

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**REDUÇÃO DIRETA DO MONÓXIDO DE NITROGÊNIO
COM COQUE**

JEAN KOEPEL

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Co-Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

FLORIANÓPOLIS
2001

REDUÇÃO DIRETA DO MONÓXIDO DE NITROGÊNIO COM COQUE

Por

JEAN KOEPEL

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**
Área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada pela comissão formada por:

Prof. Dr.^a. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora

Prof. Dr. Humberto Jorge José (presidente)
Depto. De Eng. Química e Eng de Alimentos - UFSC

Prof.^a. Dr.^a. Regina de Fátima P. M. Moreira
Depto. De Eng. Química e Eng de Alimentos - UFSC

Prof. Dr. Narciso Ramos Arroyo
Depto. de Engenharia Mecânica - UFSC

Prf. Dr. Ayres Ferreira Morgado
Depto. De Eng. Química e Eng de Alimentos - UFSC

Florianópolis, 31 agosto de 2001

Dedico este trabalho, de uma forma especial para a minha família, que ao longo desta jornada me deu incentivo, compreensão, apoio e amor.

Agradecimentos

A Deus pela essência da vida.

Ao professor Humberto pela orientação e amizade.

À professora Regina pela co-orientação e amizade.

Aos colegas de laboratório Paulo, Marcos, Douglas, Vivian, Ana Paula, Andreia, Carina pelo companheirismo nas horas difíceis.

Ao amigo Douglas pelas análises realizadas, e a companhia nas longas jornadas de trabalho.

Ao amigo Edson pela disponibilidade e amizade.

Aos colegas da pós-graduação pela coragem.

Aos professores do Departamento pelos ensinamentos.

Ao amigo Edevilson por sua presteza e dedicação

À UFSC pelo espaço físico.

À Carbonífera Criciúma pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

Sumário

<i>Lista de Tabelas</i>	VII
<i>Lista de Figuras</i>	VIII
<i>Resumo</i>	IX
<i>Abstract</i>	X
1. Introdução	12
2. Objetivos	15
2.1. Objetivo Geral	15
2.2. Objetivos específicos.....	15
3. Revisão Bibliográfica	17
3.1. O monóxido de nitrogênio.....	17
3.1.1. Fontes de emissão de NO _x	17
3.1.2. Formação do NO _x	18
3.1.3. Problemas causados pelo NO _x	20
3.1.4. Controle das emissões de NO _x através da legislação	21
3.2. Remoção do monóxido de nitrogênio com carvão	23
3.5. A influência da matéria mineral.....	26
3.6. A influência do tratamento térmico sobre a reatividade.....	27
4. Material e métodos	30
4.1. Análise dos carvões e coques utilizados	30
4.1.1. Tratamento térmico.....	31
4.1.2. Caracterização das amostras	31

4.2. Esquema experimental.....	31
4.2.1. O Reator	33
4.2.2. O Forno	35
4.2.3. Controle de temperatura.....	35
4.3. Procedimento da pirólise	35
4.4. O coque.....	36
4.5. Procedimento da reação.....	36
4.6. Programa de medida	37
4.8. Erros	39
5. Resultados e discussão.....	41
5.1. Propriedades físico-químicas dos carvões e dos coques	41
5.1.1. Análise das amostras	41
5.1.2. Matéria inorgânica	42
5.2. Reação	42
5.2.1. Influência da Concentração de NO	45
5.2.2. Influência da Temperatura	48
5.2.3. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	55
6. Conclusão	59
7. Referências Bibliográfica	61

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Veículos leves de passageiros – desde 1997.....	22
Tabela 2 – Veículos leves comerciais – massa de referência para ensaio menor que 1700 Kg – desde 1998.	22
Tabela 3 – Veículos leves comerciais – massa de referência para ensaio maior que 1700 Kg – desde 1998.	22
Tabela 4 – Veículos pesados – desde 2000.	23
Tabela 5 – Análises imediata e elementar das amostras.....	41
Tabela 6 – Composição química da matéria mineral	42
Tabela 7 – Velocidades de reação para diferentes pressões parciais de NO a temperatura de 623 K, para o coque CBBFLT.	46
Tabela 8 – Velocidades de reação para diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm.	50
Tabela 9 – Energia de ativação aparente e fatores de frequência para os carvões estudados.....	52
Tabela 10 – Valores de energia de ativação para diferentes carvões a diferentes temperaturas.....	53
Tabela 11 – Constantes das velocidades de reação do NO para os coques nas temperaturas de 523 a 673 K.	54

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema simplificado para representar a decomposição do nitrogênio no carvão.....	19
Figura 2 – Esquema experimental	32
Figura 3 – Esquema do reator.....	34
Figura 4 – Composição dos gases de saída do reator para diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm de NO, para o coque CBBFLT.....	43
Figura 5 – Conversão de NO a diferentes temperaturas, para o coque CBBFLT.	44
Figura 6 – Conversão de NO com o tempo de reação, a diferentes pressões parciais de NO, a temperatura de 623 K, para o coque CBBFLT.....	46
Figura 7 – Dependência da velocidade de reação com a pressão parcial de NO, para a temperatura de 623 K, para o coque CBBFLT.	47
Figura 8 – Conversão de NO com o tempo de reação a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm, para o coque CBB FLT.	49
Figura 9 – Conversão de NO com o tempo de reação a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm, para o coque 1 A.....	49
Figura 10 – Conversão de NO com o tempo de reação a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm , para o coque 2 A.....	50
Figura 11 – Diagrama de Arrhenius para obtenção das energias de ativação aparentes e fatores de frequência.....	52
Figura 12 – Determinação das constantes k_1 e K_2 , para a temperatura de 673 K.....	56
Figura 13 – Valores da taxa de reação obtidos experimentalmente e pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood a 673 K.	57

Resumo

Um dos poluentes atmosféricos mais significativos em processos de combustão de carvão são os óxidos de nitrogênio, onde 95% se apresenta como monóxido de nitrogênio. O nitrogênio quimicamente ligado no carvão é responsável por mais de 80% do NO_x total. Como tem sido constatado, o NO formado pela oxidação do nitrogênio do coque pode ser reduzido pelo próprio coque para resultar N_2 . Enquanto as reações homogêneas de formação do NO são bem conhecidas, a conversão heterogênea do nitrogênio retido no coque, para formar NO, é pouco entendida. O objetivo deste trabalho foi estudar a reação de redução do NO em N_2 e CO_2 , utilizando como redutor, três amostras diferentes de coque. Os coques foram obtidos a partir da pirólise de três carvões minerais em um reator de aço a 873 K, em atmosfera inerte. As reações foram realizadas em um reator diferencial de aço de fluxo em leito fixo. O gás reagente utilizado foi uma mistura padrão de 5,0% de NO em He. Os gases de entrada e saída do reator foram analisados por cromatografia gasosa, e a conversão do NO determinada em termos de N_2 formado. Os carvões utilizados foram caracterizados, determinando-se suas composições químicas e estruturais. As variáveis investigadas para estudo da reatividade dos coques foram: concentração do NO no gás de alimentação do reator (2,0, 4,0, e 5,0%), e temperatura (523 K – 673 K). A medida da reatividade foi determinada em termos de conversão de NO em N_2 . A ordem global da reação de redução relativa ao NO foi 1. As energias de ativação aparentes para a pressão parcial de 0,05 atm foi de 10,58 kcal.mol⁻¹ para a amostra do carvão 1 A, 7,92 kcal.mol⁻¹ para a amostra do carvão 2 B, e 8,20 kcal.mol⁻¹ para a amostra do carvão CBB FLT. As baixas energias de ativação podem ser atribuídas ao efeito catalítico devido à presença de metais na matéria mineral do carvão. Os dados experimentais também se ajustaram bem ao modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Abstract

