p = -\frac{6ShD_{AB}}{(2r_2)^2 \rho_c} (C_D^S - C_{Dp}) = k_8 C_D^S C_B^S - k_{10} C_B^S \quad (\text{Eq. 8.65})$$

e para o CO<sub>2</sub>, o modelo é ainda idêntico com a excepção da notação e

$$(-r_E)_p = -\frac{6ShD_{AB}}{(2r_2)^2 \rho_c} (C_E^S - C_{Ep}) = -k_8 C_D^S C_B^S - \frac{k_9 C_B^S}{2} \quad (\text{Eq. 8.66})$$

As condições fronteira para o CO e CO<sub>2</sub> são dadas em  $z=0$  por  $C_D(0)=0$  e  $C_E(0)=0$  e em  $z=H$  por  $C_D(H)=C_{DH}$  e  $C_E(H)=C_{EH}$  medidos à saída do reactor, nas mesmas condições do NO.

Das Eqs.8.64, 8.65 e 8.66 apenas duas são linearmente independentes, o que não permite determinar as três constantes de velocidade que estão incluídas nas equações, a partir de um único ensaio. Seria necessário efectuar ensaios com outras concentrações de NO e CO.

É possível contudo, conceber modelos de reacção química mais simplificados, contendo apenas dois mecanismos, como por exemplo as reacções R10 e R8 ou as reacções R10 e R9 envolvendo duas constantes cinéticas, ou ainda um mecanismo mais simplificado dado por R10+R9 a envolver uma única constante cinética. Na duas primeiras situações é necessário dispor da análise simultânea de dois gases (exemplo NO e CO). Na última e mais simplificada situação basta dispor de uma análise (NO por exemplo); esta última situação corresponde ao modelo descrito na sec.5.8.

Na presente situação e para o caso do NO, pareceu mais útil ensaiar o modelo simplificado, isto é modelo de uma reacção heterogénea primeira ordem para o desaparecimento global de NO,

$$(-r_B)_p = -\frac{6ShD_{AB}}{(2r_2)^2 \rho_c} (C_B^S - C_{Bp}) = (k_9 + k_{10}) C_B^S \quad (\text{Eq. 8.67})$$

pois que há o interesse fundamental de analisar o papel da granulometria de diferentes coques na constante de velocidade de reacção química, e em particular averiguar o padrão de comportamento com a temperatura da constante de velocidade, o papel da granulometria na velocidade de reacção global e estimar a área interna que intervém na reacção química, para diferentes tipos de coques.

Da mesma forma que nos casos anteriores de reacções catalisadas em leitos fluidizados, calcula-se a composição da fase emulsão para cada gás, a partir da integração numérica das respectivas equações na fase bolha. Na fase emulsão, a integração da respectiva equação para o NO dá

$$(1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_{mf})w_c(-r_B)_p H = (1 - \beta)u(C_{B0} - C_{Bp}) + \int_0^H k_m a(C_b - C_p) dz \quad (\text{Eq. 8.68})$$

Conhecido  $(-r_B)_p$ , e tendo em conta a Eq.8.64, pode finalmente calcular-se a constante de velocidade  $k_9+k_{10}$  de uma reacção de mecanismo simplificado e único.

Os ensaios experimentais efectuados em relação às reacções de redução do NO pelo coque envolveram quatro coques diferentes e já caracterizados na sec.3.2, isto é, o coque de antracite (P0), o coque de carvão vegetal (M2), o coque de carvão activado (A1) e a grafite (G5). Os ensaios foram efectuados no reactor de leito fluidizado RLFZ, com um leito de 150 gramas de partículas de quartzo com granulometria de 125 a 180  $\mu\text{m}$ , por patamares de temperatura decrescentes entre 930 e 580  $^\circ\text{C}$ , envolvendo partidas de coque com massas dependentes da natureza do material e do agente gasoso de gasificação e para diversas granulometrias. O reagente gasoso utilizado apresentava cerca de 2000 ppmNO em árgon.

### 8.6.2 - Reacção heterogénea do NO e coque de antracite (P0)

Os dados experimentais resultantes da operação do reactor de leito fluidizado são dados na Figura 8.20 e Figura 8.21, respectivamente para a conversão de NO e para o balanço mássico. Na presença do coque, o NO reage numa extensão que se relaciona directamente com a temperatura e inversamente com a sua granulometria.

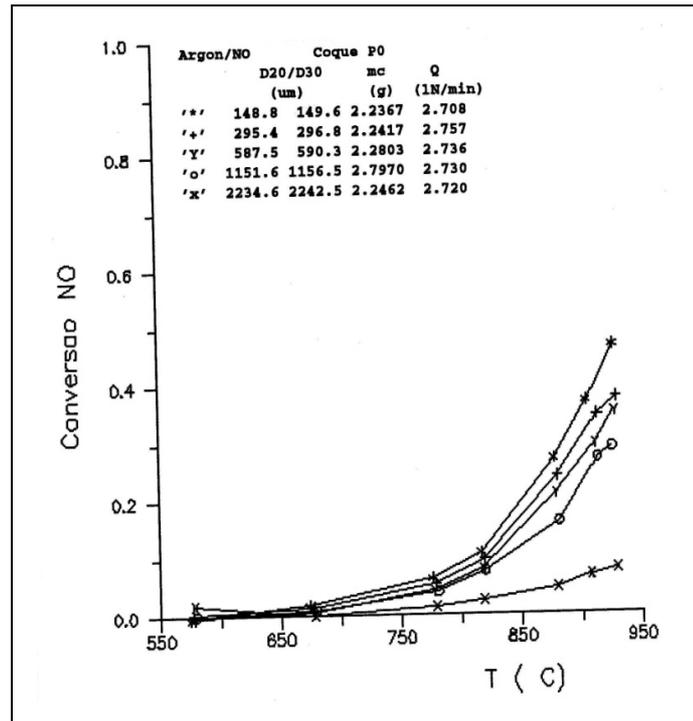


Figura 8.20 – Conversão de NO na reacção com coque de antracite sob a forma de partículas de diferentes granulometrias.

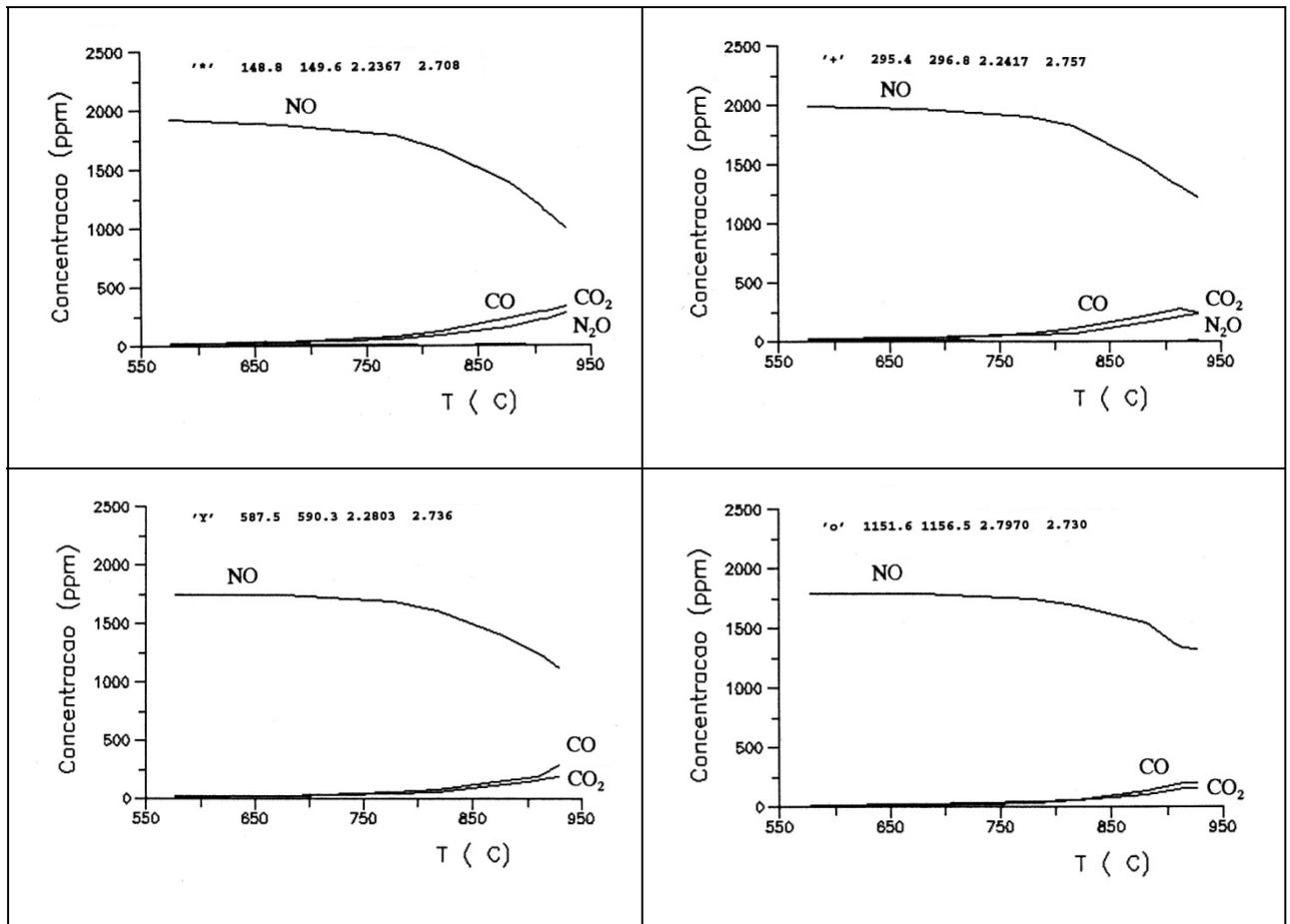


Figura 8.21 – Distribuição dos produtos de reacção do NO com o coque de antracite para diferentes temperaturas e granulometrias.

De um modo geral, a formação de CO<sub>2</sub> acompanha a de CO a todas as temperaturas e em igual quantidade embora com tendência para diminuir à temperatura mais elevada; o balanço mássico ao oxigénio é verificado (ver Figura 8.21).

A constante de velocidade do modelo simplificado da reacção heterogénea NO+P0 ( $k_9+k_{10}$ ), referida à massa de coque, reflecte uma dependência inversa da granulometria, a exemplo do que já era conhecido (ver Figura 8.22 e comparar com a Figura 5.5); contudo os valores determinados à temperatura mais baixa foram insignificantes, e não permitem a sua utilização subsequente no cálculo dos parâmetros de Arrhenius. Os parâmetros cinéticos desta reacção vêm na Tabela 8.11.

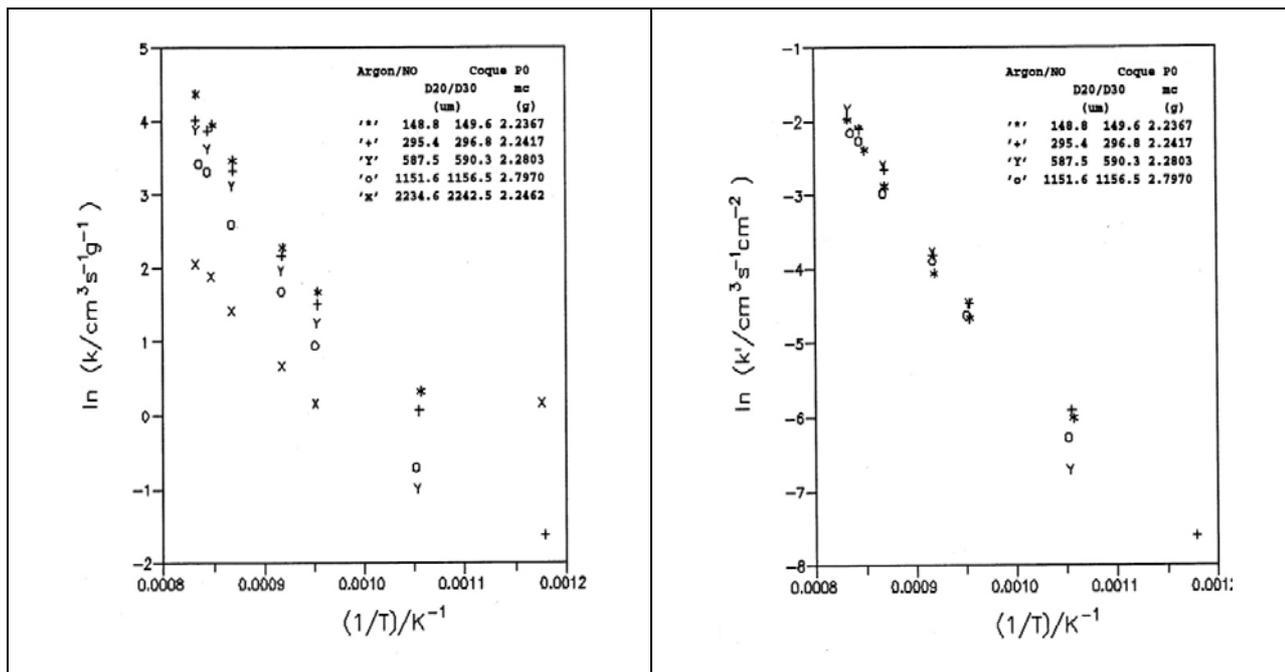


Figura 8.22 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+P0 (por unidade de massa)

Figura 8.23 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+P0 (área total)

Na Figura 8.23 é apresentada a constante de velocidade definida com base na área que intervém na reacção química definida pelas Eqs.5.22 a 5.24 e calculada a partir da constante de velocidade referida à unidade de massa com base nas Eqs.5.84 a 5.86 (comparar com a Figura 5.6). A gama de temperatura que serviu de base à determinação da área interna  $S_v$  foi de 750 a 950°C. Num procedimento mais simplificado que o avançado na sec.5.8.3 para o cálculo da área interna  $S_v$  (ver sec.5.8) das partículas que intervém na reacção química, verificou-se apresentar valores da mesma ordem de grandeza dos valores já apresentados (ver a Figura 5.7), isto é, cerca dos 200 cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. A Tabela 8.12 resume os principais valores parâmetros deste modelo simplificado.

### 8.6.3 - Reacção heterogénea do NO e coque de carvão vegetal (M2)

Os dados experimentais resultantes da operação do reactor de leito fluidizado são dados na Figura 8.24 e Figura 8.25, respectivamente para a conversão de NO e para o balanço mássico. Tal como no caso anterior, na presença do coque, o NO reage numa extensão que se relaciona directamente com a temperatura e inversamente com a sua granulometria. Os ensaios efectuados com a granulometria mais pequena (125 a 180 µm) foram considerados nulos devido ao facto de o material ir sendo elutriado do reactor (ver a Figura 8.24). Também as partículas mais grossas (2000 a 2800 µm) apresentou um comportamento algo avesso ao panorama geral e não foi considerado nos cálculos cinéticos. Este

comportamento poderá estar relacionado com a forma das partículas já, que devido ao processo de preparação, esta granulometria era muito mais angulosa e alongada que as outras granulometrias.

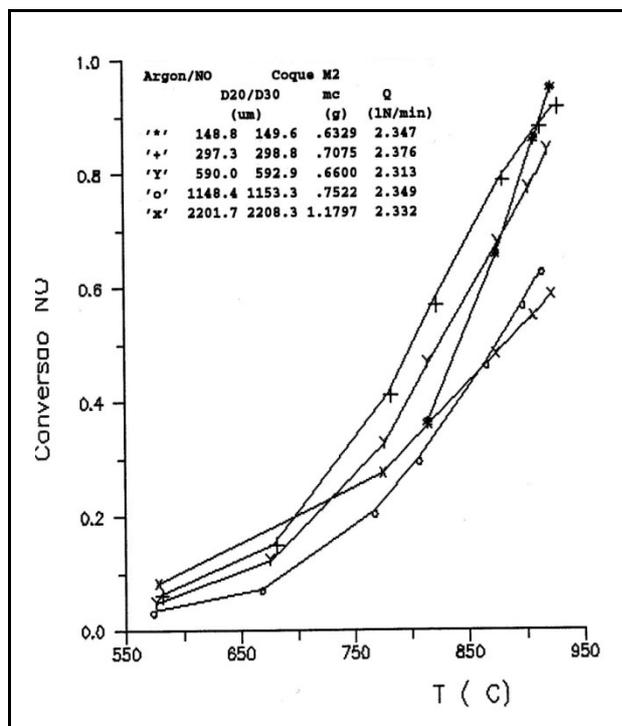


Figura 8.24 – Conversão de NO na reacção com coque de carvão vegetal sob a forma de partículas de diferentes granulometrias

A utilização deste coque na realização dos ensaios revestiu-se de problemas na qualidade da fluidização do leito, que se agravaram à medida que os diversos ensaios eram efectuados. O problema reside na agregação reversível apresentada pelo leito a alta temperatura, originando leito fixo com canais de escoamento preferencial. Este problema foi analisado na sec.3.3 e está relacionado com as cinzas emitidas pela combustão das partículas de coque M2, ricas em metais alcalinos susceptíveis de formar eutéticos na superfície do quartzo (quer das partículas quer do tubo de quartzo do reactor). Um leito de partículas de quartzo preparado de novo não consegue efectuar muito mais que quatro ensaios em condições normais de fluidização, nem nunca mais se consegue recuperar. Dadas as limitações na quantidade de leito armazenado disponível, entendeu-se suspender os ensaios com esta variedade de coque. Os outros coques nunca apresentaram este problema. Foram efectuados alguns ensaios posteriores, já sobre o leito em estado de degradação cada vez mais acentuado, mas conduzidos por temperaturas crescentes; os resultados de conversão aparentaram ser um pouco superiores.

De um modo geral a formação de  $\text{CO}_2$  é superior ao caso anterior embora siga o mesmo padrão; a formação de CO cresce muito rapidamente a alta temperatura (ver Figura 8.25).