Nitrogen oxides are among the major atmospheric pollutants, where 95% of it appearing as nitric oxides. The fuel bond nitrogen is the major source of NO, accounting for more than 80% of the total NO. As has been previously stated, the NO formed by oxidation of the char nitrogen can be reduced by the char itself to yield N₂. While some knowledge of the conversion of the volatile nitrogen to NO_x via homogeneous mechanisms has been studied, the heterogeneous conversion of the nitrogen retained in the char is less well understood. The present work is concerned with the reduction of NO yielding N₂ and CO₂, using three different chars as the reducing agent. The char were obtained from mineral coal pyrolysis in a steel reactor at 873 K, in an inert atmosphere. The reactions were carried out in a fixed bed reactor. A 5.0% NO in He was passed downward through the reactor. The products analyses were made with gas chromatograph, and NO conversion was determined from formed N₂. The samples were characterized, determining its chemical and structural composition. The investigated variables for the char reactivity study were: inlet NO concentration (2,0; 4,0 e 5,0%), and temperature (523 K – 673 K). The reduction reaction with NO is generally found to be first order. The apparent activation energy for the 0,05 atm partial pressure was 10.58 kcal.mol⁻¹ for the 1 A sample, 7.92 kcal. mol⁻¹ for the 2 B sample and 8.20 kcal.mol⁻¹ for the CBB FLT char. The data are in agreement with a Langmuir-Hinshelwood model.

Capítulo 1
Introdução

1. Introdução

A poluição industrial é a principal preocupação ambiental relacionada à queima de combustíveis, devido à decorrente emissão de poluentes atmosféricos, tais como óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), compostos orgânicos voláteis (VOC's), e material particulado.

Um dos poluentes atmosféricos mais significativos em processos de combustão de carvão são os óxidos de nitrogênio (NO_x), onde 95% se apresenta como monóxido de nitrogênio (Huang et al, 1996). Em processos de combustão de carvão mineral, o nitrogênio quimicamente ligado é responsável por mais de 80% do NO_x total (Jones, J.M., et al, 1999).

Um importante desafio para o controle da emissão da poluição atmosférica consiste na eliminação de óxidos de nitrogênio (NO_x), pois estes óxidos são nocivos ao meio ambiente – contribuindo para a formação da chuva ácida e poluição fotoquímica do ar – e a saúde humana – causando problemas respiratórios como pneumonia, alergia, susceptibilidade a infecções virais e irritação nos olhos (Armor, J. N., 1992).

Existem diferentes possibilidades para se reduzir a emissão de NO. Entre estas estão o controle do teor de nitrogênio na fabricação do combustível, a modificação do processo de combustão, para reduzir a formação do NO, e o tratamento de pós-combustão, para remover o NO produzido. Um dos tratamentos pós-combustão consiste no método de remoção catalítica do NO, que utiliza um catalisador para converter NO a N_2 e O_2 , como o processo SCR. Dois métodos importantes de remoção catalítica têm sido investigados: a redução do NO por agentes redutores e a decomposição direta do NO (Yamashita, T., 1996).

Um outro método é a redução não catalítica do NO, com um material carbonoso.

Como tem sido constatado, o NO formado pela oxidação do nitrogênio do coque pode ser reduzido pelo próprio coque para resultar N₂. Enquanto as reações homogêneas de formação de NO são bem conhecidas, a conversão heterogênea do nitrogênio retido no coque, para formar NO, é pouco entendida (Jones, J. M., 1999).

A maior vantagem dos materiais carbonáceos na reação de decomposição do NO, em relação a alguns catalisadores baseados em zeólitas, é a possibilidade de serem efetivos na presença de oxigênio e vapor d'água (Yang, J.; et al., 2000).

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a reação de redução direta do NO em N₂ e CO₂, a diferentes temperaturas, utilizando, como redutor, diferentes coques obtidos a partir de carvões minerais.

2.2. Objetivos específicos

- a) Estudar a influência da pressão parcial de NO sobre a reação de decomposição do NO, utilizando como redutor o coque do carvão Flotado Barro Branco.
- b) Avaliar a influência da temperatura sobre a reação de decomposição do NO, utilizando como redutor três diferentes coques obtidos a partir de diferentes carvões minerais.
- c) Determinar um modelo cinético adequado à reação.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3. Revisão Bibliográfica

3.1. O monóxido de nitrogênio

3.1.1. Fontes de emissão de NO_x

As fontes de emissão de NO_x atualmente são divididas de duas formas: fontes estacionárias e fontes móveis.

Dentre as principais fontes estacionárias podemos citar a queima industrial e doméstica de combustíveis fósseis, tais como carvão, gás natural, petróleo, etc.. E como principal fonte móvel podemos citar os veículos automotores, os quais são responsáveis pelo lançamento de poluentes atmosféricos nas regiões metropolitanas do País. Ainda podemos citar como fontes móveis os navios, foguetes, trens, aviões, etc..

Também podemos citar as fontes naturais de emissão de NO_x, como a atividade vulcânica (Armor, J. N.; 1992) e a destruição fotoquímica de componentes nitrogenados (N₂, NH₃) na atmosfera (Pârvulescu, V. I.; et al.; 1998). Outras fontes naturais que podem contribuir para a formação de NO_x são as queimadas em pastagens e florestas, relâmpagos e processos de nitrificação no solo (Ismagilov, Z. R.; Kerzhentsev, M. A.; 1990).

A soma do NO_x produzido tanto pela ação do homem quanto pela própria natureza está em torno de 1 milhão de toneladas por ano (Word Coal Institute Publications; 1999).

3.1.2. Formação do NO_x

Um dos poluentes atmosféricos mais significativos em processos de combustão são os óxidos de nitrogênio (NO_x), onde 95% se apresentam na forma de monóxido de nitrogênio (NO) (Yamashita, T.; 1996).

As emissões de monóxido de nitrogênio provenientes de fontes de combustão são derivadas do conteúdo de nitrogênio encontrado tanto no carvão quanto no ar utilizado no processo.

O óxido de nitrogênio pode ser formado a partir de um dos três caminhos (Jones, J. M.; et al.; 1999; Rangel, L. P.; 1999):

- a) a altas temperaturas de combustão, N₂ do ar reage com o oxigênio para formar NO (NO térmico);
- b) quando o conteúdo de nitrogênio encontrado no combustível é liberado à temperaturas relativamente baixas para formar NO (NO combustível);
- c) alternativamente, se o NO é formado por outros mecanismos diferentes dos apresentados, ele é referido como NO ativo – este origina-se principalmente de reações de radicais hidrocarbônicos, derivados do combustível, com N₂.

Na maior parte dos processos de combustão, o NO térmico é a fonte dominante de NO. De qualquer forma, em processos de combustão de carvão, o nitrogênio quimicamente ligado ao carvão é responsável por mais de 80% do NO_x total e, nesse caso, quando em suas queimas, fazem do NO combustível a mais importante fonte de NO.

Dependendo do tipo do carvão, este pode apresentar de 0,5 a 2% de nitrogênio presente na estrutura orgânica do carvão (Jones, J. M.; et al.; 1999; Song, Y. H.; et al.; 1992; Rangel, L. P.; 1999).

Quando uma partícula de carvão sofre uma devolatização parte do nitrogênio é liberado nos compostos voláteis e uma outra parte fica retida no coque. Em processos de combustão de carvão a divisão do nitrogênio entre os voláteis e o coque pode ser cineticamente controlada com um aumento na temperatura e tempo de residência na zona de pirólise, favorecendo a formação do nitrogênio volátil.

Um esquema simplificado para representar a destruição do nitrogênio contido no carvão foi apresentado (Jones, et al.; 1999) e ilustrado abaixo:

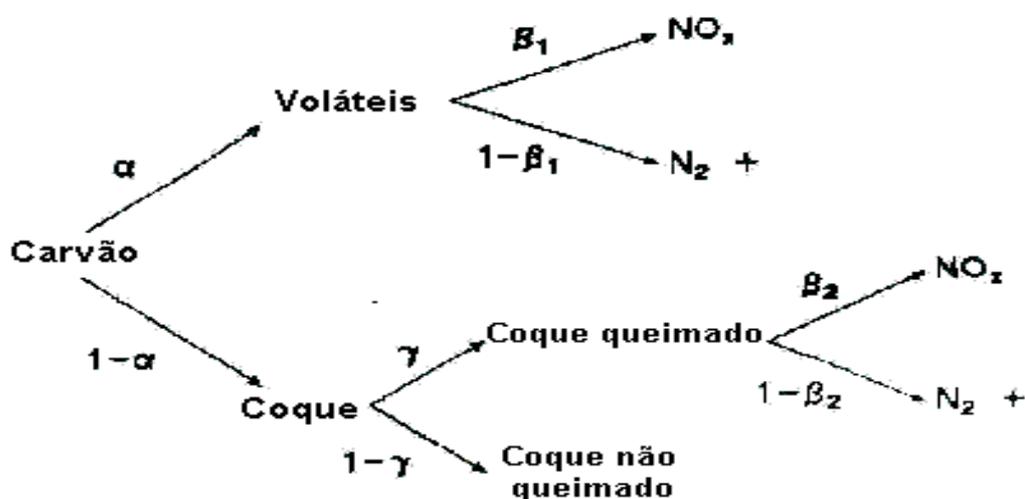


Figura 1 – Esquema simplificado para representar a decomposição do nitrogênio no carvão.

A equação para conversão global do nitrogênio para NO_x pode ser então representada como (Jones, et al.; 1999):

$$\beta^* = \alpha\beta_1 + (1-\alpha)\gamma\beta_2 \quad (1)$$

Onde:

- β - Conversão global para NO_x
- α - Fração de nitrogênio liberada como voláteis
- $(1 - \alpha)$ - fração de nitrogênio retida no coque
- γ - fração de coque consumida
- $\gamma\beta_2$ - fração de nitrogênio convertida para NO_x
- β_1 - fração de nitrogênio volátil convertida para NO_x

Enquanto as reações homogêneas de formação do NO a partir do nitrogênio volátil são bem conhecidas, a conversão do nitrogênio retido no coque, para formação do NO, é pouco entendida.

3.1.3. Problemas causados pelo NO_x

Os gases do NO_x apresentam um efeito nocivo sobre o meio ambiente – contribuindo para a formação de chuva ácida e poluição fotoquímica do ar.

A precipitação ácida ocorre quando aumenta a concentração de dióxido de enxofre (SO_2) e óxidos de nitrogênio (NO_x), que produzem ácidos quando em contato com a própria água da chuva ou umidade.

A chuva ácida pode causar, entre outros problemas, a destruição de plantas e florestas, a acidificação e a destruição dos solos, a modificação das espécies nos sistemas aquáticos, a deterioração de edificações e monumentos e, de um modo mais preocupante, danos a saúde humana, levando o organismo a diminuir suas defesas, tornando-o vulnerável a infecções, alergias e doenças (Zentner, U.; 1977; Silva, E. V.; et al.; 1993).

Um outro problema causado por estes óxidos está na sua interação com outros poluentes fotoquímicos tais como ozônio, formaldeído, hidroperóxidos orgânicos, etc., em presença de luz solar, causando um problema conhecido como “smog” fotoquímico. O “smog” fotoquímico é responsável por uma diminuição da visibilidade, prejuízos nas colheitas, irritação dos olhos e pele, e odor (Pârvolescu, V. I.; et al.; 1998).

Para a saúde humana estes gases causam bronquites, pneumonias, e outras infecções pulmonares (Armor, J. N.; 1992).

3.1.4. Controle das emissões de NO_x através da legislação

Na década de 70, as emissões de NO_x passaram a ser controladas e regulamentadas a partir do momento em que ele passou a ser reconhecido como uma das causas da chuva ácida e “smog” fotoquímico (Mochida, I.; et al.; 2000).

No Brasil a preocupação com relação a poluição atmosférica também teve início na década de 70, período em que ocorreu um forte crescimento econômico e industrial. Com o surgimento de graves problemas relacionados a poluição do ar, principalmente nas áreas de grandes cidades, como São Paulo, Cubatão, Porto Alegre, etc., foi evidenciada a necessidade de se adotar políticas públicas sobre o tema.

Na década de 80, com o crescimento da frota automobilística no Brasil, o Governo Federal propôs o estabelecimento de um controle de poluição veicular, pois apesar de ser a maior fonte de emissão de CO, hidrocarbonetos e particulados, o veículo automotor também é uma fonte de emissão de NO_x. e portanto, com o crescente perigo que estes poluentes vem causando para a população, principalmente nas regiões metropolitanas, levou o governo a desenvolver e regulamentar as emissões dos veículos automotores.

Para tanto, no Brasil, foi criado o Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA – que através da resolução nº. 18/86, instituiu no País o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE. Este programa baseado em experiências internacionais, estabeleceu os limites de emissão para NO_x, conforme apresentado nas tabelas a seguir:

Tabela 1 – Veículos leves de passageiros – desde 1997.

Poluentes	Limites
Monóxido de carbono (CO g/Km)	2,0
Hidrocarbonetos (HC g/Km)	0,3
Óxidos de nitrogênio (NO _x g/Km)	0,6
Material particulado (MP** g/Km)	0,05
Aldeídos (CHO* g/Km)	0,03
Emissão evaporativa (g/ensaio)	6,0
Emissão de gás no cárter	nula

(*) exceto para veículos com motores diesel;

(**) exceto para veículos com motores do ciclo Otto

Tabela 2 – Veículos leves comerciais – massa de referência para ensaio menor que 1700 Kg – desde 1998.

Poluentes	Limites
Monóxido de carbono (CO g/Km)	2,0
Hidrocarbonetos (HC g/Km)	0,3
Óxidos de nitrogênio (NO _x g/Km)	0,6
Material particulado (MP** g/Km)	0,128
Aldeídos (CHO* g/Km)	0,03

(**) exceto para veículos com motores ciclo Otto

Tabela 3 – Veículos leves comerciais – massa de referência para ensaio maior que 1700 Kg – desde 1998.

Poluentes	Limites
Monóxido de carbono (CO g/Km)	6,2
Hidrocarbonetos (HC g/Km)	0,5
Óxidos de nitrogênio (NO _x g/Km)	1,4
Material particulado (MP g/Km)	0,16
Aldeídos (CHO g/Km)	0,06

Tabela 4 – Veículos pesados – desde 2000.

Poluentes	Limites
Monóxido de carbono (CO g/Km)	4,0
Hidrocarbonetos (HC g/Km)	1,1
Óxidos de nitrogênio (NO _x g/Km)	7,0
Material particulado (MP* g/Km)	0,25
Fumaça (K)	-

(*) aplicável somente para motores de ciclo diesel.