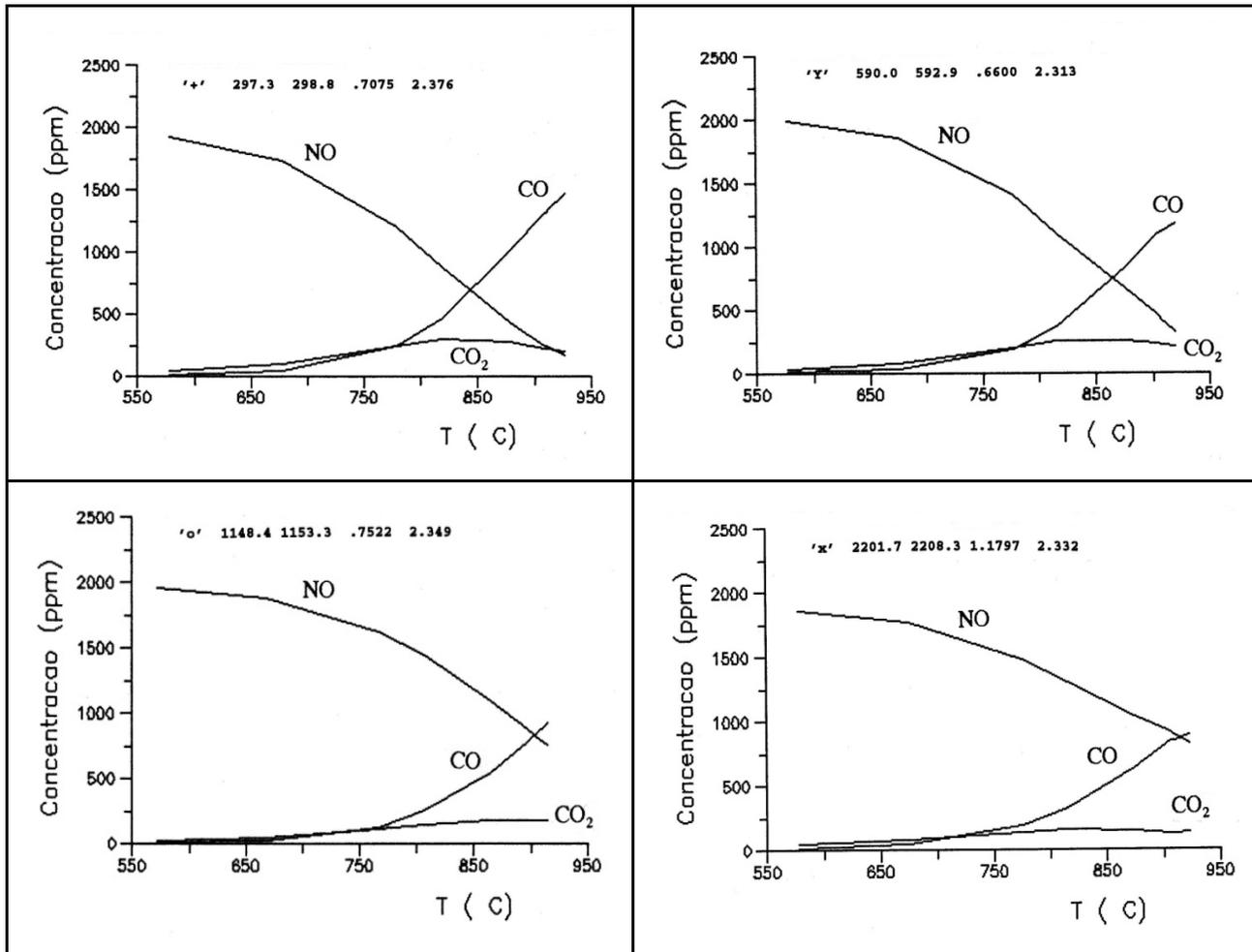


Figura 8.25 – Distribuição dos produtos de reacção do NO com o coque de carvão vegetal para diferentes temperaturas e granulometrias.

A constante de velocidade do modelo simplificado da reacção heterogénea  $NO+M_2$  ( $k_9+k_{10}$ ), referida à massa de coque, reflecte uma dependência inversa da granulometria, a exemplo do que já era conhecido (ver Figura 8.26). O factor de eficiência apresentou valores que excediam 0.97 em todos os casos. Os parâmetros cinéticos desta reacção vêm na Tabela 8.11.

Na Figura 8.27 é apresentada a constante de velocidade definida com base na área que intervém na reacção química calculada em condições idênticas às da situação anterior. A gama de temperaturas que serviu de base à determinação da área interna  $S_v$  foi de 750 a 950 °C. Num procedimento análogo ao do coque anterior para o cálculo da área interna  $S_v$  das partículas que intervém na reacção química, verificou-se apresentar valores de cerca dos  $30\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ . A Tabela 8.12 resume os principais parâmetros deste modelo simplificado.

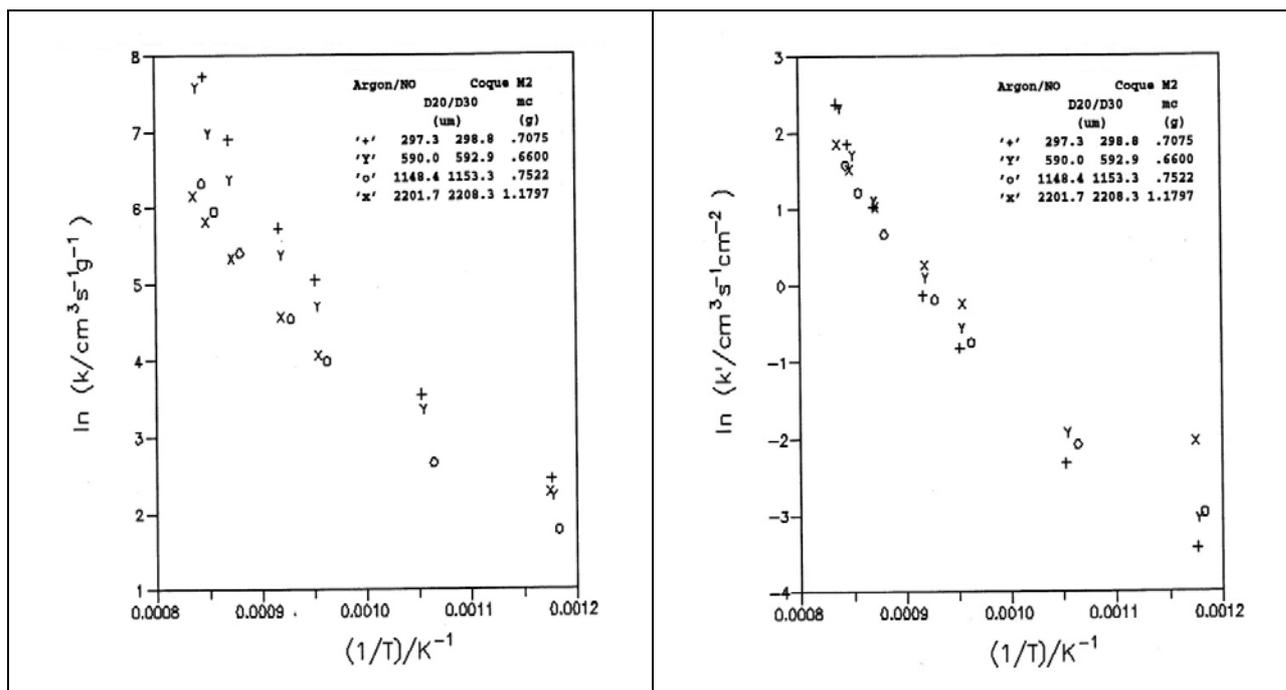


Figura 8.26 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+M2 (por unidade de massa)

Figura 8.27 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+M2 (área total)

#### 8.6.4 - Reacção heterogénea do NO e coque de carvão activado (A1)

Os dados experimentais resultantes da operação do reactor de leito fluidizado são dados na Figura 8.28 e Figura 8.29 respectivamente para a conversão de NO e para o balanço mássico. Na presença do coque, o NO reage numa extensão que se relaciona directamente com a temperatura e inversamente com a sua granulometria. Os ensaios efectuados com a granulometria mais pequena (125 a 180 µm) foram considerados nulos devido ao facto de o material ter sido elutriado do reactor.

De um modo geral a formação de CO<sub>2</sub> e CO apresentam o mesmo padrão de comportamento que em M2; o balanço mássico ao oxigénio é verificado.

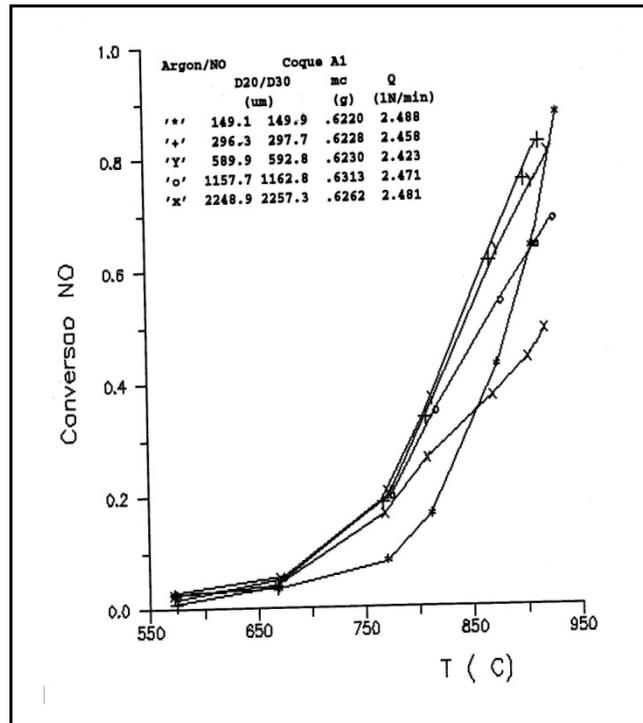


Figura 8.28 – Conversão de NO na reacção com coque de carvão activado sob a forma de partículas de diferentes granulometrias.

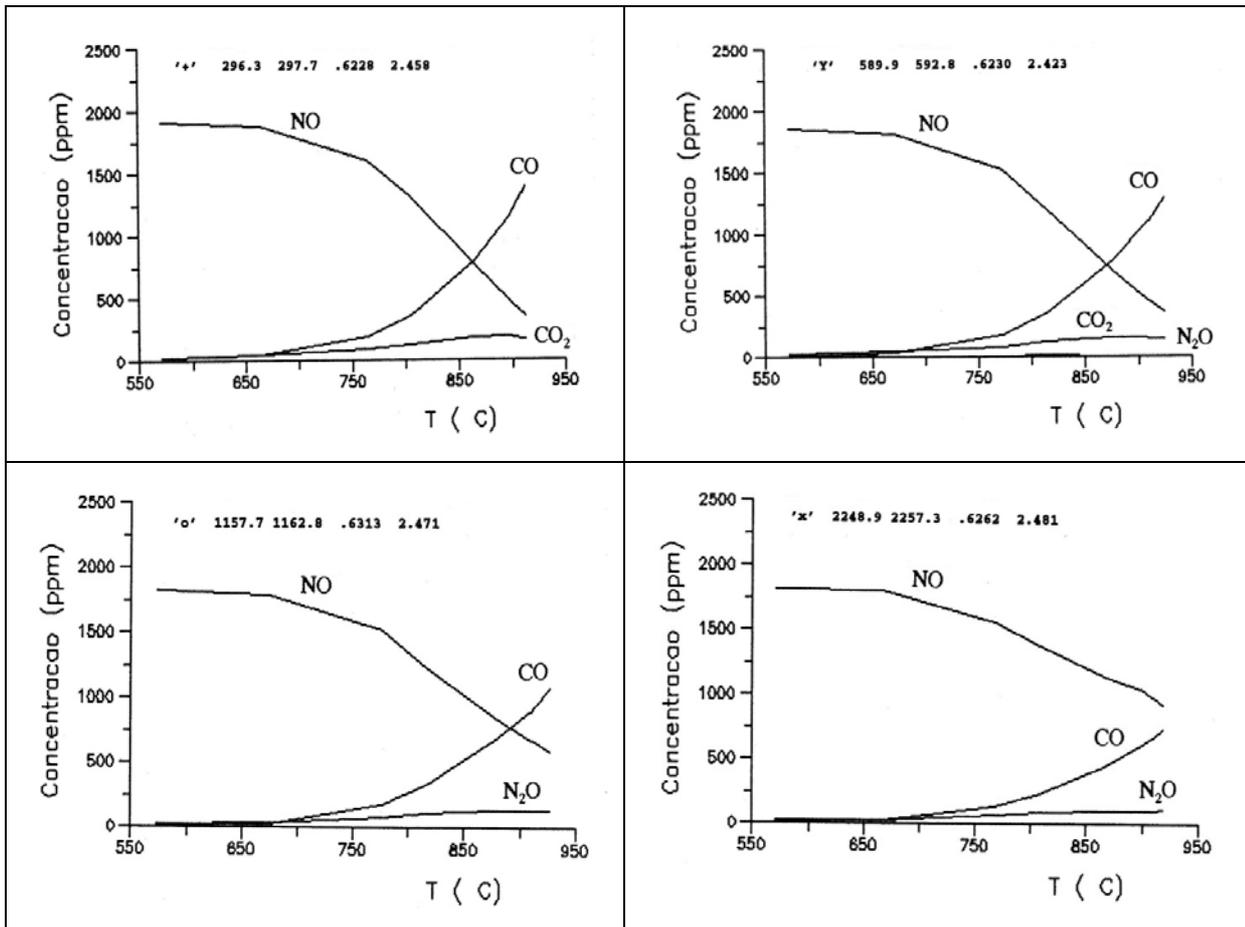


Figura 8.29 – Distribuição dos produtos de reacção do NO com o coque de carvão activado para diferentes temperaturas e granulometrias.

A constante de velocidade do modelo simplificado da reacção heterogénea NO+A1 ( $k_9+k_{10}$ ), referida à massa de coque, reflecte uma dependência inversa da granulometria, a exemplo dos casos anteriores e a despeito da sua porosidade (ver Figura 8.30). Os parâmetros cinéticos desta reacção vêm na Tabela 8.11.

Na Figura 8.30 é apresentada a constante de velocidade definida com base na área que intervém na reacção química calculada em condições idênticas às da situação anterior. A gama de temperaturas que serviu de base à determinação da área interna  $S_v$  foi de 750 a 950 °C. Num procedimento análogo ao coque anterior, para o cálculo da área interna  $S_v$  das partículas que intervém na reacção química, verificou-se apresentar valores de cerca dos  $484\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . A Tabela 8.12 resume os parâmetros deste modelo cinético.

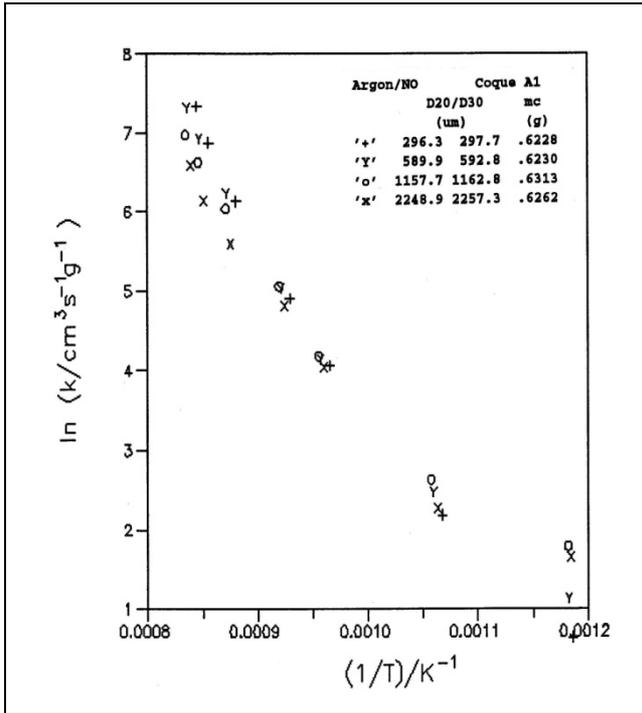


Figura 8.30 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+A1 (por unidade de massa)

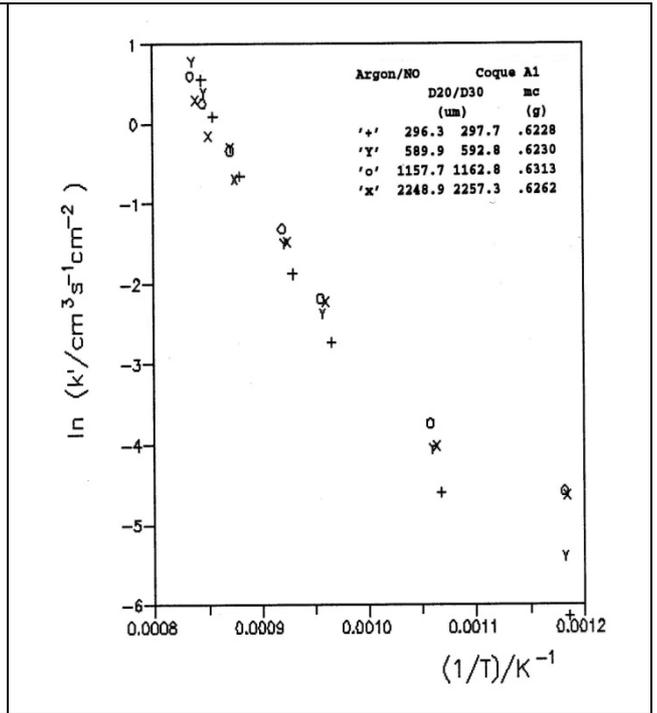


Figura 8.31 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+A1 (área total)

### 8.6.5 - Reacção heterogénea do NO e grafite (G5)

Os dados experimentais resultantes da operação do reactor de leito fluidizado na presença de partículas de grafite e cerca de 2000ppm de NO em árgon, são dados nas Figura 8.32 e Figura 8.33, respectivamente para a conversão de NO e para o balanço mássico. Na presença do coque, o NO reage numa extensão que se relaciona directamente com a temperatura e inversamente com a sua granulometria. De um modo geral a formação de  $\text{CO}_2$  é muito escassa; a formação de CO segue mais o padrão dos coques A1 e M2 que o de antracite.

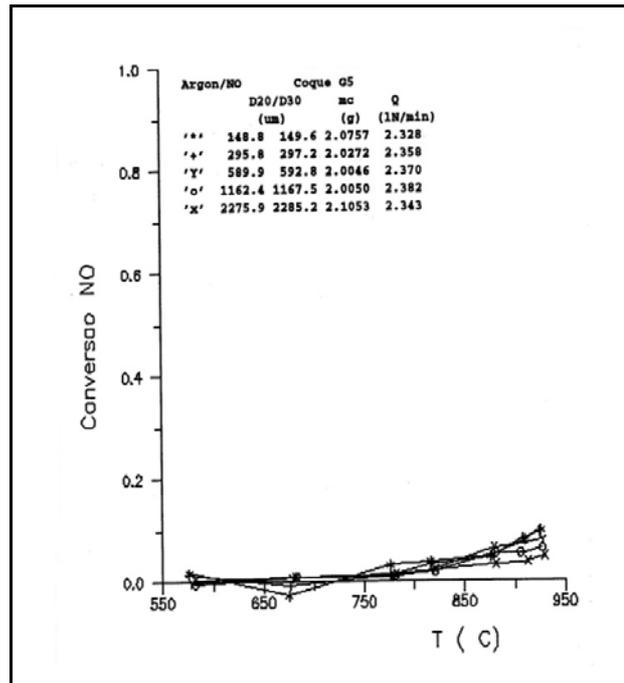


Figura 8.32 – Conversão de NO na reacção com grafite G5 sob a forma de partículas de diferentes granulometrias.