3.2. Remoção do monóxido de nitrogênio com carvão

Existem diferentes caminhos possíveis para a redução de NO. Entre estes caminhos podemos citar o controle do teor de N₂ na fabricação do combustível, a modificação nas condições de operação para processos de combustão, para reduzir a formação de NO; e o tratamento pós-combustão, para remover o NO produzido. Um dos tratamentos pós-combustão consiste no método de remoção catalítica do NO, o qual utiliza um catalisador para converter NO a N₂ e O₂. Dois métodos importantes de remoção catalítica tem sido investigados: a redução do NO por agentes redutores e a decomposição direta do NO.

Uma das maiores tecnologias catalíticas para o abatimento das emissões do NO_x para a atmosfera, é a redução catalítica seletiva (SCR), a qual utiliza NH₃ como redutor (NH₃ – SCR). Mas esta tecnologia apresenta algumas desvantagens, como a necessidade da inclusão de um redutor que possa vir a se tornar um poluente, além do custo de operação, manuseio e estocagem do NH₃ (Illan-Gómez, M. J.; et al.; 2000).

O carvão, além de poder ser utilizado na redução direta do NO, pode ser usado como suporte para catalisadores (Aarna, I.; Suuberg, M.; 1997; Zentner, U.; 1977).

A redução dos óxidos de nitrogênio com diferentes materiais carbonosos tem sido proposta como um possível caminho para a remoção destes poluentes dos

gases de exaustão (Zentner, U.; 1977; Garcia-Garcia, A.; et al.; 1997; Li, Y.; et al.; 1999; Zhu, Z.; et al.; 2000).

Como tem sido constatado, o NO formado pela oxidação do nitrogênio do coque pode ser reduzido pelo próprio coque para resultar N_2 , CO_2 e, dependendo da temperatura, CO.

O carvão é o combustível fóssil mais abundante encontrado no mundo. Extensas reservas de carvão estão presentes em mais de 50 Países, isto o torna um produto viável economicamente, e com o emprego de tecnologias corretas, um produto limpo (Parra, J. B.; et al.; 1996; Word Coal Institute Publications; 1999).

Vários trabalhos tem sido publicados sobre a cinética da reação NO – carvão, contemplando uma ampla série de materiais carbonosos, os quais podem ser encontrados numa recente revisão publicada por Aarna e Suuberg (1997).

Eles observaram que existiam deficiências nas medidas cinéticas de redução de NO pelo carvão. Esta reação se apresenta de uma forma muito complexa, envolvendo uma possível quimissorção inicial do NO e também a reação de superfícies complexas. A reação de redução do NO geralmente é encontrada como sendo de ordem igual a 1, com respeito a concentração de NO.

De qualquer forma podemos encontrar valores diferentes na literatura.

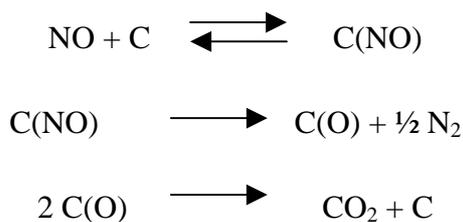
Recentemente Rodrigues-Mirasol et al. (1994) mediram a ordem da reação para a decomposição do NO e N_2O sobre carvão para as temperaturas de 400 °C a 950 °C, e observaram ordens fracionais, variando de $0,22 \pm 0,27$ a $0,43 \pm 0,12$ em relação ao NO.

Em adição eles observaram que a decomposição do N_2O sobre uma amostra de coque por eles estudada, as vezes exibia uma ordem de reação igual a zero com respeito ao N_2O a 450 °C, onde eles sugeriram que isto poderia ser atribuído ao efeito de saturação do complexo C(O) sobre a superfície do carvão a baixas temperaturas.

A reação de redução do NO sobre o carvão apresenta uma mudança de mecanismo para temperaturas em torno de 950 K, podendo ser evidenciada por um aumento na energia de ativação e também uma mudança nos produtos formados (Aarna, I.; Suuberg, M.; 1997; Jones, J. M.; et al.; 1999).

Para temperaturas abaixo de 950 K, os principais produtos formados são N₂ e CO₂, mas acima de 950 K, CO é adicionalmente formado.

O mecanismo da reação de redução de NO sobre carbono tem sido objeto de vários estudos (Jones, J. M.; et al.; 1999; Yang, J.; et al.; 2000; Aarna, I.; Suuberg, E. M.; 1997). A primeira etapa do mecanismo é a adsorção dissociativa (Jones, J. M.; et al.; 1999) ou associativa (Yang, J.; et al.; 2000) do NO, seguida pela decomposição do complexo para produzir N₂. O complexo C(O) seria decomposto na etapa lenta da reação, conforme o Esquema 1.



Esquema 1 – Mecanismo da reação de redução do NO sobre carbono.

Neste caso, a cinética de redução de NO pode ser ajustado a um modelo cinéticocinético do tipo de Langmuir-Hinshelwood (2).

$$r_{NO} = \frac{k p_{NO}}{1 + K_{NO} p_{NO}} \quad (2)$$

A equação (1) pode se reduzir a uma lei cinética de primeira ordem, quando a pressão parcial de NO é baixa.

A redução do NO sobre carvão em sistemas de combustão produzindo somente nitrogênio é importante, mas na presença de oxigênio, óxido nitroso também pode ser formado, particularmente a temperaturas relevantes para leitos de combustão fluidizados (Jones, J. M.; et al.; 1999).

O fato da reação NO – carvão ser influenciada pela presença de outras espécies é de grande importância, uma vez que o NO_x está presente nos gases de exaustão juntamente com CO₂, CO, O₂ e H₂O, principalmente.

Yang et al. (2000) estudaram o efeito do oxigênio sobre a reação do NO com materiais carbonosos e observaram que a velocidade de reação aumentava pela presença de oxigênio no gás de alimentação ou mesmo por um pré-tratamento com oxigênio a 500 °C.

A presença de oxigênio tem sido demonstrada por diversos autores como tendo um efeito significativo sobre a velocidade de redução do NO sobre materiais carbonosos (Ahmed, S. N.; et al.; 1993; Jones, J. M.; et al.; 1999; Rodriguez-Mirasol, J.; et al.; 1994; Aarna, I.; Suuberg, M.; 1997).

A reação NO – carvão apresentou um efeito inibidor pela presença de vapor d'água, e isto pode ser explicado pela formação de camadas de oxigênio quimisorvido, obstruindo assim os sítios ativos (Aarna, I.; Suuberg, M.; 1997; Jones, J. M.; et al.; 1999; Muñiz, J.; et al.; 2000).

3.5. A influência da matéria mineral

A matéria mineral presente no carvão é outro fator importante que pode determinar a reatividade do carvão na reação com NO – carvão. O teor e a composição da matéria mineral dependerá não somente da origem do carvão, mas como também de seu grau de carbonização. Alguns carvões chegam a ter em sua constituição uma concentração de até 60% de matéria mineral, a qual é na sua maioria formada por silicatos.

Os metais mais importantes encontrados no carvão são Si, Al, Ca, Mg, Fe e algumas quantidades de Na e K, que tem efeito catalítico sobre esta reação (Hüttinger, K. J.; 1988).

O efeito catalítico de vários constituintes inorgânicos presentes no carvão, quer deliberadamente adicionados ou até mesmo integrantes da estrutura orgânica do carvão, tem sido amplamente estudada (Garcia-Garcia, A.; et al.; 1997; Garcia-Garcia, A.; et al.; 1999; Almusateer, K.; et al.; 2000; Zhu, Z. H.; et al.; 2000; Illan-Gómez, M. J.; et al.; 1995; Ahmed, S. N.; et al.; 1993).

O efeito catalítico do potássio sobre a reação NO – carvão tem sido mais intensamente estudada, e um aumento linear da atividade catalítica com a quantidade de potássio presente no carvão tem sido observada (Garcia-Garcia, A.; et al.; 1997; Illan-Gómez, M. J.; et al.; 1999; ; Illan-Gómez, M. J.; et al.; 2000).

Illan-Gómez et al. (1999), também observaram uma importante diminuição na temperatura requerida para a reação NO – carvão, utilizando potássio (K), cálcio (Ca) e alguns metais de transição como cromo (Cr), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e cobre(Cu), utilizados como catalisadores.

3.6. A influência do tratamento térmico sobre a reatividade

O efeito do tratamento térmico sobre a reatividade do carvão para a reação de decomposição do NO, não tem sido muito examinado, mas já é sabido que o efeito do tratamento térmico pode ter um efeito significativo.

Lee et al. (1993) examinaram os efeitos das condições de pirólise sobre a reatividade do carvão, onde através de uma série de investigações experimentais observaram que, o conteúdo dos grupos funcionais diminuía com o aumento da temperatura de pirólise, enquanto a área superficial do coque aumentava. Observou ainda uma máxima atividade para uma temperatura de pirólise de 600 °C (Garcia-Garcia, A.; et al.; 1999; Senneca, O. et al.; 1998).

Este aumento da área superficial, não somente durante o processo de pirólise, mas também durante a reação de gaseificação, se dá pelo consumo da massa carbonosa, o que também foi observado por outros autores (Li, Y. H.; et al.; 1999).

Aarna e Suuberg (1997), reportaram que o histórico térmico tem um efeito significativo sobre a reatividade, tanto para os altos quanto para os baixos regimes de temperaturas.

Capítulo 4
Material e métodos

4. Material e métodos

Estão descritos a seguir os procedimentos adotados e a preparação do coque, o tipo de aparelhagem empregada para efetuar os testes de decomposição de NO e os procedimentos adotados para a realização destes testes.

4.1. Análise dos carvões e coques utilizados

Neste trabalho foram utilizados três tipos diferentes de carvões:

- carvão identificado com o número 1A é proveniente da camada geológica Bonito;
- carvão identificado com o número 2 A também é proveniente da camada geológica Bonito;
- carvão identificado com a sigla CBB FLT refere-se a camada Barro Branco tipo flotado.

As amostras de carvão que não tenham passado por nenhum outro tratamento adicional exceto pela secagem e/ou peneiramento, serão identificadas como amostras brutas, e aquelas que tenham passado pelo processo de pirólise serão identificadas como “coque”.

A flotação é uma operação unitária de beneficiamento que visa a diminuição da quantidade de cinzas no carvão mineral, tornando-o mais propício ao fornecimento de energia térmica entre outras utilidades.

4.1.1. Tratamento térmico

Os carvões brutos foram submetido a um tratamento térmico de pirólise em atmosfera inerte. Este tratamento é utilizado para a retirada da matéria volátil, a qual poderá vir a interferir na reação e, para tanto, a temperatura de pirólise será sempre superior a temperatura utilizada para a reação de decomposição de NO. A metodologia e o equipamento empregados neste processo serão apresentados posteriormente.

4.1.2. Caracterização das amostras

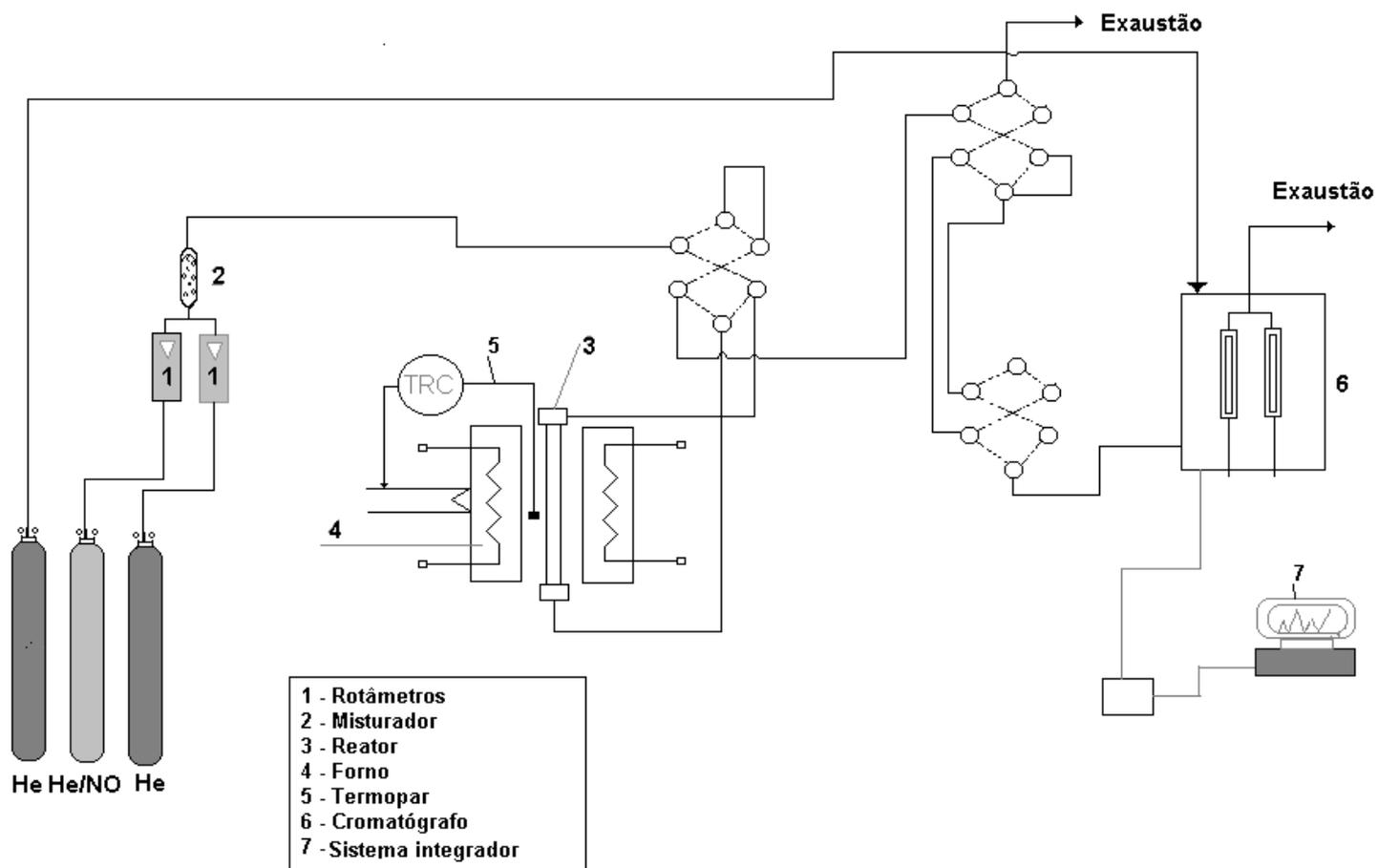
Para a caracterização das amostras foram realizados ensaios de análise elementar, análise imediata, e determinação da composição das cinzas

Os resultados das análises serão apresentados e discutidos juntamente com os resultados no capítulo subsequente.

4.2. Esquema experimental

No estudo da reação de decomposição do NO sobre as amostras de carvão, na faixa de temperatura de 250 °C a 400 °C e pressão atmosférica, foi utilizada a unidade experimental (Figura 2), localizado no Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores Químicos, do Departamento de Engenharia Química da UFSC.