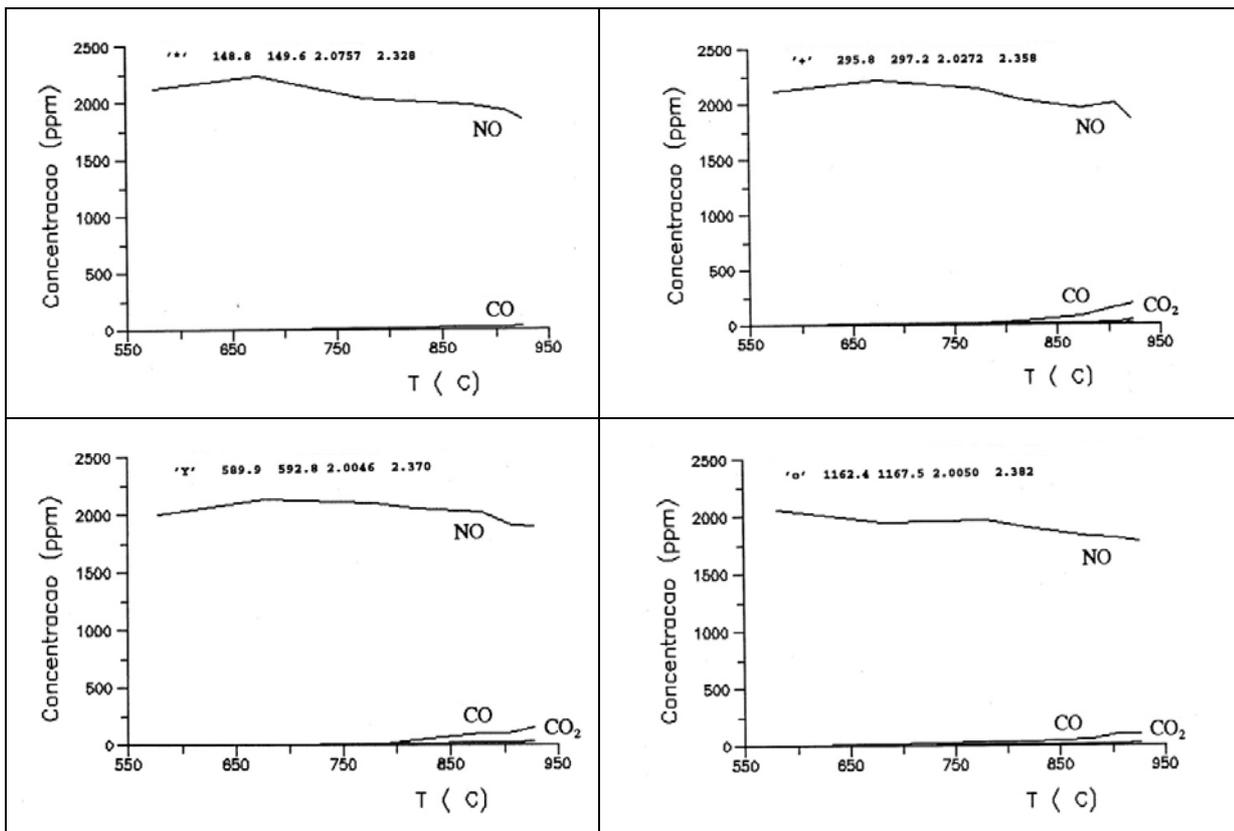


Figura 8.33 – Distribuição dos produtos de reacção do NO com partículas de grafite a diferentes temperaturas e granulometrias.

A constante de velocidade do modelo simplificado da reacção heterogénea NO+G5 ( $k_9+k_{10}$ ), referida à massa de coque, reflecte uma dependência inversa da granulometria, a exemplo do que já era conhecido (ver Figura 8.34); contudo os valores determinados à temperatura mais baixa foram insignificantes, e não permitem a sua utilização subsequente no cálculo dos parâmetros de Arrhenius. Os parâmetros cinéticos desta reacção vêm na Tabela 8.11.

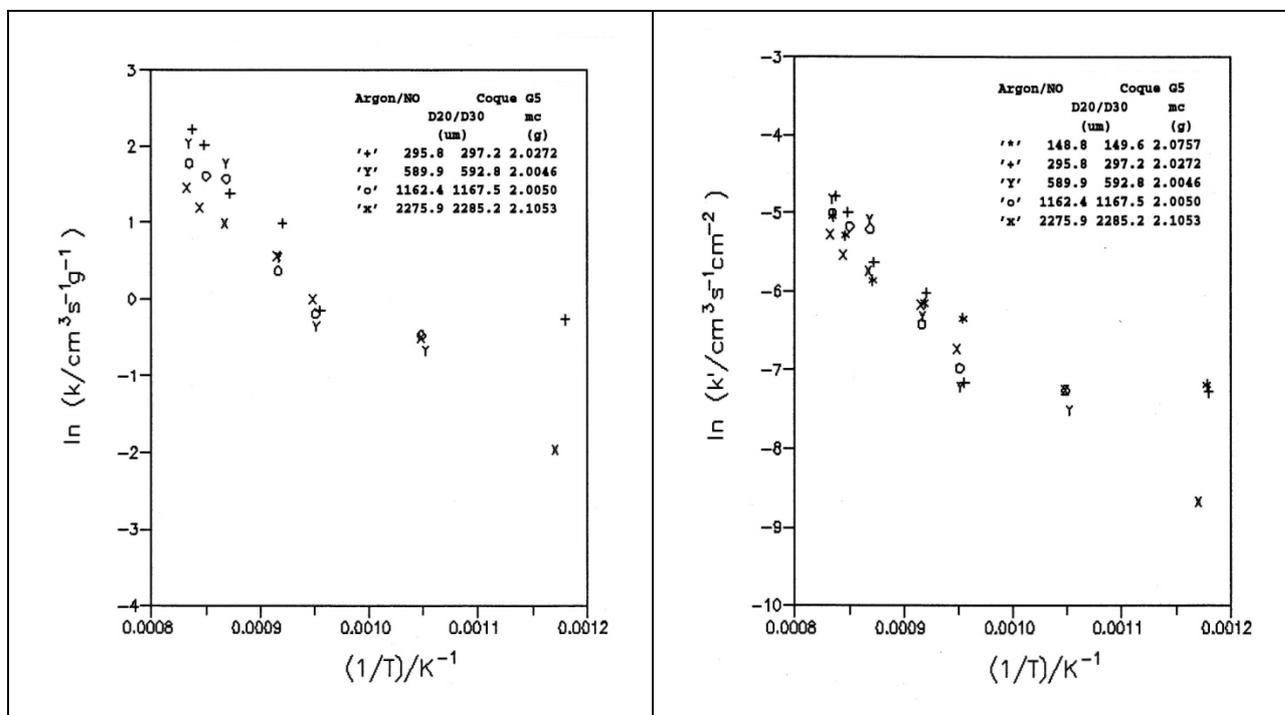


Figura 8.34 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+G5 (por unidade de massa)

Figura 8.35 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do NO+G5 (área total)

Na Figura 8.35 é apresentada a constante de velocidade definida com base na área que intervém na reacção química calculada em condições idênticas às das situações anteriores. A gama de temperaturas que serviu de base à determinação da área interna  $S_v$  foi de 750 a 950 °C. Num procedimento análogo ao do coque anterior para o cálculo da área interna  $S_v$  das partículas que intervém na reacção química, verificou-se apresentar valores de cerca dos  $295\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . A Tabela 8.12 resume os principais parâmetros deste modelo simplificado.

### 8.6.6 - Conclusões gerais da reacção heterogénea do NO com partículas de coque

Apesar das diferenças entre as texturas e o modo como se sujeitam à gasificação face ao NO, e que se traduzem por importantes diferenças ao nível dos valores da constante de velocidade de reacção heterogénea de primeira ordem para o mecanismo simplificado, e de que se dá conta na Tabela 8.11, verifica-se também semelhanças marcadas em termos da influência que apresentam face à temperatura e face à granulometria e face à composição dos produtos de reacção.

Tabela 8.11 – Constantes de velocidade de primeira ordem para a redução heterogénea do NO pelo coque referida a unidade de massa (na ausência de CO como reagente) ( $k_9+k_{10}$ )

Coque	Granulometria	Temperatura	Factor pré-exponencial	Energia de activação	n	r	Obs.
Ref	[ $\mu\text{m}$ ]	[K]	[ $\text{k}_0/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]	[Ea/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]			
P0	250-355	1020-1200	$3.6 \times 10^9$	179	5	-0.999	(a)
M2	250-355	1020-1200	$4.9 \times 10^{10}$	224	5	-0.991	
A1	250-355	1020-1200	$7.7 \times 10^{12}$	221	5	-0.997	
G5	250-355	1020-1200	$4.9 \times 10^7$	154	5	-0.977	
P0	125-180	1000-1200	$3.7 \times 10^{10}$	193	-	-	(b)

(a) Em leito fluidizado de partículas de quartzo (180-250  $\mu\text{m}$ )

(b) Matos (1988) na reacção com 5000 ppmNO

De um modo geral e sem excepções confirma-se que a dimensão de partícula, e por conseguinte a distribuição de tamanhos, é um importante factor condicionante da velocidade das reacções heterogéneas que envolvem o NO e o coque; a constante de velocidade de reacção com base na massa é inversamente dependente da dimensão das partículas, sugerindo que a área externa das partículas apresenta uma contribuição muito significativa para a totalidade da área envolvida na reacção química.

O facto de isto ser verdadeiro quer para partículas não porosas quer também para partículas dotadas de estruturas extremamente porosas compostas por poros grandes e claramente abertos, como os do coque de carvão vegetal (M2), indicia mais uma vez que, de acordo com as observações apresentadas na sec.3.2, e em particular a análise SEM e análise XPS, a reacção química de ataque do agente de gasificação acontece exclusivamente à superfície externa, ou abrangendo uma profundidade muito limitada.

Com base num procedimento de minimização de desvios entre o valor médio da constante de velocidade esperada (obtida por regressão dos valores observados, calculados com base em estimativas sucessivamente mais aperfeiçoadas do valor da área interna interveniente na reacção química, ver Tabela 8.12) e os valores observados verificou-se que os valores de área interna assim determinados eram da mesma ordem de grandeza dos valores da área externa das partículas. Naturalmente que esta denominação de *área interna* pretende circunscrever-se a uma área a acrescentar à área externa de uma esfera perfeitamente lisa com o mesmo raio da partícula, e que poderá corresponder de alguma forma à rugosidade superficial das partículas. É interessante verificar que em qualquer dos coques esta área tende a diminuir se se restringir o intervalo de temperaturas dentro das quais se executa este procedimento de minimização. É curioso também constatar a aparente anomalia da área interna calculada para o coque M2 que indica um valor mais baixo que os outros materiais; no entanto repare-se que a superfície deste material é constituída em larga medida por arestas correspondentes ao corte das paredes das células. O valor apresentado para a área interna é corroborado por um conjunto de ensaios precedentes (Matos, 1995).

O padrão de comportamento com a temperatura da constante de velocidade com energias de activação diferenciadas a alta e a baixa temperatura, confirma-se mais uma vez e pode ser observado em todos os materiais. Com a excepção da grafite, as energias de activação encontradas aproximam-se do mesmo valor. No caso da grafite admite-se que isso possa estar relacionado com o erro normalmente associado às muito baixas ou altas conversões.

Tabela 8.12 – Constantes de velocidade de primeira ordem para a redução heterogénea do NO pelo coque por unidade de área (na ausência de CO como reagente)

Coque	Área interna	Temperatura	Factor pré-exponencial	Energia de activação	n	r	Obs.
Ref	[cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	[K]	[k <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	[Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> ]			
P0	218	1020-1200	1.2x10 <sup>7</sup>	182	20	-.993	(a)
M2	30	1020-1200	6.0x10 <sup>8</sup>	182	20	-.972	(b)
A1	484	1020-1200	6.8x10 <sup>8</sup>	197	20	-.989	(c)
G5	295	1020-1200	7.9x10 <sup>3</sup>	131	24	-.943	
P0	189	1000-1200	4.1x10 <sup>7</sup>	231	-	-	(d)

(a) Omitindo dos cálculos a granulometria mais grosseira (2000 a 2800 μm)

(b) Omitindo dos cálculos a granulometria mais grosseira (2000 a 2800 μm) e a mais fina (125 a 180 μm)

(c) Omitindo dos cálculos a granulometria mais fina (125 a 180 μm)

(d) Matos (1988) na reacção com 5000 ppmNO

Tomando a Tabela 8.12 verifica-se que o procedimento de cálculo relacionado com a área interna aproxima entre si as energias de activação, na gama de temperaturas considerada. Ao invés, na gama baixa de temperatura não foi possível determinar as energias de activação, porque os ensaios realizados à temperatura mais baixa não são de confiança por estarem dentro da margem de erro de leitura do analisador. Efectivamente, se em estudos anteriores foi possível visualizar conversões a cerca de 600 °C, isto certamente se deve ao facto de se ter usado maiores massas de coque e maiores concentrações de NO (cerca dos 5000 ppmNO).

As interpretações correntes para estas diferenças na energia de activação entre as baixas e as altas temperaturas que, provavelmente devido às baixas concentrações de NO usadas neste trabalho transparece com menos nitidez apontam para a existência de fenómenos diferenciados na superfície relacionados com a existência de complexos de superfície dependentes da temperatura e eventualmente com as concentrações de CO. Efectivamente reconhece-se que a presença de quantidades significativas de CO às mais altas temperaturas e o eventual papel catalítico desempenhado pelas superfícies de coque na reacção NO+CO possa estar relacionado com a ocorrência do fenómeno. Por outro lado, a complexidade da reacção homogénea envolvendo o O<sub>2</sub> e o CO sugerindo igualmente alterações da energia de activação com a temperatura, permite depreender a necessidade que há de articular estas observações num todo coerente a que, infelizmente aqui, não é possível dar resposta ainda.

Embora não seja, um parâmetro de especial relevo neste trabalho por razões que foram apontadas, o facto de se tratar de um cálculo simples, levou a que se estimasse o valor do factor de eficiência que sempre se apresentou igual ou muito próximo da unidade. Esta mesma situação já havia sido verificada em estudos anteriores (Matos, 1988) embora então se tivessem detectado valores mais baixos mas partículas maiores e às mais altas temperaturas.

A constante de velocidade difere claramente entre os vários materiais e é uma medida da sua reactividade, isto é, da sua capacidade de intervir de forma significativa nas reacções de gasificação. Se a energia de activação pode estar de alguma forma ligada ao mecanismo de reacção e portanto sensivelmente independente do material, a constante pré-exponencial deverá estar sempre ligada à natureza do material, necessitando de ser quantificada caso a caso.

## 8.7 - Reacção heterogénea do O<sub>2</sub> com o coque

A reacção heterogénea do O<sub>2</sub> com o carbono coque é potencialmente a principal fonte de energia térmica disponível actualmente e no futuro. O estabelecimento do modelo de reactor de leito fluidizado tendo em vista caracterizar a reacção heterogénea do O<sub>2</sub> com o coque, necessita de um inventário das reacções mais significativas que os envolvem e em particular tentar esclarecer o papel do CO como referido para o NO. Os estudos tradicionais sobre a cinética desta reacção geralmente são efectuados sobre

a combustão de partículas em estado não estacionário (diâmetro de partícula reactiva variável) e em condições não isotérmicas, ao contrário do que sucede neste trabalho.

De acordo com os estudos efectuados, e descritos nas secções anteriores, um modelo realista da reacção do O<sub>2</sub> com o coque, deve envolver, no mínimo, duas reacções concomitantes: a reacção O<sub>2</sub>+CO em fase homogénea e a reacção heterogénea de gasificação do sólido carbonáceo.

### 8.7.1 - Modelo de reacção heterogénea do O<sub>2</sub> com o coque

As experiências anteriores em fase homogénea mostraram que o O<sub>2</sub> reage extensivamente com o CO (dentro das gamas de concentração ensaiadas); nestas mesmas condições o quartzo não catalisa a reacção O<sub>2</sub>+CO (aparentemente até tende a deprimi-la); a presença de óxidos metálicos (superfícies oxidadas dos injectores do reactor) não é aqui considerada para efeitos de modelização. Como já foi afirmado, admite-se que também as superfícies oxidadas do coque (ou os complexos de superfície) possam funcionar como catalisadores da reacção do O<sub>2</sub> com o CO sob mecanismos possivelmente semelhantes aos do NO+CO.

Tendo em atenção a extensão das reacções homogéneas, e em virtude da distância que medeia entre o topo do leito do reactor e a tomada de gás da sonda, este fenómeno deverá ser tomado em conta e calculada a respectiva conversão, que deverá ser descontada aos valores observados. Para este efeito foi usado um modelo de escoamento pistão na forma diferencial que se integrou numericamente desde a posição da sonda até à superfície do leito. Os parâmetros cinéticos foram tomados arbitrariamente a partir da Tabela 8.5 (ref.O2COR802), na falta de melhores estimativas.

Durante a análise das reacções homogéneas e catalíticas do O<sub>2</sub>+CO, verificou-se que as características cinéticas da reacção sob qualquer dos dois modelos simplificados considerados, aparentava uma dependência da relação inicial de concentração dos reagentes. Na presente situação, a relação de concentrações entre estes dois gases varia enormemente com a temperatura, com a quantidade de coque presente e com a granulometria das suas partículas.

Fazendo o balanço mássico ao oxigénio verifica-se que das três espécies intervenientes nas reacções CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CO e sujeitas a medida durante os ensaios, apenas duas são independentes; nestas circunstâncias é possível confirmar o balanço mássico. Dos vários intervenientes na reacção foram seleccionados como variáveis do modelo o O<sub>2</sub> e o CO.

Nas circunstâncias apontadas, o modelo de balanço mássico para o O<sub>2</sub> na fase bolha inclui o termo de reacção química homogénea, dado por

$$\beta u \frac{dC_{Ab}}{dz} + k_m a(C_{Ab} - C_{Ap}) + \varepsilon_b k_{1a} C_{Db} C_{Ab} = 0 \quad (\text{Eq. 8.69})$$

e para mesmo componente na fase emulsão vem

$$(1-\beta)u \frac{dC_{Ap}}{dz} + k_m a(C_{Ap} - C_{Ab}) + (-R_A)_p = 0 \quad (\text{Eq. 8.70})$$

com

$$(-R_A)_p = (1-\varepsilon_b)\varepsilon_{mf}k_{1a}C_{Dp}C_{Ap} + (1-\varepsilon_b)(1-\varepsilon_{mf})w_c(-r_A)_p \quad (\text{Eq. 8.71})$$

e  $w_c$  dado pela Eq.8.62. As condições fronteira para o O<sub>2</sub> são dadas em  $z=0$  por  $C_A(0)=C_{A0}$  e em  $z=H$  por  $C_A(H)=C_{AH}$ , com

$$C_{AH} = \beta C_{AbH} + (1-\beta)C_{Ap} \quad (\text{Eq. 8.72})$$

O termo de desaparecimento heterogéneo de  $O_2$ ,  $(-r_A)_p$ , é aqui considerado restrito às partículas de coque, tal como para o caso do NO. De forma análoga ao caso do NO, o mecanismo mais complexo envolveria as reacções R3, R4 e R5 indicadas na Tabela 8.1, pelo que viria

$$(-r_A)_p = -\frac{6ShD_{AB}}{(2r_2)^2 \rho_c} (C_A^S - C_{Ap}) = k_3 C_A^S C_D^S + k_4 C_A^S + k_5 C_A^S \quad (\text{Eq. 8.73})$$

No caso do CO, o modelo é quase idêntico ao anterior, com as excepções da notação e da estequiometria

$$\beta u \frac{dC_{Db}}{dz} + k_m a (C_{Db} - C_{Dp}) + 2\varepsilon_b k_{1a} C_{Db} C_{Ab} = 0 \quad (\text{Eq. 8.74})$$

e para mesmo componente na fase emulsão vem

$$(1-\beta)u \frac{dC_{Dp}}{dz} + k_m a (C_{Dp} - C_{Db}) + (-R_D)_p = 0 \quad (\text{Eq. 8.75})$$

com

$$(-R_D)_p = 2(1-\varepsilon_b)\varepsilon_{mf} k_{1a} C_{Dp} C_{Ap} + (1-\varepsilon_b)(1-\varepsilon_{mf})w_c (-r_D)_p \quad (\text{Eq. 8.76})$$

e

$$(-r_D)_p = -\frac{6ShD_{AB}}{(2r_2)^2 \rho_c} (C_D^S - C_{Dp}) = 2k_3 C_A^S C_D^S - 2k_5 C_A^S \quad (\text{Eq. 8.77})$$

As condições fronteira para o CO e são dadas em  $z=0$  por  $C_D(0)=0$  e em  $z=H$  por  $C_D(H)=C_{DH}$  à saída do reactor

$$C_{DH} = \beta C_{D_{bH}} + (1-\beta)C_{Dp} \quad (\text{Eq. 8.78})$$

O número de mecanismos efectivos a considerar está dependente de informação de carácter experimental. No presente caso dispõe-se de ensaios para apenas uma condição de concentração de  $O_2$ , pelo que neste caso apenas é possível considerar dois mecanismos, ou apenas um, se se quiser simplificar ainda mais. Em qualquer caso, dos vários intervenientes na reacção  $O_2$ , CO e  $CO_2$  apenas é necessário conhecer dois vindo o restante por balanço mássico ou, se analisada, serve para fazer a análise de consistência do ensaio.