Figura 2 – Esquema experimental



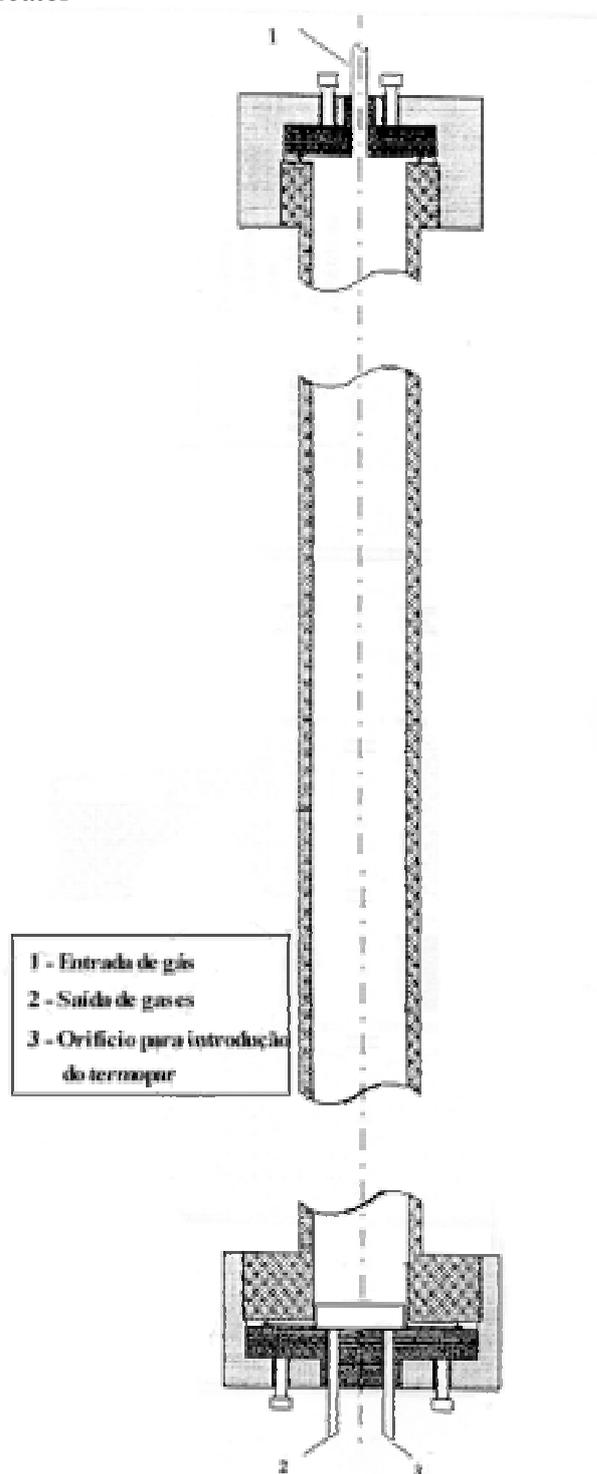
Este sistema consiste basicamente, de um reator de aço 316 L (3), aquecido por um forno elétrico (4), de dois cilindros de gases (He/NO 5%, He) e dois rotômetros (1) para a medida dos respectivos fluxos. Para o controle de temperatura e análise dos gases foram utilizados respectivamente um controlador de temperatura (5) e um cromatógrafo a gás de condutividade térmica (6), on-line, provido de um software integrador (7) (Figura 2).

Tanto para a realização da pirólise quanto para a reação de decomposição, empregou-se o mesmo reator.

4.2.1. O Reator

Um reator tubular de aço tipo 310 L (comprimento: 700 mm, diâmetro interno: 20mm) foi utilizado para estudar a reação de decomposição de NO, para o sustento da amostra no interior do reator foi empregada uma cesta, confeccionada a partir de um material inerte. Esta cesta era suspensa dentro do reator por um fio de Ni/Cr, também inerte (Figura 3).

Figura 3 – Esquema do reator



4.2.2. O Forno

O forno do reator, é constituído por um tubo de cerâmica refratária, no qual foi enrolada uma resistência elétrica na forma de espiral. Para a proteção desta resistência foi utilizado um revestimento de cimento cerâmico. O isolamento térmico do forno consistia de uma manta Kaowol 1400, construída de fibras cerâmicas, produzidas pela Babcock & Wilcox Fibras Cerâmicas Ltda, a partir de alumina e sílica. O isolamento térmico foi protegido por um cilindro de aço inox que também suportava o material refratário (Mendes, K. G. M.;1995).

4.2.3. Controle de temperatura

O controle de temperatura do forno foi feito por um sistema controlador/programador fabricado pela empresa Eurotherm.

Para a medida de temperatura do reator, utilizou-se um termopar tipo N (Nicrosil/Nisil) fabricado pela Termocoax, o qual se encontra instalado ao lado da parede do forno, como podemos observar melhor na figura 2. Qualquer gradiente de temperatura no leito era insignificante, pois o comprimento do leito era geralmente menor do que um centímetro e meio. O sistema foi previamente calibrado.

4.3. Procedimento da pirólise

Para cada pirólise realizada foram empregadas aproximadamente 40 g de cada amostra de carvão. Antes de iniciar o aquecimento, as amostras eram mantidas por aproximadamente 15 minutos sob um fluxo constante de He (15 Nml/s) para que todo o ar contido no interior do reator fosse retirado, evitando assim a oxidação da amostra.

Após isto, inicia-se o aquecimento controlado do reator a 10 °C por minuto, reduzindo o fluxo de He para aproximadamente 6 NmL/s. atingida a temperatura de

patamar (600 °C), mantém-se esta temperatura por um tempo de 30 minutos, para que o restante da matéria volátil seja então retirada e todas as modificações estruturais então concluídas.

Feito isto retira-se o reator do forno, resfriando-se sob um fluxo constante de He até a temperatura ambiente.

A temperatura final de pirólise foi superior às temperaturas utilizadas para a reação de decomposição de NO, para evitar-se durante a reação uma pós-devolatilização que conduziria a uma nova alteração estrutural dos coques.

4.4. O coque

Para obtenção dos coques foram utilizados como materiais precursores os carvões 1 A, 2 A e o carvão flotado barro branco (CBB FLT). Todos os experimentos foram realizados com amostras dentro de uma mesma faixa granulométrica (0,3 a 0,5 mm).

Os valores obtidos na caracterização são apresentados no capítulo 4, pois a localização destes naquele capítulo facilitará a discussão dos resultados obtidos neste trabalho.

4.5. Procedimento da reação

Para cada reação foram utilizadas aproximadamente 1,5 g de coque de cada amostra de carvão. As amostras eram suspensas dentro do reator por um fio de Ni/Cr e uma cesta de tela, ambos confeccionados a partir de material inerte à reação, para que estes não viessem a interferir nos resultados de cada ensaio. Antes de inserir o reator com a amostra no forno, este era aquecido até a temperatura de patamar em que era realizado o experimento, enquanto isto a amostra era mantida sob um fluxo de He, para que se retirasse todo o ar contido no interior do reator.

Atingida a temperatura do forno, inseriu-se o reator com a amostra dentro do forno, mantendo ainda o fluxo de He até a temperatura se estabilizar novamente, aproximadamente 5 min.. Após isto, iniciou-se a reação com a pressão parcial de NO desejada.