É possível contudo, conceber modelos de reacção química mais simplificados, contendo apenas dois mecanismos, como por exemplo as reacções R5 e R3 ou as reacções R5 e R4 envolvendo duas constantes cinéticas, ou ainda um mecanismo mais simplificado dado por uma única reacção R5 a envolver uma única constante cinética. Naturalmente que a constante de velocidade  $k_5$  obtida pelo modelo simplificado não é idêntica à que se obteria se se considerasse o mecanismo mais elaborado.

No presente caso usou-se o mecanismo simplificado dado apenas pela reacção R5 da Tabela 8.1, pois que há o interesse de analisar o papel da granulometria de diferentes coques na velocidade de reacção química e em particular avaliar a contribuição das superfícies que intervêm na reacção química. Além disto temos a convicção de que o mecanismo cinético da reacção homogénea apresenta um interesse muito limitado em termos de gama de aplicação, pelo facto de a energia de activação desta reacção aparentar depender da abundância relativa dos reagentes, e a que já fizemos referência. Há certamente interesse em avaliar o padrão de comportamento desta constante de velocidade com a temperatura, e a influência da granulometria, e a viabilidade do conceito de área interna atrás usado.

Ao contrário do modelo simplificado para o NO, neste caso, logo pelo facto de haver reacção homogénea que envolve dois reagentes distintos, torna-se necessário resolver um sistema de duas equações diferenciais, e calcular simultaneamente a concentração de cada um na fase emulsão. Os procedimentos numéricos de integração do sistema de equações diferenciais (Eqs.8.69 e 8.75) assentaram mais uma vez na fórmula de Runge-Kutta de quarta ordem (procedimento de Merson).

Na fase emulsão, em mistura perfeita, o balanço mássico para o O<sub>2</sub> dá

$$(1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_{mf})w_c (-r_A)_p H = (1 - \beta)u(C_{A0} - C_{Ap}) + \int_0^H k_{ma} (C_{Ab} - C_{Ap}) dz - (1 - \varepsilon_b)\varepsilon_{mf}k_{1a}C_{Dp}C_{Ap}H \quad (\text{Eq. 8.79})$$

e para o CO

$$(1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_{mf})w_c (-r_D)_p H = (1 - \beta)u(C_{D0} - C_{Dp}) + \int_0^H k_{ma} (C_{Db} - C_{Dp}) dz - (1 - \varepsilon_b)\varepsilon_{mf}k_{1a}C_{Dp}C_{Ap}H \quad (\text{Eq. 8.80})$$

A resolução deste sistema de equações deve verificar o balanço mássico dado pelas Eqs.7.72 e 7.78, e por outro deve ser ainda consistente no balanço mássico através da camada limite, isto é  $(-r_A)_p = -2(-r_D)_p > 0$ .

Os ensaios experimentais efectuados em relação às reacções de desaparecimento de O<sub>2</sub> na presença de coque envolveram apenas três dos coques atrás indicados, isto é, o coque de antracite (P0), o coque de carvão activado (A1) e a grafite (G5). O coque de carvão vegetal (M2) não foi ensaiado pelos problemas a que se fez referência na sec.8.7. Os ensaios foram efectuados no reactor de leito fluidizado RLFZ, com um leito de 150 gramas de partículas de quartzo com granulometria de 125 a 180 μm, por patamares de temperatura decrescentes entre 930 e 580 °C, envolvendo partidas de coque de diversas granulometrias. O reagente gasoso utilizado apresentava cerca de 2000 ppmO<sub>2</sub> em árgon.

### 8.7.2 - Reacção heterogénea do O<sub>2</sub> com o coque de antracite (P0)

Os dados experimentais resultantes da operação do reactor de leito fluidizado com coques de antracite são dados nas Figura 8.36 e Figura 8.37, respectivamente para a conversão de O<sub>2</sub> e para o balanço mássico.

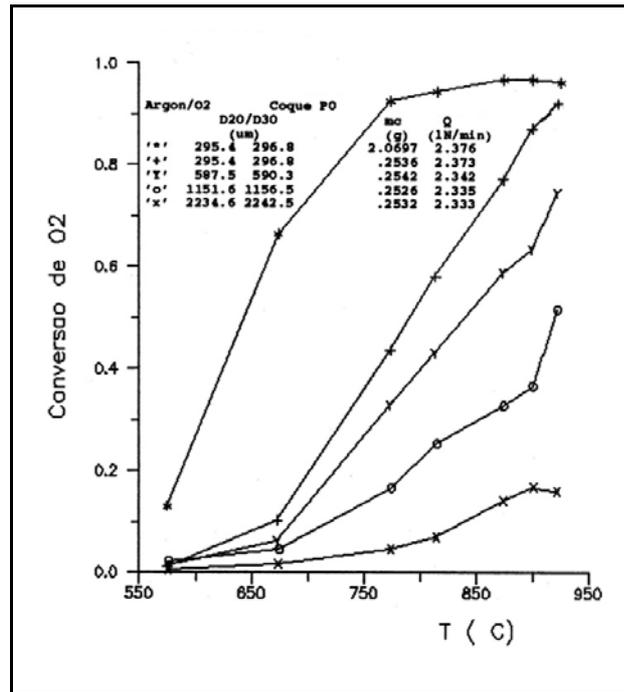


Figura 8.36 – Conversão de O<sub>2</sub> na reacção com coque de antracite sob a forma de particulas de diferentes granulometrias.

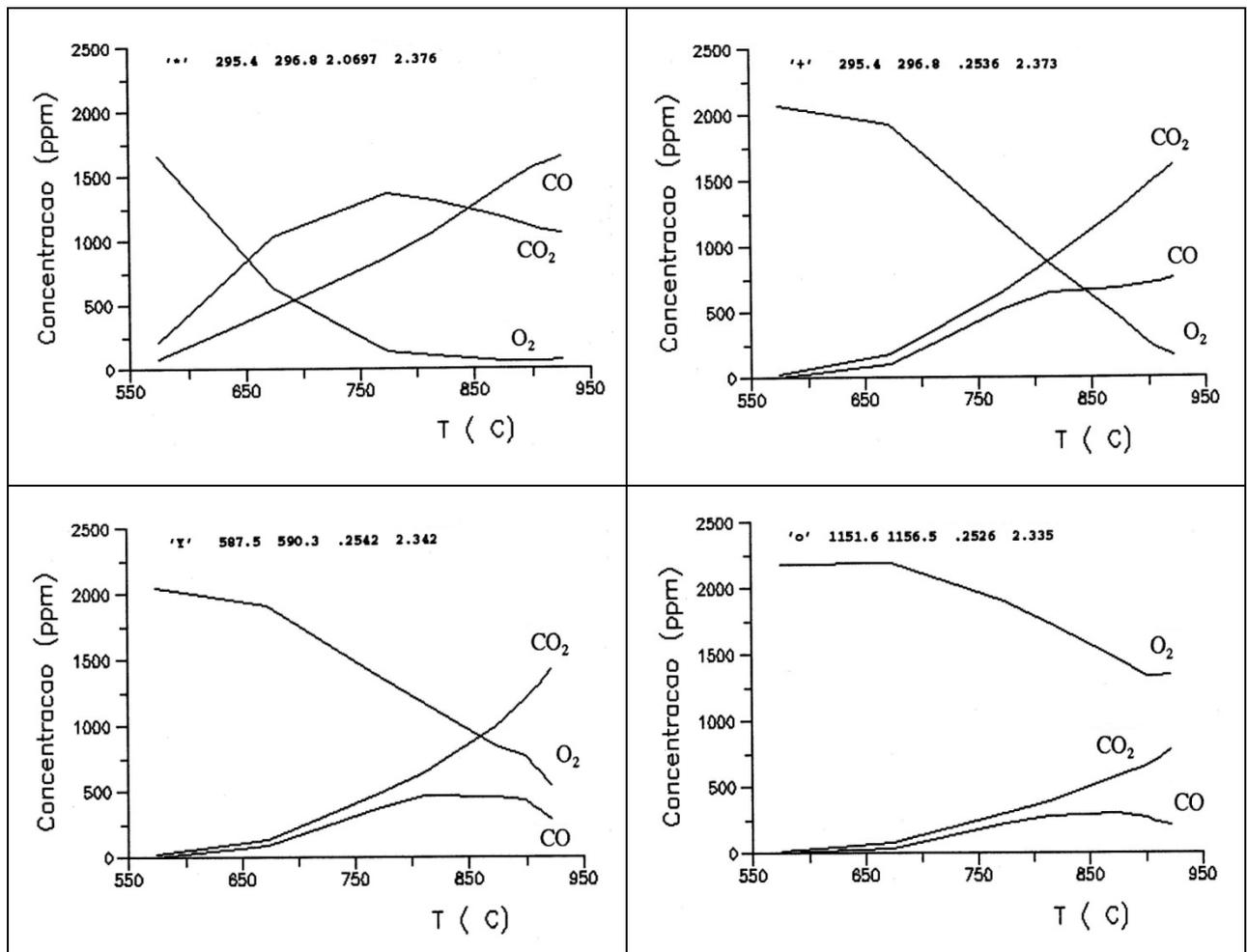


Figura 8.37 – Distribuição dos produtos de reacção de O<sub>2</sub> com o coque de antracite para diferentes temperaturas e granulometrias.

Na presença do coque, o  $O_2$  reage intensamente e numa extensão que se relaciona directamente com a temperatura e inversamente com a sua granulometria. Num dos ensaios fez-se uso de uma massa de coque superior ao habitual e o aumento da conversão foi notável; a velocidade global de reacção foi claramente limitada pela disponibilidade de reagente no reactor.

De um modo geral, a formação de  $CO_2$  acompanha a de  $CO$  até cerca de 750 a 800 °C, após o que decresce; o perfil de  $CO_2$  com a temperatura sempre crescente.

O ensaio dos dados apresentados tendo em vista a caracterização cinética, não foi de facto possível. Com base no modelo cinético homogéneo indicado, as correcções impostas por virtude da sonda se situar alguns centímetros acima do leito, ascenderam a cerca de 60 % a 80 % às mais altas temperaturas, com base no valor previsível à saída do leito.

O procedimento de cálculo desenvolvido mostrou capacidade de convergência simultânea para as concentrações de  $CO$  e  $O_2$  na fase emulsão; contudo já não foi capaz de resolver em termos da determinação do balanço mássico através da camada limite das partículas reactivas  $(-r_A)_p$  e  $(-r_D)_p$  da Eqs.8.79 e 8.80. A análise de sensibilidade ao modelo mostra que esta situação pode ocorrer por razões ligadas ao modelo cinético usado para a reacção homogénea, mas também por razões ligadas ao próprio modelo de escoamento, nomeadamente aos seus parâmetros (em particular ao valor de  $\beta$ ). Neste último caso pequenas alterações no valor de  $\beta$  impõe grandes repercussões nos valores de fluxo de difusão através da camada limite das partículas reactivas.

O esclarecimento cabal desta situação passa pela determinação rigorosa dos parâmetros cinéticos da reacção homogénea  $O_2+CO$ , que no presente caso serve de saco para certamente mais do que lhe é devido.

### 8.7.3 - Reacção heterogénea do $O_2$ com o coque de carvão activado (A1)

Os dados experimentais resultantes da operação do reactor de leito fluidizado com partículas de coque de carvão activado de diferentes granulometrias são dados na Figura 8.38 e Figura 8.39, respectivamente para a conversão de  $O_2$  e para o balanço mássico. Na presença do coque, o  $O_2$  reage numa extensão que se relaciona directamente com a temperatura e inversamente com a sua granulometria.

A aparente má definição dos ensaios envolvendo as granulometrias inferiores face às maiores, ficou a dever-se ao facto de, durante o decorrer dos ensaios, haver emissão de negro de fumo, aliás bem patente nas redondezas do reactor. Se se atender à textura relativamente friável do material percebe-se melhor a razão de ser do fenómeno. Por estas razões e pelas razões indicadas a propósito da reacção  $O_2+P0$ , não foi tentada a determinação das constantes de velocidade heterogénea.

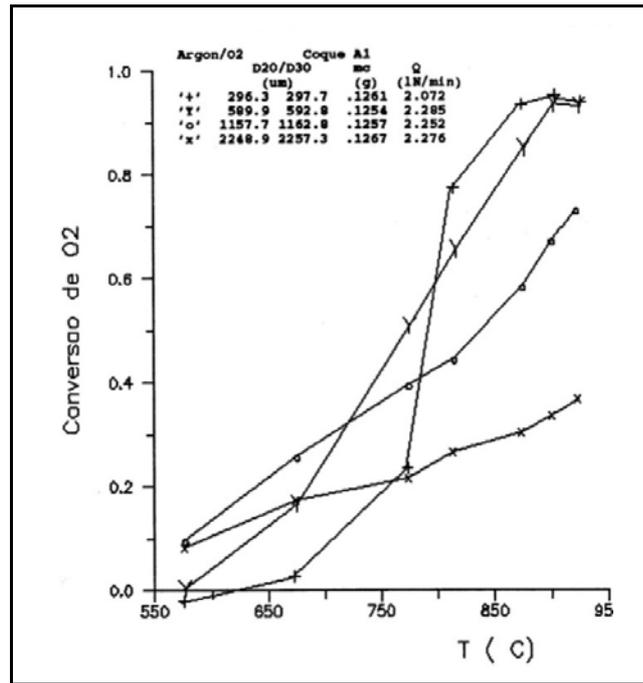


Figura 8.38 – Conversão de O<sub>2</sub> na reacção com coque de carvão activado sob a forma de partículas de diferentes granulometrias.

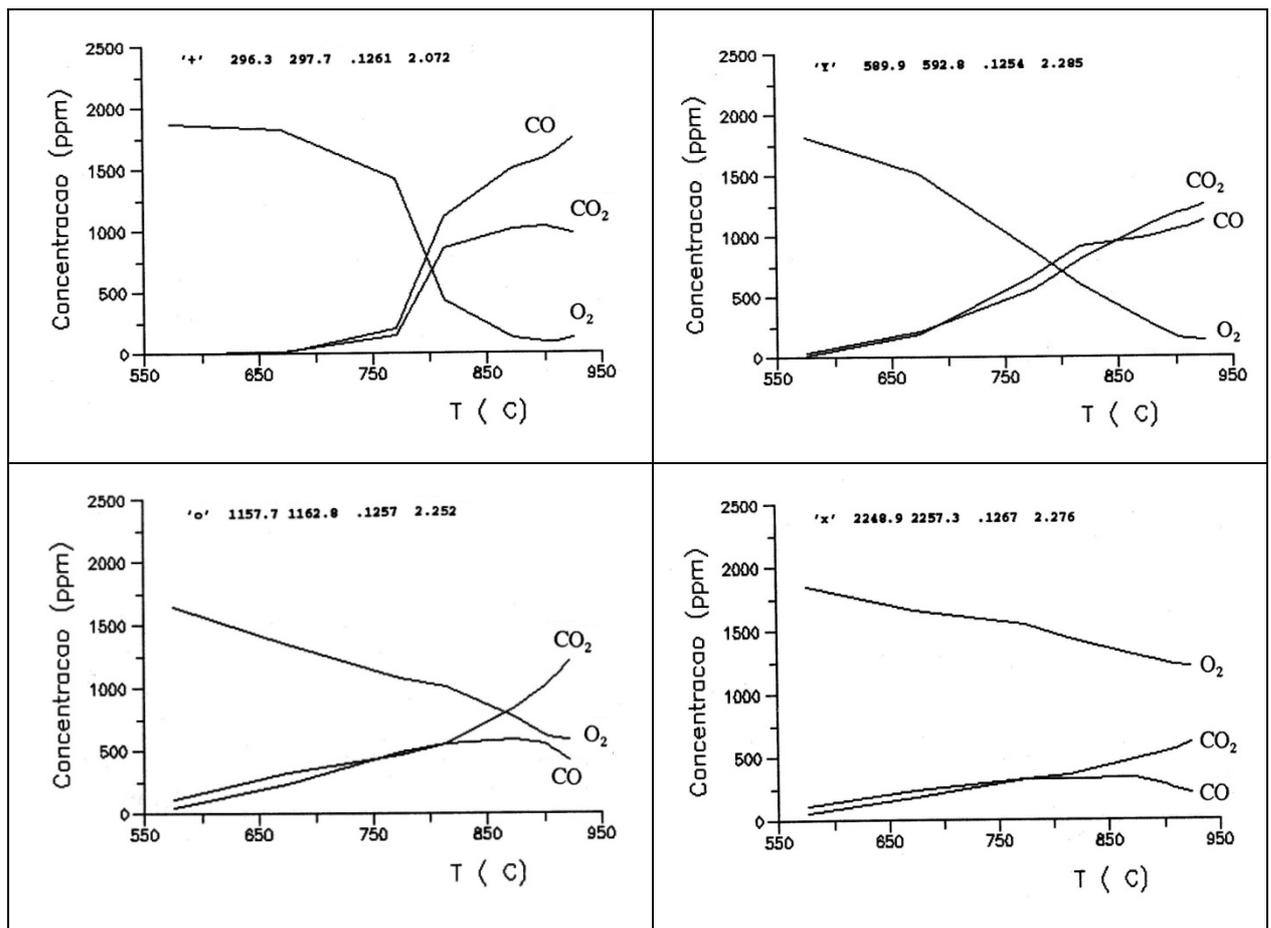


Figura 8.39– Distribuição dos produtos de reacção do O<sub>2</sub> com o coque de carvão activado para diferentes temperaturas e granulometrias.

8.7.4 - Reacção heterogénea do O<sub>2</sub> com a grafite (G5)

Os dados experimentais resultantes da operação do reactor de leito fluidizado com uma mistura de O<sub>2</sub> em argon na presença de partículas de grafite de diferentes granulometrias, vêm apresentados na Figura 8.40 e Figura 8.41, respectivamente para a conversão de O<sub>2</sub> e para o balanço mássico.

As características relativamente pouco reactivas destas partículas é patente no facto de só apresentar conversões significativas acima de 700 °C.

De um modo geral, a formação de CO<sub>2</sub> acompanha a de CO a todas as temperaturas e em igual quantidade embora com tendência para diminuir à temperatura mais elevada. Pelas razões atrás apontadas, entendeu-se não tentar a caracterização cinética das reacções.

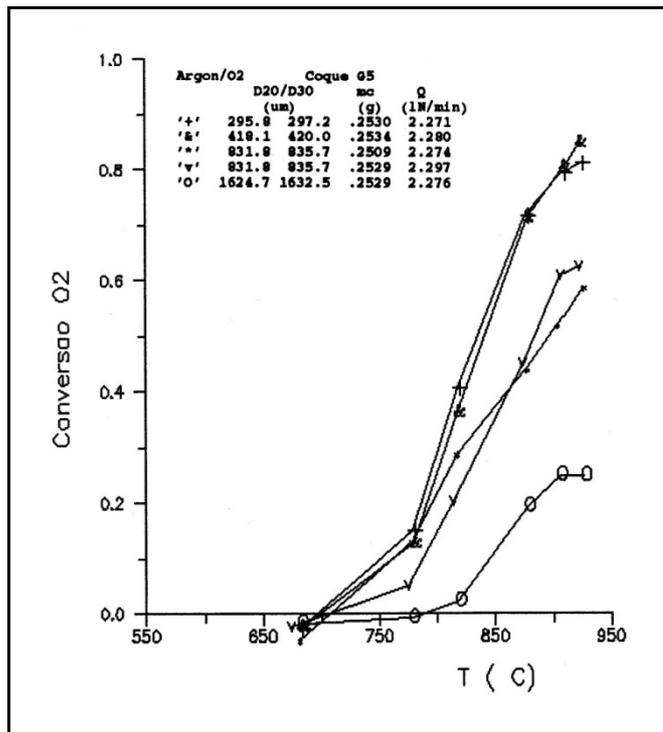


Figura 8.40 – Conversão de O<sub>2</sub> na reacção com grafite sob a forma de partículas de diferentes granulometrias.

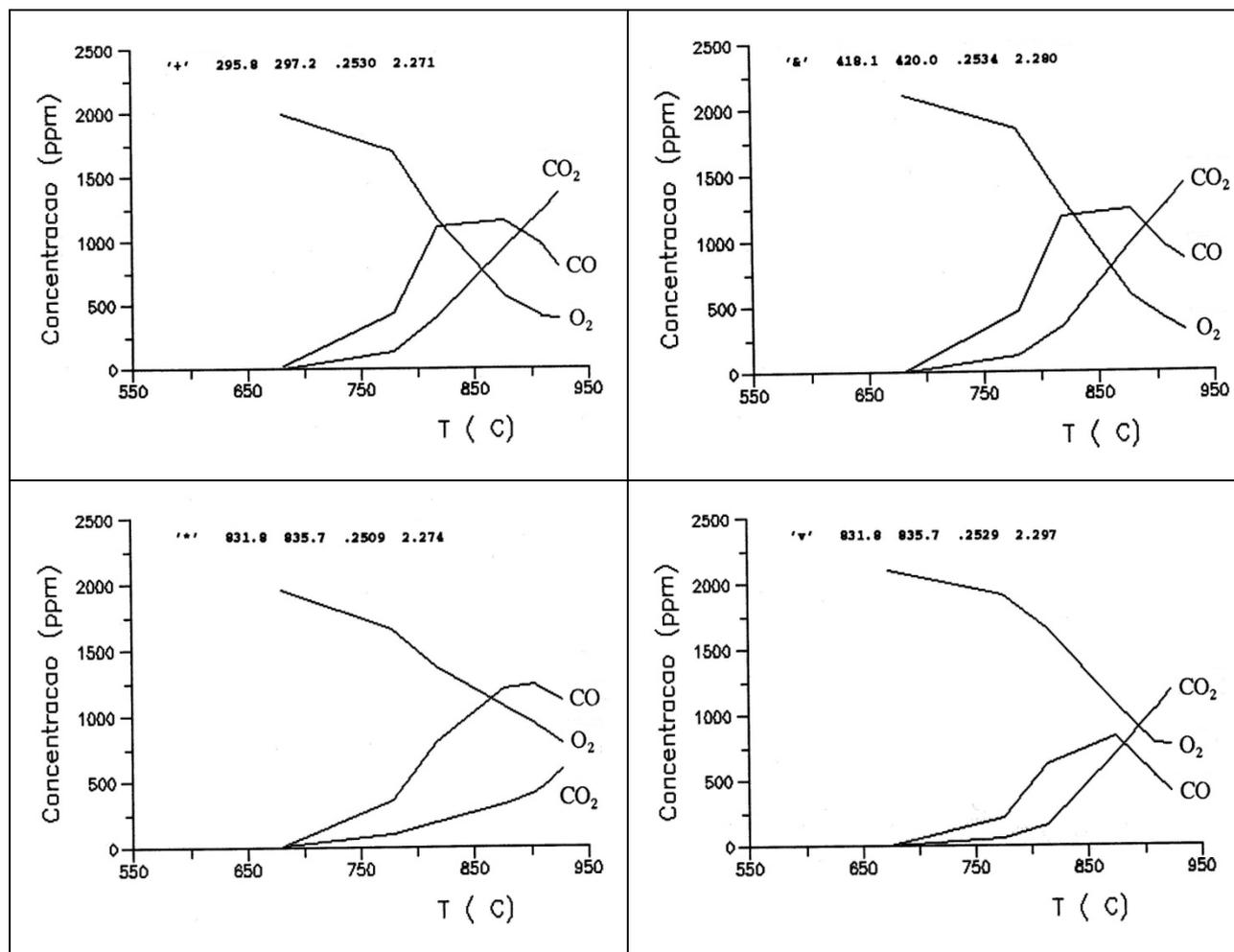


Figura 8.41 – Distribuição dos produtos de reacção do O<sub>2</sub> com a grafite para diferentes temperaturas e granulometrias.

### 8.7.5 Conclusões sobre a reacção do O<sub>2</sub> com o coque

Os ensaios envolvendo o O<sub>2</sub> com o coque foram efectuados mais numa base prospectiva, procurando mais avaliar até que ponto o comportamento cinético do O<sub>2</sub> corrobora os aspectos identificados no caso do NO, nomeadamente o da dependência da velocidade de reacção com a granulometria. Em relação a este aspecto, e independentemente da natureza do coque, é inegável a dependência inversa da velocidade de reacção com a granulometria.

No que respeita à análise cinéticas dos dados apresentados foram detectadas dificuldades na determinação da velocidade de reacção heterogénea  $(-r_A)_p$  da Eq.8.79. Essas dificuldades, que em primeira análise podem ser atribuídas à arbitrariedade do modelo homogéneo utilizado para representar a reacção O<sub>2</sub>+CO, podem, no entanto, apresentar outras explicações, tais como uma inadequada contabilização dos coeficientes de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão, e até no próprio algoritmo numérico. Repare-se que ao contrário das reacções do NO que são lentas por natureza, na presença do oxigénio elas são muito mais rápidas o que aponta para a necessidade de dispor de um bom modelo de escoamento que preveja adequadamente a distribuição de tempos de residência pelos vários compartimentos.

Efectivamente o modelo de reacção homogéneo foi determinado a partir da velocidade de reacção de misturas de CO+O<sub>2</sub> ligeiramente sobre-estequiométricas. Ao contrário, na presença do coque a composição da mistura varia de forma muito ampla com a temperatura desde as misturas sobre-

estequiométricas às temperaturas mais baixas, até às misturas altamente sub-estequiométricas às temperaturas mais elevadas.

O modelo matemático desenvolvido apresentou convergência no cálculo simultâneo das concentrações dos dois reagentes em fase emulsão, e independentemente das estimativas iniciais consideradas, mostrou que pequenas variações perfeitamente aceitáveis, produzem grandes alterações na resposta do modelo.

Apesar de tudo o modelo matemático desenvolvido, permitiu de alguma forma verificar a importância das reacções em fase homogénea no computo global, bem como a eventual necessidade de efectuar as correcções devidas à localização da sonda face ao leito.

### **8.8 - Reacção heterogénea do $N_2O$ com o coque**

A reacção heterogénea do  $N_2O$  com o coque é uma reacção com vincado interesse para a remoção deste óxido de azoto formado em ambiente de combustão. O estabelecimento do modelo de reactor de leito fluidizado tendo em vista caracterizar a reacção heterogénea do  $N_2O$  com o coque, necessita de um inventário das reacções mais significativas que os envolvem e em particular tentar esclarecer o papel do CO. Os poucos estudos disponíveis sobre este assunto não referem geralmente outro mecanismo de reacção concomitante para além da reacção de ataque heterogéneo à superfície.

De acordo com os estudos efectuados, e descritos nas secções anteriores, um modelo realista da reacção do  $N_2O$  com o coque, deveria envolver a decomposição homogénea, a reacção homogénea com o CO em fase gasosa, as mesmas reacções mas catalisadas pelo quartzo e pelo coque, e as reacções de gasificação do coque propriamente ditas. Na altura foi referido que na presença de CO, e em misturas próxima da estequiometria, não foi possível identificar o produto principal de reacção ( $O_2$ ) por este intervir com o CO, concorrentemente e preferencialmente até.

O carácter prospectivo do trabalho efectuado aponta para alguma prudência na formulação de modelos de detalhe. Esta simplificação levada ao extremo, redonda exactamente no modelo de velocidade de reacção equivalente ao do NO com o coque. Efectivamente, embora se tenham efectuados ensaios com coques P0 e A1, em que ficou mais uma vez claro as diferenças já observadas com base na dimensão de partícula, alguns deles apresentam valores que se destacam da tendência. Foi escolhida apenas a grafite cujas curvas de conversão e de balanço mássico se representam na Figura 8.42 e Figura 8.43.

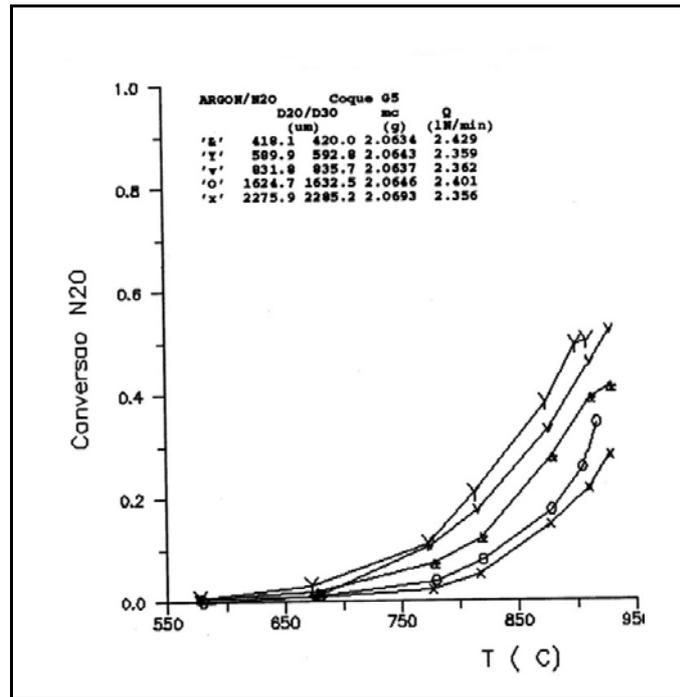


Figura 8.42 – Conversão de N<sub>2</sub>O na reacção com grafite sob a forma de partículas de diferentes granulometrias.

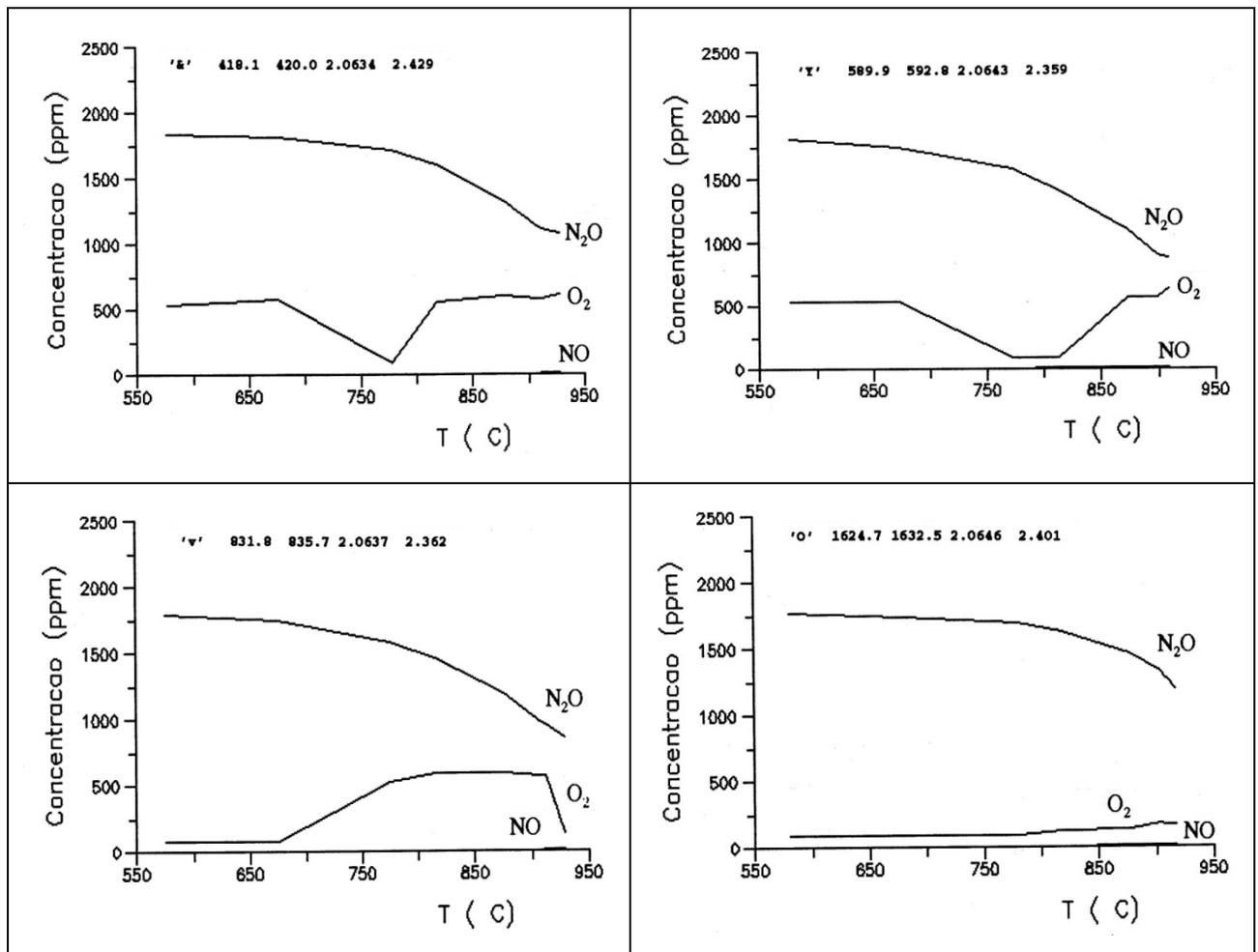


Figura 8.43 – Distribuição dos produtos de reacção do N<sub>2</sub>O com a grafite para diferentes temperaturas e granulometrias.

No que respeita ao balanço mássico, a formação de CO<sub>2</sub> não se afasta da de CO, o mesmo acontecendo nos restantes casos observados. É bem patente também a elevada reactividade do N<sub>2</sub>O. De um modo geral pode mais uma vez constatar-se o papel da granulometria na conversão( ver Figura 8.44).

A análise da cinética das reacções foi feita através do modelo simplificado de primeira ordem de desaparecimento de N<sub>2</sub>O. Os valores da constante cinética para várias granulometrias estão indicados na Tabela 8.13. Na Figura 8.45 vem representado o gráfico de Arrhenius, cujo comportamento face à temperatura aparece menos complexo que o do NO.

Tabela 8.13 – Constantes de velocidade de primeira ordem para a redução heterogénea do N<sub>2</sub>O pelo coque referida à unidade de massa (na ausência de CO como reagente) (k<sub>17</sub>+k<sub>18</sub>)

Coque	Granulometria	Temperatura	Factor pré-exponencial	Energia de activação	n	r	Obs.
Ref	[µm]	[K]	[k <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	[Ea/kJ.mol <sup>-1</sup> ]			
G5	355-500	1020-1200	2.0x10 <sup>9</sup>	172	5	-998	
G5	500-710	1020-1200	1.7x10 <sup>9</sup>	166	5	-994	
G5	710-1000	1020-1200	1.9x10 <sup>9</sup>	167	5	-999	
G5	1400-2000	1020-1200	7.6x10 <sup>10</sup>	210	5	-994	
P0	2000-2800	1000-1200	1.6x10 <sup>11</sup>	220	5	-999	

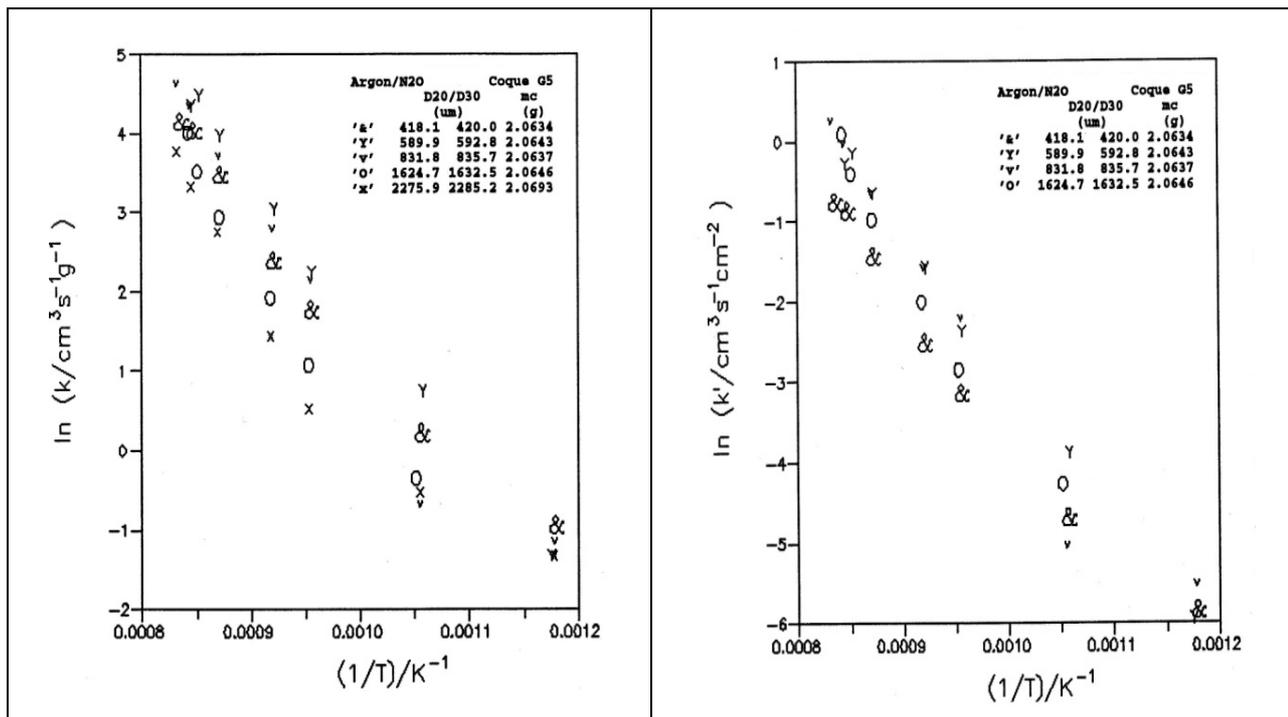


Figura 8.44 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do N<sub>2</sub>O+G5 (por unidade de massa)

Figura 8.45 – Diagrama de Arrhenius para a constante cinética do mecanismo simplificado da reacção heterogénea de primeira ordem do N<sub>2</sub>O+G5 (área total)

Foi ensaiado o procedimento para a determinação da constante de velocidade de primeira ordem, referida à área que intervém na reacção química, tendo sido um valor de 21.1cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para a área interna que intervém na reacção, uma energia de activação de 185kJ.mol<sup>-1</sup> e um factor pré-exponencial de 1.0x10<sup>8</sup> cm<sup>3</sup>.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Recorde-se contudo que este ensaio apresenta algumas irregularidades, nomeadamente decorrentes da presença de uma granulometria fora do enquadramento das restantes.