O cilindro de He/NO, fornecido pela White Martins (mistura padrão, certificado ISO 9001), continha uma pressão parcial de NO de 0,05 atm e para sua diluição era acrescentado novamente uma quantidade de He, procedendo desta forma a diluição da amostra.

As amostras em cada reação eram coletadas de dez em dez minutos, as quais eram analisadas através de cromatografia gasosa e cada amostra de coque era reagida por um tempo de 3 (três) horas.

4.6. Programa de medida

Para as medidas de decomposição de NO sobre o carvão, as amostras dos carvões brutos foram pirolisadas a 600 °C.

Como meio gaseificante foi utilizada uma mistura de He/NO 5%. Todas as medidas foram realizadas isotermicamente e à pressão total de 1 atmosfera.

Para a avaliação da influência temperatura sobre o grau de conversão foi fixada a pressão parcial do NO de 0,05 atm, variando-se as temperaturas entre 250 °C e 400 °C.

Para avaliar a influência das concentrações do meio gaseificante sobre a velocidade de reação, foram realizados experimentos variando-se a pressão do NO no gás de alimentação ao reator através da adição do He, para as diferentes temperaturas. Para este ensaio foi utilizado somente o coque do CBB FLT, pois estes experimentos tiveram como objetivo confirmar a ordem da reação.

4.7. Análise dos gases

Para a análise dos gases foi utilizado um cromatógrafo de condutividade térmica (CG 35), constituído por duas colunas (Porapaq-Q e Peneira Molecular 5 Å). A primeira com a função de separar os gases de CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ e C₂H₂, enquanto a segunda separa os gases CO, N₂, O₂ e CH₄.

O cromatógrafo foi operado nas seguintes condições:

Temperatura da coluna - 65 °C

Temperatura do detector - 94 °C

Temperatura do vaporizador – 55 °C

Gás de arraste – Hélio (fluxo de 30 mL/s)

Corrente elétrica do detector – 250 mA

1^a coluna – Peneira molecular 5Å

(3,17 mm de diâmetro e 1,8 m de comprimento)

2^a coluna – Porapaq-Q

(3,17 mm de diâmetro e 1,8 m de comprimento)

A integração dos picos foi realizada por um software integrador da Varian-Star, acoplado on-line a um computador. Após alguns experimentos foram utilizados gases padrões para calibração do cromatógrafo (White Martins, certificado ISO 9002), obtendo-se, assim confiabilidade nos cálculos das concentrações dos gases. Todo cuidado foi tomado em relação à saturação das colunas, procedendo-se para isto a limpeza destas em intervalos iguais de operação.

4.8. Erros

Os erros podem ocorrer de duas maneiras distintas, podendo classificá-los então em:

- aqueles consequentes das condições experimentais;
- outros, resultantes da própria análise.

Para a temperatura, durante as análises, não foi observada nenhuma oscilação em relação à temperatura programada no controlador. Mesmo não percebendo nenhuma oscilação na temperatura, tanto o controlador quanto o termopar foram aferidos para que se pudesse ter uma confiabilidade na leitura de temperatura do termopar, quanto da leitura do operador no visor do controlador.

Os fluxos volumétricos dos gases de entrada foram sempre aferidos e os rotômetros calibrados, sendo que os valores das composições das misturas alimentadas ao reator apresentam um desvio nas medidas de 0,5%.

As análises dos gases estão sujeitas à um erro, erro este avaliado através da aferição do cromatógrafo mediante utilização de misturas padrões. Para estas análises foram observados desvios de 5% nos seus valores.

As misturas gasosas utilizadas para este trabalho foram adquiridas junto a empresa White Martins S.A., com suas composições conhecidas e garantidas mediante certificado ISO 9002, fornecido pela própria empresa.

Capítulo 5
Resultados e discussão

5. Resultados e discussão

5.1. Propriedades físico-químicas dos carvões e dos coques

Uma das características do carvão está, na sua capacidade de transformação química e estrutural durante um processo de tratamento térmico. Em função disto, se faz necessária uma caracterização das amostras de carvão e coque para que possamos estudar melhor a influência de suas propriedades do coque sobre reação de decomposição de NO.

5.1.1. Análise das amostras

As análises imediata e elementar das amostras dos carvões precursores e dos coques estão listados abaixo:

Tabela 5 – Análises imediata e elementar das amostras

Análise imediata % peso (b.s.)	Carvão CBB FLT	Carvão 1 A	Carvão 2 A	Coque CBB FLT	Coque 1 A	Coque 2 A
Matéria volátil	29,50	18,62	17,64	21,37	6,30	3,53
Carbono fixo	52,50	26,16	21,57	57,96	25,89	27,66
Cinzas	18,00	55,22	60,79	20,67	67,81	68,81

Análise elementar % peso (b.s.)	Carvão CBB FLT	Carvão 1 A	Carvão 2 A	Coque CBB FLT	Coque 1 A	Coque 2 A
Nitrogênio	1,21	0,71	0,63	1,34	0,61	0,55
Carbono	64,12	37,05	29,35	66,10	27,84	26,91
Hidrogênio	4,19	2,68	2,37	3,39	1,17	0,8
Enxofre	3,40	2,71	2,93	3,04	2,06	2,65
Oxigênio*	9,08	1,63	3,93	5,46	0,51	0,28

* - estes valores são obtidos pela diferença dos elementos anteriores.

5.1.2. Matéria inorgânica

A composição elementar foi obtida em teores metálicos por meio de fluorescência de raio-X para as amostras de carvões estudadas. Os resultados seguem na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição química da matéria mineral

Compostos	Carvão CBB FLT	Carvão 1 A	Carvão 2 A
Si	2.70	8.47	9.49
Al	1.75	4.64	5.25
Fe	1.38	2.47	2.10
K	0.35	1.15	1.24
Ti	0.22	0.26	-
Ca	0.15	0.02	0.07

Como podemos observar, os carvões 1 A e 2 A apresentam um teor mais elevado de potássio em relação ao carvão CBB FLT, o que pode ser considerado um aspecto positivo para estes dois carvões, pelo efeito catalítico que este metal pode apresentar, assim como alguns outros.

5.2. Reação

Inicialmente foram realizados experimentos para definir as melhores condições experimentais para a determinação dos parâmetros cinéticos. O objetivo desta etapa foi a de manter um regime de reator diferencial, evitando-se assim, a interferência dos produtos da reação, CO, o qual também é formado à temperaturas mais elevadas.

A figura abaixo apresenta a composição dos gases de saída a diferentes temperaturas, para a reação do NO com o coque CBBFLT.

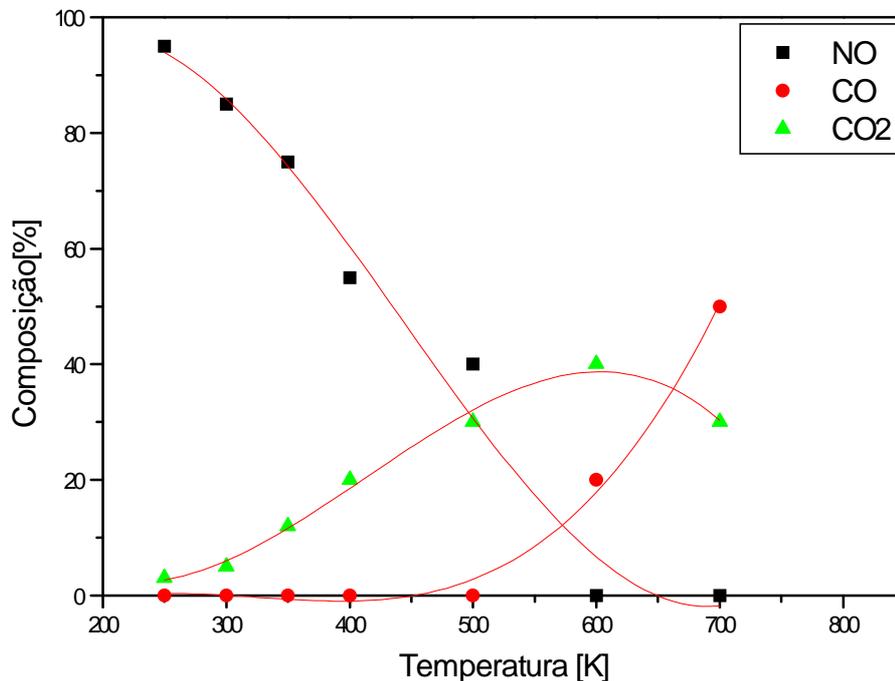


Figura 4 – Composição dos gases de saída do reator para diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm de NO, para o coque CBBFLT.