## 8.9 - Conclusões

A avaliação da velocidade de reacção química heterogénea catalítica ou não sobre as partículas de coque necessita de ser adequadamente corrigida pela velocidade de reacção homogénea e catalítica sobre as partículas do leito, em particular nos casos da decomposição do  $N_2O$  na presença ou ausência de  $CO$ ; neste caso a presença de quantidades limitadas de cinzas no leito não parece apresentar qualquer relevância. No caso da reacção  $O_2+CO$  esta questão ficou pouco clarificada pois os resultados apontaram para algum efeito de inibição provocado pela presença das partículas.

Para as reacções de gasificação que envolvem as partículas de coque, verifica-se que qualquer que seja o reagente, e na gama de concentrações de cerca de 2000 ppm, em condições sensivelmente isotérmicas, e em leito fluidizado, verifica-se uma dependência inversa da constante de velocidade relativa à unidade de massa de coque em relação à granulometria.

No que diz respeito às velocidades de reacção heterogéneas, e tendo apenas em conta um mecanismo simplificado de decomposição de primeira ordem, foram determinadas as características cinéticas das reacções com o  $NO$  e quatro tipos diferentes de coque. As reacções heterogéneas estudadas  $NO+coque$  apontam para valores dos parâmetros de Arrhenius sensivelmente próximos dos valores referidos na literatura disponível. Reconhece-se que na realização dos ensaios em fase homogénea e catalítica os ensaios ficaram mais sujeitos a erros que derivaram das movimentações ocasionadas na sonda, e também devido ao facto de o reactor usado não ser o mais indicado para realizar aquele tipo de estudos.

A utilização de modelos envolvendo mecanismos de reacção química globais, mas com vários componentes, apresentam maiores dificuldades de resolução, pelo que exigem algoritmos de cálculo numérico adequados. Tais são os casos dos modelos das reacções de gasificação com  $O_2$  e  $N_2O$ , em particular do primeiro, que pela rapidez dos fenómenos interfere com o modelo de escoamento, necessitando de um maior apoio em termos de dados experimentais envolvendo as reacções homogéneas e heterogéneas em que participa.

## Nomenclatura do Capítulo 8

A	- Área interfacial das bolhas por unidade de volume do leito	$[m_b^2 \cdot m_f^{-3}]$
$C_{Ab}$	- Concentração de reagente A na fase bolha (b)	$[kmol \cdot m_f^{-3}]$
$C_{AH}$	- Concentração de A à saída do leito	$[kmol \cdot m_f^{-3}]$
$C_{A0}$	- Concentração de A à entrada do leito	$[kmol \cdot m_f^{-3}]$
$C_{Ap}$	- Concentração de A no gás da fase emulsão (p)	$[kmol \cdot m_f^{-3}]$
C	- Concentração de $O_2$ no fluido junto à periferia das partículas sólidas	$[kmol \cdot m_f^{-3} \cdot s^{-1}]$
C	- Concentração de NO no fluido junto à periferia das partículas sólidas	$[kmol \cdot m_f^{-3} \cdot s^{-1}]$
C	- Concentração de $N_2O$ no fluido junto à periferia das partículas sólidas	$[kmol \cdot m_f^{-3} \cdot s^{-1}]$
C	- Concentração de CO no fluido junto à periferia das partículas sólidas	$[kmol \cdot m_f^{-3} \cdot s^{-1}]$
C	- Concentração de $CO_2$ no fluido junto à periferia das partículas sólidas	$[kmol \cdot m_f^{-3} \cdot s^{-1}]$
D	- Diâmetro do leito	$[m_r]$
$D_{iA}$	- Difusividade efectiva de A nos vazios da fase densa	$[m_f^3 \cdot m_d^{-1} \cdot s^{-1}]$
$D_{AB}$	- Difusividade molecular de um gás especificado numa mistura gasosa	$[m_f^3 \cdot m_f^{-1} \cdot s^{-1}]$
$d_{12}$	- Diâmetro médio de Sauter das partículas do enchimento do leito	$[m_p]$
$d_{20}$	- Diâmetro médio referido à superfície de uma classe granulométrica de coque	$[m_c]$
$d_{30}$	- Diâmetro médio referido ao volume de uma classe granulométrica de coque	$[m_c]$
$E_a$	- Energia de activação	$[kJ \cdot kmol^{-1}]$
H	- Altura total do leito nas condições de fluidização	$[m_r]$
$K_p$	- Constante de velocidade de reacção química heterogénea com base na concentração de A na fase emulsão	$[m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}]$
$K_t$	- Constante de velocidade de reacção química com base na concentração de A à entrada do reactor	$[m_f^3 \cdot m_f^{-3} \cdot s^{-1}]$
$k'$	- Constante cinética intrínseca de 1ª ordem baseada na concentração de A no gás à periferia da partícula de coque (por unidade de área)	$[m_f^3 / m_c^2 \cdot s]$
$k_i$	- Constante cinética de reacção homogénea $i$ de primeira ordem	$[1 \cdot s^{-1}]$
$k_i$	- Constante cinética de reacção homogénea $i$ de segunda ordem	$[m_f^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$
$k_i$	- Constante cinética de reacção heterogénea $i$ de primeira ordem baseada na concentração de A adjacente à superfície do sólido reactivo	$[m_f^3 \cdot kg_c^{-1} \cdot s^{-1}]$
$k_i$	- Constante cinética da reacção heterogénea $i$ de segunda ordem baseada na concentração de A e B adjacentes à superfície do sólido reactivo	$[m_f^6 \cdot kg_c^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$
$k_m$	- Coeficiente de transferência de massa médio entre as fases bolha e emulsão válido para todo o leito	$[m_f^3 \cdot m_b^{-2} \cdot s^{-1}]$
$k_c$	- Coeficiente de transferência de massa através da camada limite das partículas de coque na emulsão em leito fluidizado (concentração)	$[m_f^3 \cdot m_c^{-2} \cdot s^{-1}]$
$m_c$	- Massa de coque em base seca sem cinzas	$[kg_c]$
$m_p$	- Massa de partículas do leito	$[kg_p]$
$(-R_A)_p$	- Velocidade de desaparecimento local de A na fase emulsão	$[kmol \cdot m_f^{-3} \cdot s^{-1}]$
$-A$	- Velocidade média de desaparecimento de A entre a entrada e a saída	$[kmol \cdot m_f^{-3} \cdot s^{-1}]$
$r_2$	- Raio ou dimensão equivalente instantânea de uma gama granulométrica de partículas reactivas não esféricas	$[m_c]$

$-r_A$	- Velocidade de desaparecimento de A por reacção química homogénea	$[\text{kmol.m}_f^{-3}.\text{s}^{-1}]$
$-r_A$	- Velocidade de desaparecimento de A por reacção química heterogénea referida à unidade de massa de coque	$[\text{kmol.kg}_c^{-1}.\text{s}^{-1}]$
Sh	- Número de Sherwood ( $2r_2k_c/D_{AB}$ )	[ - ]
$S_e$	- Área específica externa das partículas reactivas (coque)	$[\text{m}_c^2.\text{kg}_c^{-1}]$
$S_v$	- Área específica interna das partículas reactivas (coque)	$[\text{m}_c^2.\text{kg}_c^{-1}]$
$S_t$	- Área específica total das partículas de coque	$[\text{m}_c^2.\text{kg}_c^{-1}]$
T	- Temperatura absoluta no reactor	[K]
t	- Tempo	[s]
u	- Velocidade superficial do gás	$[\text{m}_f^3.\text{m}_r^{-2}.\text{s}^{-1}]$
$u_{mf}$	- Velocidade superficial do gás às condições de mínima fluidização	$[\text{m}_f^3.\text{m}_r^{-2}.\text{s}^{-1}]$
V	- Volume do reactor	$[\text{m}_r^3]$
$w_i$	- Massa instantânea das partículas reactivas não convertidas (coque) por unidade de volume de sólidos totais presentes na fase i do leito	$[\text{kg}_c.\text{m}_p^{-3}]$
$w_c$	- Massa instantânea de partículas de coque não convertido por unidade de volume de sólidos totais presentes na fase densa	$[\text{kg}_c.\text{m}_p^{-3}]$
$w_p$	- Massa de partículas de partículas de quartzo por unidade de volume de sólidos totais presentes na fase densa	$[\text{kg}_p.\text{m}_p^{-3}]$
z	- Coordenada axial num reactor	$[\text{m}_r]$
$\beta$	- Fracção do caudal total que atravessa o leito na fase bolha	$[\text{m}_b^3.\text{m}_f^{-3}]$
$\eta$	- Factor de eficiência	[ - ]
$\Phi$	- Módulo de Thiele	[ - ]
$\varepsilon$	- Fracção total de vazios do leito	$[\text{m}_v^3.\text{m}_r^{-3}]$
$\varepsilon_b$	- Fracção do volume do reactor ocupado pelas bolhas	$[\text{m}_b^3.\text{m}_r^{-3}]$
$\varepsilon_{mf}$	- Fracção de vazios do leito às condições de mínima fluidização	$[\text{m}_f^3.\text{m}_c^{-3}]$
$\rho_c$	- Densidade aparente das partículas de coque	$[\text{kg}_c.\text{m}_c^{-3}]$
$\rho_g$	- Densidade da mistura gasosa	$[\text{kg}.\text{m}_f^{-3}]$
$\rho_s$	- Densidade da matéria sólida do coque	$[\text{kg}_c.\text{m}_s^{-3}]$
$\rho_p$	- Densidade das partículas sólidas que compõem o leito	$[\text{kg}_p.\text{m}_p^{-3}]$
$\chi_b$	- Porosidade do leito fixo	$[\text{m}_f^3.\text{m}_r^{-3}]$
$\chi_c$	- Porosidade das partículas de coque	$[\text{m}_f^3.\text{m}_c^{-3}]$
$\chi_d$	- Porosidade da fase densa	$[\text{m}_f^3.\text{m}_p^{-3}]$

(ver também Nomenclatura do Capítulo 5)

## Referências do Capítulo 8

van den Aarsen, F.J., (1985), Fluidized Bed Wood Gasifier Performance and Modeling, PhD Thesis, Technische Hogeschool

Bonn, B., Pelz, G. and Baumann, H., (1995), "Formation and Decomposition of N<sub>2</sub>O in Fluidized Bed Boilers", FUEL, 74, 2, pp165-171.

Berger, A., and Rotzoll, G., (1995), "Kinetics of NO reduction by CO on quartz glass surfaces", FUEL, 74, 3, pp452-455.

Glarborg, P., Johsson, J.E. and Dam-Johansen, K., (1994), "Kinetics of Homogeneous Nitrous Oxide Decomposition", Combustion and Flame, 99, pp523-532.

Matos, M.A.A., (1988), Cinética da Redução do Óxido Nítrico (NO) pelo Coque em Leito Fluidizado, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Smith, J.M., (1981), Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed., International Student Edition, McGraw Hill Book Co.

Levenspiel, O., (1972), Chemical Reaction Engineering, 2nd ed., Wiley Internacional Edition, John Wiley & Sons, New York.

(ver também Referências do Capítulo 5)

## **Anexo A8.1 - Mecanismos detalhados vs mecanismos globais para reacções químicas**

### **A8.1.1 - Reacções homogéneas**

A transformação química de uma determinada espécie molecular no ambiente de combustão pode ser entendida e analisada em termos de reacções elementares ou em termos de reacções globais.

As reacções elementares são aquelas que acontecem ao nível molecular, de partícula a partícula; estas reacções representam muito mais que um balanço mássico pois descrevem exactamente os caminhos reaccionais das várias espécies. Nestes casos, a descrição cinética é teoricamente simples no que respeita à ordem de reacção em relação a cada reagente.

Nos processos de combustão ocorrem centenas de reacções elementares diferentes em série e em paralelo, envolvendo um vasto número de espécies químicas: moléculas, átomos, radicais e iões em fase gasosa e complexos de superfície em sólidos. O conjunto de reacções que realizam a transformação de uma dada espécie química em outra espécie denomina-se de mecanismo de reacção. Apesar da dificuldade que possam aparentar dado o carácter fugaz da maioria das espécies químicas intervenientes, as constantes de velocidade das reacções elementares e suas características cinéticas podem ser encontradas em compilações para reacções homogéneas (Baulch *et al.*, 1994) (Warnatz, 1980) (Westbrook, 1981). Estes valores são muito usados em modelos de chamas laminares em estudos envolvendo a oxidação de hidrocarbonetos em fase gasosa. A aplicação a chamas turbulentas parece ser mais difícil.

É com base nas reacções elementares que se entende o papel de aditivos tais como o  $N_2O$  ou o  $NO_2$  que proporcionam o aparecimento de radicais, de certos inibidores que interrompem a cadeias de formação de radicais recombinando-os, ou se pode perspectivar melhor a formação e destruição de poluentes como o  $NO_x$  durante a combustão.

Num outro extremo, em vez de se considerar um mecanismo reaccional composto por um número mais ou menos elevado de reacções químicas elementares, assume-se apenas um reduzido número de reacções ditas globais a envolver apenas as espécies reagentes iniciais e os produtos finais (as espécies que suportam o balanço mássico). A análise de uma cadeia de transformação sob a perspectiva de um reduzido número de reacções globais (num extremo, por uma única reacção) é um modelo possível que apresenta algumas limitações de aplicabilidade para condições fora das que foram usadas para determinar esse modelo. Em alguns casos, estas reacções globais podem ser consideradas em mais de um passo. Um exemplo clássico desta situação é dado pela combustão de um hidrocarboneto com oxigénio, que numa primeira fase dá origem a  $CO$  e  $H_2$ , que se mantêm sem grandes alterações no meio reaccional enquanto a concentração do hidrocarboneto e seus radicais for elevada, e só posteriormente, numa segunda fase, são oxidados.

Naturalmente a ordem destas reacções globais só por acaso coincide com a estequiometria, e necessitando de ser determinada caso a caso, tal como a constante pré-exponencial e a energia de activação. É prática corrente assumir as reacções globais como de primeira ordem em relação a cada reagente, ou de ordem relacionada com o respectivo coeficiente estequiométrico. Devem ser feitas criteriosamente aplicadas as equações cinéticas relativas a reacções globais assim determinadas.

### **A8.1.2 - Mecanismos de reacções heterogéneas**

As reacções heterogéneas fazem intervir mais de que uma fase: no caso presente têm interesse as reacções entre gases e sólidos. Em qualquer reacção heterogénea gás-sólido a reacção dá-se na interface, isto é, à superfície do sólido; a velocidade total de uma reacção na superfície de um sólido está

condicionado por vários fenómenos e não só pela velocidade de reacção química em si mesma. As reacções heterogéneas gás-sólido contemplam as reacções em que o sólido é quimicamente transformado e as reacções catalisadas pelo sólido, isto é, em que o sólido participa mas não se altera quimicamente.

Há traços comuns a ambos os tipos de reacções heterogéneas. O mecanismo das reacções heterogéneas entre gases e superfícies sólidas envolvem uma sequência de passos em série que passam pela difusão de reagentes até à superfície, adsorção de reagentes, reacção na superfície, desadsorção dos produtos e difusão dos produtos. Qualquer destas etapas, ou uma sua combinação pode ser lenta e determinar assim a velocidade total da reacção. No caso de gases, as etapas de difusão raramente são limitantes. Mais comumente a velocidade total de reacção é limitada pela adsorção dos reagentes ou pela reacção e desadsorção dos produtos; é corrente encontrar nos textos sobre o assunto uma análise detalhada sobre problemas de transferência de massa intrapartículas no caso de sólidos porosos traduzidos em termos do factor de eficiência, eventualmente os casos não-isotérmicos (Satterfield, 1970).

Há no entanto diferenças assinaláveis entre os dois tipos de reacções químicas: o catalisador não é consumido, não perde a forma ou o tamanho, enquanto que o sólido não catalisador ao participar na reacção modifica as suas propriedades químicas (composição) e físicas (forma, porosidade, tamanho, etc).

As reacções catalíticas envolvendo sólidos propiciam mecanismos alternativos à conversão dos reagentes em produtos. Uma característica dos catalisadores é a de que uma reacção catalisada apresenta uma energia de activação mais baixa do que o mecanismo sem catalisador, pelo que, na sua presença, a velocidade total a que decorre a reacção é maior: a velocidade total é a soma da velocidade pelo mecanismo catalisado com a velocidade pelo mecanismo não catalisado. A importância relativa de cada uma está relacionada com a actividade e quantidade de catalisador presente. Apesar de tudo a actividade catalítica de um sólido pode receber alterações com o tempo, relacionadas com envenenamentos, deposição de vapores, perda da forma por atrito ou fragmentação, etc.

As reacções catalizadas por sólidos fazem intervir os vários materiais presentes no leito, cada qual deles com as suas especificidades catalíticas. Nestas condições é provável que a extensão dos efeitos catalíticos possam estar de alguma forma ligados à quantidade de cada um dos sólidos catalisadores. Daqui a necessidade de estudar de forma separada cada um deles. Este relação deve ser apreciada caso a caso, seleccionando as melhores condições para a realização de ensaios.

O que atrás foi dito para mecanismos elementares e globais de reacções homogéneas também se poderia aplicar a reacções heterogéneas. Há diferenças e semelhanças mecanísticas:

- no caso de reacções homogéneas pressupõe-se que as moléculas reagentes sofram colisão, e por instantes constituam um complexo que pode desactivar no sentido dos reagentes ou evoluir no sentido dos produtos; para o efeito essas moléculas deverão apresentar um nível de energia cinética adequado, e colidir de acordo com determinada orientação; em qualquer caso dispõem de um espaço tridimensional para se movimentar;

- no caso das reacções heterogéneas as moléculas de reagente deverão primeiro entrarem contacto e serem adsorvidas quimicamente pela superfície, num processo exotérmico; depois o complexo estabelece novas ligações com os átomos vizinhos ou outros oriundos da fase gasosa, perdendo simultaneamente a identidade, a estabilidade e libertando-se da superfície (desadsorção); neste caso há menos graus de liberdade para a orientação das moléculas (há uma diminuição de entropia, mas que se associa uma libertação significativa de entalpia).

No primeiro caso a teoria cinética de gases fornece interpretações para os mecanismos das reacções químicas. Nas reacções heterogéneas é usual recorrer ao formalismo de Hougen-Watson (ou de Langmuir-Hinshelwood) a partir de um modelo preconcebido para o mecanismo de reacção envolvendo reagentes, produtos, complexos de superfície correspondentes a moléculas, átomos radicais quimicamente adsorvidos em locais (activos), e ainda locais (activos) vazios. A formulação das equações cinéticas é um processo bastante elegante, mas com uma utilidade reconhecida quando é possível a partir delas desenvolver formas simplificadas com as quais é relativamente simples possível confrontar dados

experimentais e inferir se as aproximações consideradas poderão ser adequadas (Walas, 1989) (Campbell, 1988).

Numa dada situação um dos passos da sequência reaccional é mais lento e pode limitar a velocidade total. A determinação exacta desse passo limitante é a grande dificuldade; só uma sequência de ensaios cuidadosamente preparada e executada pode dar resposta adequada. Esta situação está nitidamente para além do que se pretende com este trabalho. Aqui também são os modelos globais baseados na cinética dada pela lei da potência que é usada. De facto, em certos casos a partir daqueles modelos derivam leis cinéticas simples, que mesmo que possam oferecer boas interpretações para os dados experimentais não constituem uma evidência inequívoca da veracidade do mecanismo particularmente significativa. Efectivamente, e pelo facto de envolver sólidos cujas características superficiais são em larga medida ainda desconhecidas, constata-se a existência de muito menos informação mecanística detalhada, em oposição ao que sucede com reacções homogéneas; nestas circunstâncias são preferidos mecanismos globais descritos por leis cinéticas simples, do tipo lei da potência.

Mesmo os mecanismos globais podem ser considerados em mais de um passo, tal como foi referido para as reacções homogéneas. Um exemplo desta situação pode ser dado na área da combustão do carbono pelo oxigénio, que em vez de dar  $\text{CO}_2$  num único passo, pode ser modelizada em dois passos, isto é o carbono é oxidado a CO num primeiro passo e posterior oxidação deste a  $\text{CO}_2$  numa segunda fase (por exemplo homogeneamente ou heterogeneamente).

## Referências do Anexo A8.1

Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, TH., Kerr, J.A., Murrels, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W. and Warnatz, J., (1994), "Summary Table of Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement 1", *Combustion and Flame*, 98, pp59-79.

Campbell, I.M., (1988), *Catalysis at Surfaces*, Chapman and Hall, London.

Satterfield, C.N., (1970), *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press, Cambridge.

Walas, S.M., (1989), *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*, Butterworths Reprint Series in Chemical Engineering, Butterworth Publishers, USA.

Warnatz, J., (1980), "The Structure of Laminar alkane-, alkene-, and acetylene Flames", Eighteenth Symposium on Combustion, Waterloo, Canada.

Westbrook, C.K. and Dryer, F.L., (1981), "Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames", *Combustion Science and Technology*, 22, pp31-43.



## Capítulo 9 - Conclusões

O trabalho efectuado desenvolveu-se em duas vertentes: uma de criação e desenvolvimento de uma instalação experimental e outra ao nível da exploração dessa infra-estrutura numa aplicação, envolvendo a análise da cinética das reacções dos óxidos de azoto durante a combustão do carvão.

### 9.1 - Do equipamento

A instalação experimental ultrapassou largamente o que estava previsto para a realização do trabalho que é objecto desta dissertação. A instalação experimental era composta por dois reactores de leito fluidizado (um de dimensões laboratoriais e outro à escala piloto incluindo os respectivos sistemas de controlo), um conjunto de seis analisadores de gás em contínuo e um sistema de amostragem operado automaticamente por um computador equipado com uma placa de aquisição de dados. Para o efeito foi ainda desenvolvido diverso "hardware" e "software" que permitiram ao sistema uma autonomia e uma performance significativos. A concepção do sistema foi orientada para poder operar quer com o reactor de leito fluidizado laboratorial quer com o reactor de leito fluidizado piloto.

A exploração dessa infra-estrutura foi orientada para a realização de ensaios à escala laboratorial sobre a velocidade das reacções dos óxidos de azoto NO e N<sub>2</sub>O durante a combustão de coque de carvão. No entanto permitiu ainda a realização de ensaios relativos a determinação do modelo de escoamento através de ensaios estímulo-resposta.

### 9.2 - Dos modelos de leito fluidizado

Para efeitos da determinação da constante de velocidade de reacção química nos vários casos indicados, foram concebidos modelos de escoamento adequados. As constantes de velocidade das reacções homogéneas foram determinadas admitindo que o escoamento era do tipo PFR ideal.

As constantes de velocidade de reacção heterogénea (catalítica ou não) dos óxidos de azoto foram determinadas na presença do coque em leito fluidizado. Para o efeito foi desenvolvido uma família de modelos de reactor de leito fluidizado de suporte à análise da velocidade de reacção química observada e à sua relação com a velocidade de reacção química ao nível das partículas sólidas do enchimento e/ou do coque, a partir de medidas efectuadas à composição dos reagentes e produtos gasosos.

A família de modelos criada assenta no modelo clássico de duas fases de Davidson & Harrison de dois compartimentos (um completamente misturado e outro em escoamento pistão). Em continuação de trabalhos prévios, apresenta-se uma nova arquitectura de modelos heterogéneos aplicados a reactores de leito fluidizado, integrados numericamente, susceptíveis de receber vários mecanismos de reacção química e em diversas fases: homogénea, heterogénea catalítica ou não, concebida para aplicar à análise da velocidade de reacção química dos óxidos de azoto durante a gasificação do coque.

O modelo da função densidade de tempos de residência do reactor de leito fluidizado ensaiado mostrou que para a gama de velocidades superficiais (superiores a 5cm/s) a presença inequívoca de uma fracção do caudal atravessa o leito em escoamento pistão e uma pequena parte sob um modelo mais complexo. O modelo de Davidson e Harrison CSTR-PFR, em que as bolhas apresentam um comportamento dado pelo submodelo de Toomey & Jonhstone, demonstrou ser adequado a representar o escoamento de um leito fluidizado dotado de distribuidor com orifícios injectores, desde que a velocidade superficial seja superior 2 a 3 vezes a velocidade de mínima fluidização.

Das principais conclusões deste estudo aponta para que o caudal efectivo através da emulsão é relativamente pequeno quando comparado com o as bolhas; também a fracção de vazios ocupados pelas bolhas aparenta superior ao que é observado, sugerindo que uma parte do leito do reactor possa ser comparado a um volume morto, em especial na vizinhança dos injectores; nestas circunstâncias verifica-se que os vários modelos oferecem uma resposta idêntica. Esta diferença reduz-se com o aumento do caudal.

A análise da influência das várias variantes de modelos de leito fluidizado sobre as constantes de velocidade (de primeira ordem) de reacção química mostraram ser relativamente limitadas.

De um modo geral procuraram-se condições de escoamento tais que a velocidade de reacção global (ou de reacção química global) fossem limitadas cineticamente e não pela quantidade admitida (quando a conversão é muito elevada) ou pela transferência de massa entre fases ou através da camada limite gasosa envolvente da partícula.

### 9.3 - Da cinética das reacções

Os estudos experimentais decorreram a temperaturas constantes entre 580 e 920 °C, envolvendo partidas de partículas de coque de quatro classes de tamanho de 250 and 2800 µm e diversa origem e textura (de antracite, de carvão vegetal, de carvão activado e grafite). As condições operacionais utilizadas nos ensaios foram de estado estacionário, de forma isotérmica e tamanho constante, envolvendo concentrações de reagente de gasificação ( $N_0$ ,  $N_2O$  e  $O_2$ ) à entrada de cerca de 2000 ppm.

Os ensaios efectuados incluíram ensaios em fase homogénea, e ensaios em leito fluidizado na ausência e na presença de pequenas quantidades de partículas de coque. Neste último caso, verificou-se em todos os casos uma marcada influência do tamanho das partículas em termos da conversão do reagente de gasificação.

Aplicado a reacções exclusivamente heterogéneas e de primeira ordem, neste modelo é possível concluir que a velocidade global de desaparecimento de um reagente é susceptível de ser limitada a três níveis: pela quantidade de reagente disponível no reactor (incluindo a transferência de massa entre a emulsão e as bolhas), pela transferência de massa através da camada limite que envolve as partículas e pela velocidade de reacção química heterogénea (incluindo as limitações de transferência de massa dentro dos poros das partículas).

Este modelo de resistências, útil na situação simples atrás focada, torna-se difícil de quantificar à medida que a malha de resistências varia por inclusão de novos mecanismos de reacção química.

Nas várias circunstâncias operacionais o modelo de camada limite desenvolvido mostrou que, para todos os casos, não são esperadas limitações na velocidade de transferência de massa através da camada limite das partículas de coque, evidenciando gradientes de concentração de reagente entre o "bulk" da fase emulsão e a superfície externa das partículas diminutos.

Mais uma vez se confirmou o padrão complexo para a constante de velocidade de reacção heterogénea (em massa) do NO/coque em função da temperatura, provavelmente relacionado com mudança de mecanismo de reacção. Verificou-se que a constante de velocidade heterogénea de primeira ordem no NO/coque (em base mássica) dependia inversamente do tamanho das partículas, sugerindo que a

área externa das partículas executa um importante papel na reacção. Este comportamento é comum a todos os coques e verifica-se em todas as partículas independentemente da sua porosidade.

Foi desenvolvido um procedimento matemático que permitiu determinar a contribuição da área interna correspondente aos poros ou tão somente à rugosidade superficial externa, tendo sido calculado ser da mesma ordem de grandeza da área externa e muito inferior à área BET. Isto sugere que a reacção se localiza na periferia das partículas (primeiros 10 a 30  $\mu\text{m}$ ).

Nestas circunstâncias não tem sentido estar a usar um modelo de partícula porosa; um modelo provavelmente mais adequado é o de filme gasoso com fluxo imposto na periferia interna igual à velocidade de reacção química.

Um programa de análise das partículas (BET, porosimetria de Hg, análise XPS, análise SEM) evidenciou que a reacção química era efectiva numa pequena camada periférica não permitindo a presença de gás reagente de gasificação no interior dos poros. Isto significa que para efeitos das reacções químicas estudadas as partículas de coque nas dimensões típicas das usadas na combustão de carvão em leito fluidizado comportam-se como se não apresentassem porosidade, a despeito da sua origem, porosidade e área BET. A análise XPS apresenta um grande potencial na análise de substâncias quimicamente adsorvidas, tendo mostrado em todas as circunstâncias uma marcada diferença entre as superfícies externas das partículas sujeitas a gasificação e o interior dessas partículas, a despeito da sua porosidade.

Contudo a constante cinética de reacção heterogénea de primeira ordem apresentou valores distintos consoante os materiais A1D>M2D>P0D>G5D, sugerindo diferentes reactividades para os vários coques; embora não conclusivo, o conceito de reactividade manifesta-se preferentemente no factor pré-exponencial, apontando a energia de activação como relativamente independente do material.

#### 9.4 - Das restrições e limitações

Tendo em atenção as intenções de aplicação de alguns resultados em particular, os resultados cinéticos envolvendo os compostos de azoto, a modelos de sistemas de combustão de carvão à escala real, convém circunscrever as principais delimitações do trabalho efectuado, nomeadamente:

- os ensaios aqui descritos foram efectuados com coque, portanto na ausência de voláteis, num pequeno reactor de leito fluidizado; a combustão de carvão em leito fluidizado aproxima-se deste caso, embora possa dar-se também na presença de quantidades importantes de voláteis, cuja abundância local está dependente, para além das características do carvão, de factores geométricos relacionados com a forma do leito e respectivo distribuidor, o número e localização dos pontos de entrada de carvão, quantidade e localização das entrada de ar;

- o gás de suporte das reacções aqui estudadas foi o argón; no entanto, no ambiente de combustão existem quantidades importantes de  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  variáveis de local para local, o que confere um papel de "third body" difícil de determinar;

- as difusividades consideradas foram as de pares binários por as misturas serem diluídas; em ambiente de combustão referido no ponto anterior a determinação das difusividades não é provavelmente tão simples;

- os ensaios foram conduzidos com partículas irregulares pertencentes a uma classe de tamanho de cada vez; em combustão de carvão há um espectro de tamanhos de partículas função da composição de tamanhos de entrada, da velocidade a que elas reagem e das partículas que são elutriadas;

- os ensaios foram conduzidos a temperaturas sensivelmente constantes; em combustão de carvão as partículas apresentam-se normalmente a temperaturas que podem ser bastante diferentes das do leito.

- o leito utilizado no reactor era composto por quartzo puro, embora gradualmente contaminado com cinzas; nos leitos fluidizados onde se processa a combustão de carvão o leito é normalmente mais

heterogéneo, incluindo cinzas e adsorventes que conferem ao leito distintas propriedades catalíticas, por exemplo;

- as reacções estudadas desenrolaram-se num ambiente extremamente pobre de hidrogénio; em leito fluidizado a ocorrência de hidrogénio está ligada à presença de voláteis e vapor de água, que são as principais fontes daquele elemento que muito condiciona a química da combustão.

Em particular, no domínio das aplicações em modelos cinéticos, em modelos de escoamento em leito fluidizado fica-se com a esperança de que possam ser úteis na previsão de emissões. No entanto a complexidade das reacções de combustão envolvendo os voláteis introduz a química do hidrogénio que senão em termos dos produtos finais de reacção, tem bastante importância no domínio dos mecanismos reaccionais...

## Capítulo 10 - Sugestões e recomendações

Ao longo deste trabalho numerosos foram os caminhos que deixaram de ser percorridos para que se chegasse ao "termo" do seu tema principal. Este capítulo faz a chamada de atenção para alguns desses caminhos.

No capítulo anterior e após as principais conclusões deste trabalho, é apresentada uma descrição sumária de algumas das restrições em que o trabalho se desenvolveu. O desenvolvimento de cada uma dessas vertentes daria alguns temas de trabalho com efectivo interesse para a modelização e o desenvolvimento da tecnologia dos leitos fluidizados aplicados à combustão de carvão em condições ambiental e economicamente atractivas. As secções seguintes referem mais um conjunto de temas e/ou recomendações de interesse para trabalhos futuros.

### 10.1 - Esforço de análise

A gestão de uma infra-estrutura de análise como a que se dispôs, nomeadamente no que respeita ao número de analisadores a utilizar efectivamente, não raro colocou problemas ao nível da própria qualidade dos dados obtidos. Recomenda-se que para cada problema em estudo, e face aos seus objectivos, se seleccionem em concreto as variáveis efectivamente essenciais e se preste atenção a essas apenas porque é nelas que reside o sumo do estudo. Por exemplo, no estudo prospectivo das reacções a envolver o  $N_2O$ , as variáveis com efectivo interesse são a temperatura local, o caudal, o  $N_2O$ , o CO e o  $CO_2$ .

### 10.2 - A humidade em coques

Os coques são sólidos amorfos dotados de porosidade com elevada afinidade para muitos gases e vapores. Um deles é exactamente a água. Verificámos que o método de secagem a  $105\text{ }^\circ\text{C}$  durante um certo período para determinar a humidade não permite a sua eliminação efectiva pelo facto da tensão de vapor da água da água confinada nos poros do sólido ser muito superior à pressão atmosférica. Nestas circunstâncias e dadas as dimensões dos poros em causa, é perfeitamente possível que a água se mantenha no estado líquido dentro do coque àquela temperatura. Em rigor só acima da temperatura crítica da água é possível libertar o coque da água adsorvida em estado líquido. À temperatura de  $280\text{ }^\circ\text{C}$  e ao ar durante 12 horas, um coque de carvão vegetal mostrou peso constante. Penso que é possível estabelecer uma relação entre as dimensões dos poros e a temperatura/pressão de saturação da água e ainda entre a estrutura de dimensões desses poros e a quantidade de água que se liberta a cada temperatura.

### 10.3 - Modelização de escoamentos em leito fluidizado

A modelização do escoamento em leito fluidizado é um aspecto importante no que concerne, entre outros aspectos, à função de densidade de tempos de residência nestes reactores a usar em aplicações que envolvam esses modelos. A utilização de métodos estímulo-resposta permite caracterizar esses

escoamentos sob o ponto de vista experimental, e nomeadamente testar a validade de alguns dos sub-modelos de que a modelização se serve. Cremos que é possível desenvolver mais a técnica experimental apresentada, embora se reconheça, que pelo menos no caso de reactores de leito fluidizado dotados de distribuidor com injectores verticais, existem problemas de mistura que necessitam de ser adequadamente resolvidos com a presença de anteparos ou outros dispositivos de mistura. A infra-estrutura experimental a usar deve evitar ao máximo o uso de dispositivos que introduzam dispersão (tais como alargamentos, vasos, enchimentos, etc.); o sensor deve apresentar um período de resposta suficientemente rápido para acompanhar as flutuações de sinal sem amortecimento significativo e apresentar uma resposta analógica linear.

#### **10.4 - Modelos de leitos fluidizados**

A arquitectura de modelos de leito fluidizado resolúveis por via numérica foi ensaiada em diversos tipos de situação, com diversos formatos nos termos de reacção homogénea e heterogénea, tendo mostrado boas capacidades de aplicação em todos os casos experimentados. Pensa-se que com o desdobramento do mecanismo heterogéneo de modo a envolver mais do que uma constante cinética, serão necessários métodos complementares de resolução de sistemas de equações lineares com coeficientes sujeitos a erros (de origem experimental e numérica). O mecanismo heterogéneo referido diz respeito a um restrito conjunto de reacções globais baseados em ordens de reacção inteiras, embora não só limitado a essas necessariamente.

#### **10.5 - Análise XPS**

Apesar desta técnica exigir amostras de dimensão apreciável, oferece largas perspectivas à caracterização da composição superficial dos coques, à identificação dos grupos funcionais em que participam o azoto e o oxigénio em particular. É possível que esta técnica possa vir a ajudar a esclarecer os mecanismos reaccionais da sua gasificação pelos diversos agentes, como se pode perceber pelo conjunto de resultados preliminares obtidos. Este papel é extensivo ainda às cinzas que também incorporam a superfície, e ao papel catalítico que eventualmente desempenham durante a combustão.

#### **10.6 - Variável de processo**

Muita da incerteza e até confusão na área da química das reacções de combustão poderia ser reduzida se se definisse e concretizasse uma macrovariável do tipo potencial redox em fase gasosa (que tem o seu equivalente nas soluções aquosas com a designação de eH) susceptível de ser medida experimentalmente com uma célula electrolítica sensível ao conjunto das espécies redutoras e oxidantes presentes no meio em combustão. É possível que a sonda de zircónio, habitualmente utilizada para medir oxigénio em meios gasosos, possa ser utilizada com esta finalidade... Contudo há a necessidade de desenvolver o assunto sob o ponto de vista teórico.

#### **10.7 - O papel do CO no ambiente de combustão**

O CO é um produto primário da reacção heterogénea de gasificação do coque, e tem a possibilidade de intervir posteriormente competindo como o coque pelo reagente de gasificação quer homogénea quer cataliticamente. Há a necessidade de conhecer as características da reacção homogénea  $O_2+CO$ , em particular em condições sub-estequiométricas, pois só a partir daqui será possível ter pretensões a modelizar a reacção de gasificação heterogénea do coque pelo  $O_2$ . Também não ficou esclarecido o papel que o CO desempenha ao lado do NO ou do  $N_2O$  na presença do coque em diversas estequiometrias.

## 10.8 - O vapor de água na combustão do coque

O vapor de água é um agente de gasificação do coque, a partir do qual se prepara o chamado gás de cidade (composto por  $H_2$  e  $CO$ ). A importância do vapor de água em termos da oxidação do  $CO$  é largamente reconhecida, pois contribui para a formação de radicais  $OH$  com os quais o  $CO$  reage preferencialmente. Neste trabalho foi omitida propositadamente a presença de hidrogénio por se estar interessado fundamentalmente no papel do oxigénio. Pensamos que há muito a explorar nas reacções envolvendo o carbono, o oxigénio e o hidrogénio e as suas interfaces com os óxidos de azoto.

## 10.9 - Recomendações e sugestões finais

Ao longo deste trabalho foram bem patentes as dificuldades que resultam do facto de ser o próprio investigador a projectar, realizar e desenvolver uma infra-estrutura experimental, e a assumir a necessidade de se dotar de conhecimentos técnicos que extravasaram os estudos que se propôs fazer. No entanto as compensações ficaram bem demonstradas pela capacidade adquirida em dominar e resolver os muitos problemas técnicos que se colocaram durante o ensaio e a operação de uma instalação experimental dotada de alguma complexidade. Verificámos que as ferramentas desenvolvidas podem ser aplicadas em muitas outras situações...

Um pouco ao contrário do esperado no início do trabalho em vez de se conseguirem resultados **definitivos**, concluiu-se que afinal se melhorou o conhecimento mas que afinal muito continua em aberto.

Entende-se ser imperioso desenvolver trabalhos de índole experimental mesmo que o tema seja aparentemente teórico. O desenvolvimento de efectivo *know how* passa pela aplicação não só necessariamente do tema mas muito particularmente das ferramentas de análise, de equipamento, de software, de relações de trabalho e de contacto com outros investigadores que tornem fecundo o trabalho realizado.

Deixaria, para finalizar, três pensamentos que muito repeti comigo mesmo

**A experiência é a mãe de todos os conhecimentos...**

**O material tem sempre razão...**

**A fartura é mais difícil de gerir que a fome...**

FIM

## **Apêndice A - Descrição dos recursos de suporte utilizados**

Os trabalhos que são objecto desta dissertação foram realizados nas instalações do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (DAOUA), e envolveram um amplo conjunto de recursos humanos e serviços, recursos materiais, recursos informáticos, recursos bibliográficos e recursos financeiros.

### **A1 - Recursos humanos e serviços**

A realização e coordenação dos trabalhos foi efectuada pelo autor, que contou sempre com o apoio do supervisor deste trabalho em termos de tomadas de decisão e aconselhamento. Alguns alunos do Curso de Engenharia do Ambiente realizaram várias tarefas preliminares no âmbito da disciplina de Projecto.

Naturalmente foi ainda possível dispôr de um vasto conjunto de recursos humanos que se dignaram emprestar o seu conhecimento, inteligência e dedicação a este trabalho, em diversos aspectos através de:

- numerosas informações, conselhos e sugestões cedidas ao autor por vários engenheiros e técnicos experientes em relação a soluções técnicas relacionadas com a concepção e realização dos equipamentos;
- serviços prestados por vários organismos dentro da Universidade de Aveiro (Serviços Técnicos, Serviços de Documentação, Instituto de Materiais do Departamento de Cerâmica e Vidro);
- serviços prestados por uma empresa de metalomecânica especializada em soldadura de aço inox;
- serviços prestados por diversos laboratórios exteriores à Universidade (CEMUP, FEUP e INETI).

### **A2 - Recursos materiais**

Os recursos materiais envolvidos neste trabalho incluem os equipamentos e acessórios afectados exclusivamente e os equipamentos afectados temporariamente.

Os meios materiais utilizados exclusivamente incluem:

- um conjunto de equipamentos adquiridos como tal (analísadores de gases, forno, bombas, controladores, indicadores, microcomputador, etc.);
- um conjunto de equipamentos destinados ao comando eléctrico e pneumático (UCC's, UCD's e UCE's), concebidos e executados por montagem de peças diversas adquiridas comercialmente (electroválvulas, rotâmetros, placas electrónicas, relés, contactores, acessórios de ligação, etc);
- um conjunto de equipamentos (reactores) e acessórios (filtros, sondas, caixas de suporte, placas electrónicas, etc.) fabricados a partir de material adquirido em bruto (chapa, varão e tubo de aço, varão de latão e Teflon, chapa de alumínio, componentes electrónicos, etc.);
- e ainda várias ferramentas manuais.

Os meios materiais afectados temporariamente incluíram os equipamentos para trabalhar os materiais, e os meios informáticos para trabalhar a informação:

- as infraestruturas de equipamento usado para trabalhar os materiais incluem: o torno mecânico, a fresa mecânica, o engenho de furar, a quinadeira, a guilhotina, máquinas ferramentas ligeiras e diversas ferramentas manuais; adquiriram-se propositadamente para este trabalho várias ferramentas de corte (brocas, fresas, ferros de corte e conjuntos de machos de roscar), tendo-se registado que o material utilizado (SOMTA) se revelou bem adaptada à maquinaria do metal usado na construção dos reactores (aço refractário AISI-310).

- as infraestruturas informáticas usadas incluíram microcomputadores operando com diversos programas de edição e cálculo (software), impressoras de agulhas e laser, e um traçador de desenhos e gráficos.

### A3 - Recursos informáticos e de software

Os meios informáticos usados na realização deste trabalho têm a ver com o conjunto de equipamentos (hardware) a que já fizémos referência, e instrumentos auxiliares de programação (software) usados para edição de texto, edição gráfica e desenho assistido, projecto, cálculo, análise, controlo e aquisição automáticos de dados.

#### A3.1 - Edição de texto

Os utilitários usados no processamento de texto foram o WordStar V6.0 (na edição inicial de alguns textos, na edição de programas e na formatação de dados) e o WordPerfect V5.1 (na formatação fina e impressão final em PostScript). A compatibilização de formato entre ambos os processadores de texto foi realizada com um utilitário (CONVERT).

A formatação (composição ou mancha) do texto é objecto da NP-26 de 1969 destinando-se à composição em tipografia de revistas técnicas em tamanho A4. Esta norma pareceu-nos não ser adequada a localizar a área de impressão pelo facto da encadernação das folhas ser realizada sobre folhas independentes. Em virtude da razão anterior a marginação do texto é significativamente diferente, embora a dimensão da mancha seja bastante semelhante à da norma. Detalhes de impressão como sejam a dimensão de letra para texto e para tabelas, a altura de linha, o local de indicação de número de página, a indentação, etc. - não é objecto de normalização, tendo sido feita a gosto do autor. As características de impressão final do texto vêm reunidas na Tabela A1.1.

Tabela A1. 1 – Dimensões da mancha de impressão (frente)

Parâmetro	Especificações
Papel	A4 (21.x29.7 cm)
Margem superior (cabeça)	2.7 cm
Margem inferior (pé)	1.0 cm
Margem esquerda	2.7 cm
Margem direita	1.6 cm
Numeração de página	margem inferior ao centro
Espaçamento normal entre linhas	0.45 cm
Tipo de letra normal	Times Roman 11 pts.
Tipo de letra reduzida	Times Roman 9 pts.
Tabuladores normais	1.27 cm
Subscripto e superscripto	75 % normal

Em relação ao conteúdo e forma das referências bibliográficas, a NP-405 de 1966 é em essência uma norma adequada, embora, em face das potencialidades dos actuais meios electrónicos de edição, haja óbvio interesse em considerar algumas pequenas modificações em relação à forma, nomeadamente através do uso da dupla impressão (bold) e do sublinhado. Dadas as características deste trabalho entendeu-se que a localização das referências bibliográficas deveria ser feita no fim de cada capítulo e no fim de cada anexo.

#### A3.2 - Edição de fórmulas e tabelas

Uma dificuldade corrente dos vários processadores de texto é a da edição de fórmulas. O WordStar é um programa relativamente fraco para este efeito; ao contrário, o WordPerfect possui um editor

específico muito potente, mas com duas limitações: incompatibilidade com o WordStar e o WinWord, bem como a utilização de caracteres que obedecem apenas a um único tipo de letra, normalmente diferente da letra do texto. Por outro lado dada a capacidade notável de controlo da impressora que o WordPerfect oferece (nomeadamente no que respeita à altura das linhas e ao controlo de espaçamentos) é possível escrever fórmulas com qualidade superior usando o editor normal deste processador de texto, tirando ainda partido da sua compatibilidade com o WordStar e o WinWord e do elevado número, tamanho e tipo de caracteres disponíveis.

A edição de tabelas foi feita igualmente no âmbito do processamento de texto normal com o Wordstar; o acabamento final das tabelas foi efectuado com o editor de tabelas do WordPerfect, com arranjo local dos tabuladores para conseguir espaçamento harmónicos entre colunas. Foi com este editor que se prepararam as caixas que emolduram as figuras, gráficos e fotografias.

### A3.3 - Edição de gráficos

A edição de gráficos X-Y ficou a cargo de um programa específico denominado GRAPHER. A impressão dos gráficos foi efectuada numa impressora HP LaserJet II e mais tarde numa HP LaserJet IV. Apesar das limitações deste utilitário, por já existir muito material preparado para aquele utilitário e ainda para não modificar aspecto gráfico do trabalho - entendeu-se continuar o seu uso até final.

### A3.4 - Edição de desenhos

O traçado das peças únicas de equipamento (reactores, sem-fim, etc.) foi realizada manualmente. O traçado dos circuitos pneumáticos, eléctricos e electrónicos, que envolve muitos desenhos de detalhe iguais, foi enormemente facilitada usando um conjunto de programas de desenho assistido denominado OrCAD. Do contacto havido entre o autor e o OrCAD durante o traçado de alguns circuitos electrónicos, cedo concluiu sobre as potencialidades de dois dos seus utilitários: o programa LIBEDIT para a realização de desenhos esquemáticos de objectos e o programa DRAFT para a realização dos desenhos dos circuitos pneumáticos e eléctricos.

Com o programa LIBEDIT construíram-se duas livrarias de objectos: uma ligada à representação de objectos pneumáticos simples (electroválvulas, manómetros, filtros, etc.) e objectos mais complexos representativos de equipamento (analísadores, UCC's, reactores, etc) denominada PNEUM.LIB, e outra ligada à representação de objectos eléctricos (electroválvulas, interruptores, relés, controladores, motores, etc.) denominada DEVARL.LIB.

O programa DRAFT realizou a edição dos circuitos propriamente ditos, acedendo aos vários objectos, posicionando-os sobre uma folha de desenho, traçando linhas de ligação entre os objectos, e proporcionando um conjunto de ferramentas de edição que tornavam muito simples quaisquer alterações a qualquer circuito.

A impressão dos desenhos foi efectuada numa impressora HP LaserJet II.

### A3.5 - Organização de dados e tratamento numérico

A utilização e manipulação de grandes volumes de informação só pôde ser realizada comodamente após uma prévia organização da informação e a realização de programas de manuseamento apropriados para tratamento numérico e formatação. Foram organizadas e construídas duas bases de dados e respectivos programas de processamento, e preparados vários pacotes de programas em FORTRAN (FORTRAN77 V3.0 da MicroSoft):

- EQUILIB é uma base de dados composta por um conjunto de dados termodinâmicos e um conjunto de programas destinados ao cálculo de equilíbrio químico em fase gasosa homogénea, com capacidade para manipular até cerca de 60 espécies químicas diferentes; para além de alguns programas preparados, foram ainda adaptados os programas BNR e VCS de cálculo de equilíbrio químico (Smith,1982) ao ambiente da base de dados;

- PROPRI é uma base de dados composta apenas por 13 espécies químicas diferentes envolvendo um largo número de valores relativos às propriedades termofísicas tendo em vista à sua aplicação a modelos de reacção química e transferência de massa, e ainda um campo de informações relativas às suas propriedades químicas; esta base de dados era acedida por um conjunto de programas destinados ao seu tratamento numérico e à sua formatação em novos ficheiros compatíveis com outros programas; MISTUR é programa de cálculo das propriedades de uma mistura gasosa.

- UTIL é um pacote de programas de análise numérica concebido de forma modular, com capacidade de execução autónoma de funções e com interface perfeitamente definida, sendo composto por programas destinados à resolução de sistemas de equações lineares, integração de equações diferenciais, cálculo de integrais, inversão de matrizes, regressão linear, interpolação linear, etc. Algumas destas funções foram adaptadas a partir de Conte(1981), outras foram preparadas pelo autor a partir do respectivo algoritmo; algumas das aplicações desenvolvidas incluem: REGMUL que é um programa de regressão linear multivariável com a capacidade de simular um vasto conjunto de polinómios de regressão; o programa MARQUA destinado a realizar regressões não lineares (Kuester,1973, Aaby,1973).

- ANSETE é um pacote de programas destinados à análise de séries temporais, resultantes do ensaio estímulo/resposta; FILTRO é programa de filtragem de séries temporais com base na FFT (Otnes, 1978); CONVOL é um programa de convolução e desconvolução de séries temporais; TRACER é um programa de normalização e diferenciação/integração numéricos de séries temporais para cálculo das distribuições de tempos de residência; um conjunto de outros programas de formatação de dados foi ainda utilizado.

- CINET é um pacote de programas de análise de dados relativos à velocidade de reacção química homogénea, e heterogénea catalítica ou não; este conjunto de programas apresenta um tronco comum preparado a partir dos programas CIRENO e CIARIN (Matos,1988) preparado para modelizar a reacção entre o coque e o NO em leitos fluidizados, em formulação integral, e foi alargado a vários componentes: NO, N<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> e CO; HOMOGE é um pacote de programas de análise de dados de velocidade de reacção química em fase homogénea, sob a forma de modelos analíticos; CATALI é um pacote de programas de análise de dados de velocidade de reacção química heterogénea catalítica envolvendo o leito de quartzo de reactores fluidizados sob a forma de modelos numéricos; HETEROGE é um pacote programas de análise de dados de velocidade da reacção de NO, N<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> na presença de coques de diversa origem num leito fluidizado na forma de modelo numérico.

- PARTIC é um pacote de programas usados na análise granulométrica de materiais triturados e seu transporte; DPMED é um programa de regressão aplicável a distribuições de partículas e cálculo de diâmetros médios.

- PROJECT é um pacote de programas destinados ao projecto e cálculo de equipamento: HYDROD é um programa usado no cálculo de leitos fluidizados, incluindo as dimensões do prato distribuidor; CICLON é um programa de cálculo de ciclones; SEMFIM destina-se a dimensionar um parafuso de Arquimedes ideal; ISOLAM é um programa de cálculo de isolamento térmico.

- CALIBRA é pacote de programas e blocos de dados experimentais ou tabelados usados para estabelecer as equações de calibração dos diversos instrumentos e equipamentos: rotâmetros, termopares, alimentador de carvão, sensor de pressão, analisadores, etc.

### A3.6 - Programas de aquisição e controlo automático de dados

Para além dos programas destinados à realização do tratamento numérico e gráfico dos dados, houve a necessidade de desenvolver um pacote de programas especificamente destinados à operação automática do sistema de aquisição de dados e controlo para as diversas tarefas a realizar. Ao contrário da programação referida na subsecção anterior, a programação das tarefas de aquisição e controlo automáticos de dados foi realizada em BASIC (QuickBASIC V4.0 da MicroSoft).

Os programas destinados à operação e aquisição de dados de operação do leito fluidizado laboratorial RLFZ foram quatro que operavam de uma forma encadeada: INICIO é um programa que fornece a informação de base que suporta o funcionamento dos restantes programas; SELECT actualiza

a informação necessária à operação do sistema após conclusão de uma operação de aquisição; CONTRA faz a operação do sistema reaccional e de aquisição entre duas condições de estacionaridade diferentes (transiente); AMOSTR faz a operação do sistema de amostragem e aquisição em condições estacionárias.

Para além deste bloco de programas foram ainda preparados outros de destinados à calibração e análise do próprio sistema: CALIBR é um programa de calibração, verificação e ensaio do equipamento; ESTIMU destina-se à realização dos ensaios estímulo/resposta.

#### A4 - Recursos bibliográficos

Os recursos bibliográficos empregues neste trabalho, incluíram para além dos recursos bibliográficos próprios, os recursos disponíveis nas bibliotecas da Universidade de Aveiro e os recursos adquiridos. Os recursos adquiridos foram financiados com verbas do INIC no âmbito da Bolsa de Doutoramento (livros) e com verbas atribuídas pelo Senado da Universidade de Aveiro (livros, artigos de revistas e consultas de bases bibliográficas). Algumas das principais revistas da especialidade consultadas existem na biblioteca do Departamento de Energias Convencionais no INETI.

#### A5 - Recursos financeiros

Os recursos financeiros disponibilizados directamente para estes trabalho resultaram de contratos realizados com a JNICT (através dos Programa CIENCIA e do Programa Mobilizador de Ciência e Tecnologia - PMCT/C/CEN/89/90) e com o INIC (Contratos N°85/CEN/1 e N°89/ENG/11). Outros recursos financeiros foram ainda disponibilizados para este trabalho e que incluíram uma bolsa de estudo para Doutoramento no País, concedida pelo INIC/JNICT ao autor deste trabalho (Proc.29707), e ainda verbas próprias da Universidade de Aveiro (verbas da Secção Científica e de Desenvolvimento do Senado (SCDS), verbas do DAOUA). Os valores envolvidos constam da Tab.A1.2.

Não menos significativos foram os meios financeiros indirectos disponibilizados pela Universidade de Aveiro através do Departamento de Ambiente e Ordenamento em cujas instalações decorreram os trabalhos, e através dos Serviços Técnicos da Universidade de Aveiro em cujas instalações foram realizadas as obras de maquinação mecânica dos componentes do sistema experimental. Os valores envolvidos não foram apurados mas respeitam a electricidade, água, telefone, transportes, utilização de máquinas, utilização de instrumentos, afectação de espaços e horas (muitas) de trabalho.

Tabela A1. 2 – Verbas dispendidas por este projecto (milhares de escudos)

Instituição	Contrato	1991	1992	1993	1994	1995	Total
JNICT	PMCT	5350	3450	910	-	-	9710
INIC/JNICT	Bolsa	300	300	270	330	-	1200
INIC	89/ENG/11	276	-	-	-	-	276
JNICT/DAOUA	CIENCIA	4115	-	-	-	-	4115
UA/SCDS	Subsidio	-	65	-	-	-	65
UA/DAOUA	PIDDAC	1764	-	-	-	-	1764
UA/DAOUA	-	246	255	-	200	631	1111
<b>Total</b>		<b>12051</b>	<b>4070</b>	<b>1180</b>	<b>530</b>	<b>631</b>	<b>18241</b>

## Referências do Apêndice A

Adby, P.R. and Dempster, M.A.H., (1974), Introduction to Optimization Methods, Chapman and Hall, London.

Conte, S.D., de Boor, C., (1981), Elementary Numerical Analysis - An Algorithmic Approach, 3rd. ed., McGraw Hill International Book Company, Singapore.

- Data Translation, (1987), "User Manual for DT2801 SERIES", Data Translation Inc., Marlboro, USA.
- JNICT, Relatório Final, Contrato N°PMCT/C/CEN/89/90, 1994.
- Kuester, J.L. and Mize, J.H., (1973), Optimization Techniques with FORTRAN, McGraw Hill Book, New York.
- Licht, W., (1980), Air Pollution Control Engineering, Marcel Dekker Inc., New York.
- Matos, M.A.A., (1988), Cinética da Redução do Óxido Nítrico (NO) pelo Coque em Leito Fluidizado, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- Microsoft QuickBASIC 4.0, (1987), "BASIC Language Reference", Microsoft Corporation, Redmond, USA.
- Microsoft FORTRAN, (1991), "Microsoft FORTRAN Reference", V5.1, Microsoft Corporation, Redmond, USA.
- OrCAD/SDT III, (1990), "Schematic Design Tools", and "Addendum", V3.21, OrCAD L.P., Hillsboro, USA.
- Otnes, R.K. and Enochson, L., (1978), Applied Time Series Analysis - Vol I : Basic Techniques, Wiley.
- Smith, W.B. and Missen, R.W., (1982), Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms, John Wiley & Sons, New York.
- WordStar V6.0, (1990), "Reference Book", WordStar International Inc., California, USA.
- WordPerfect, (1990), "Reference", V5.1, WordPerfect Corporation, Orem, USA.