Como podemos observar na figura 4, a temperaturas abaixo de 600° C não ocorria mais a formação de CO, podendo então, as reações de decomposição de NO serem efetuadas abaixo desta temperatura, eliminando desta forma a interferência do CO nas reações.

O aumento da concentração de CO e a redução da concentração de CO₂, a partir de aproximadamente 600 °C, está relacionado à reação de Boudouard.

Para a temperatura de 600° C e uma massa de aproximadamente 1,5 g de coque e uma pressão parcial de 0,05 atm, a conversão de NO foi de 100%, conforme apresentado na figura abaixo:

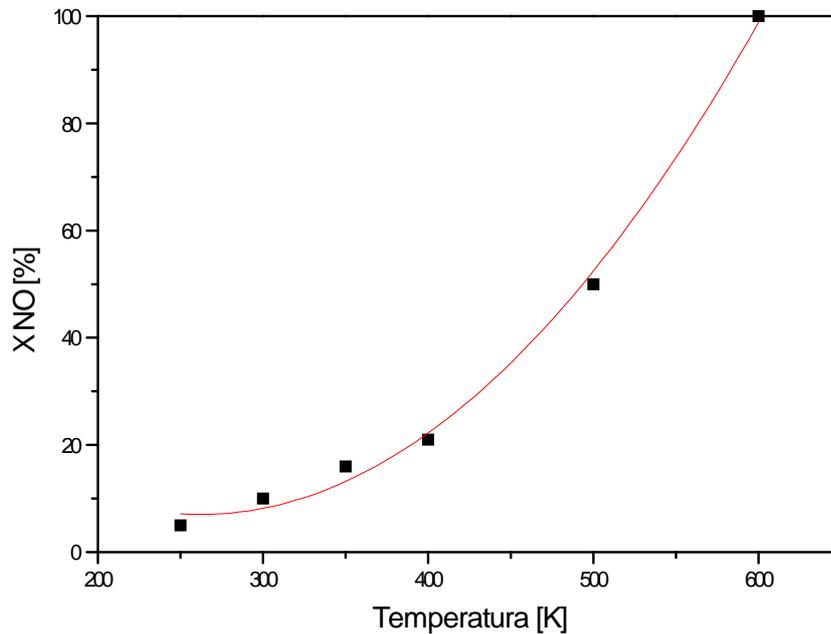


Figura 5 – Conversão de NO a diferentes temperaturas, para o coque CBBFLT.

Com o objetivo de se ter uma primeira informação sobre a reatividade do coque estudado, relacionou-se os resultados obtidos com o grau de conversão do NO, X_{NO} , dados pela equação:

$$X_{NO} = \frac{2C_{N_2}}{C_{NO_0}} \quad (3)$$

onde:

X_{NO} - Grau de conversão de NO

C_{N_2} - Concentração de N_2 na saída do reator

C_{NO} - Concentração de NO na alimentação do reator

Testes preliminares mostraram que após um tempo de reação igual a 50 minutos, não houve mais uma variação significativa na conversão do NO, e todos os dados cinéticos tomados para os cálculos destas constantes, foram retirados a partir deste tempo, pois nesta faixa a velocidade de reação se mantém constante e, portanto, não ocorrem mais variações estruturais apreciáveis no coque.

A conversão de NO em N₂ ficou em torno de 10%, mantendo-se assim um comportamento de reator diferencial. A velocidade de decomposição do NO foi calculada pela seguinte expressão.

$$r_{NO} = \frac{F_{NO_0} X_{NO}}{W} \quad (4)$$

onde:

- r_{NO} - Velocidade de redução do NO [mol.g⁻¹.min⁻¹]
- F_{NO_0} - Fluxo de NO na alimentação [mol.min⁻¹]
- X_{NO} - Grau de conversão de NO
- W - Massa do carbono na amostra [g]

5.2.1. Influência da Concentração de NO

Para melhor entendermos a influência da concentração de NO sobre a taxa de reação, foram realizados experimentos com o coque CBB FLT, a 623 K e pressões parciais de NO de 0,02 atm, 0,04 atm, 0,05 atm. A quantidade de carvão utilizada nos testes foi de aproximadamente 1,35 g. a vazão do gás passando pelo reator foi mantida constante e igual a 53 cm³ / min.

Para a confecção dos gráficos de conversão de NO versus tempo de reação, foi realizado um ajuste polinomial do tipo $X = a_0 + a_1t + a_2t^2 + \dots + a_mt^m$, onde para todas as curvas foi utilizado $m = 8$. Tal ajuste forneceu um coeficiente de correlação médio acima de 0,99 para os coeficientes polinomiais (a_0, a_1, \dots, a_n). O aplicativo utilizado, tanto para a confecção dos gráficos quanto seus respectivos ajustes, foi o Origin.

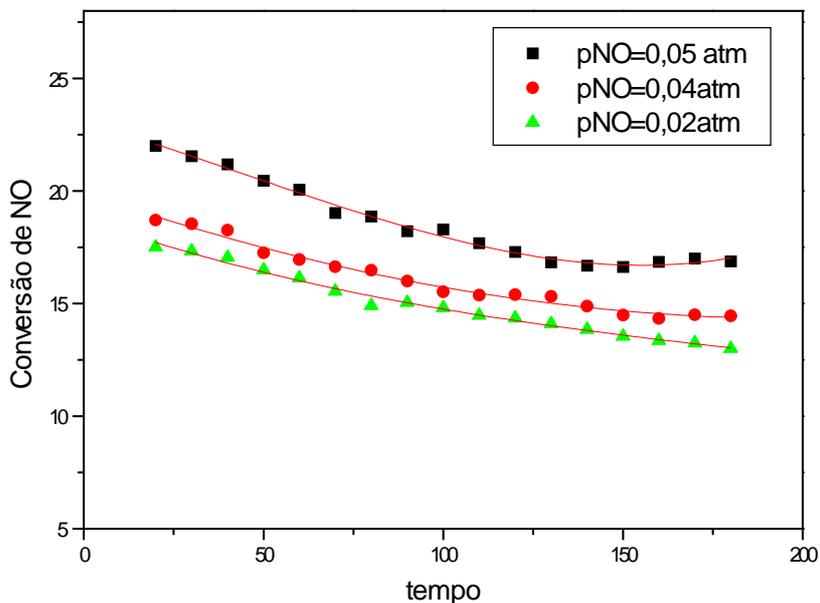


Figura 6 – Conversão de NO com o tempo de reação, a diferentes pressões parciais de NO, a temperatura de 623 K, para o coque CBBFLT.

Através da Figura 6 observa-se o aumento da velocidade de reação com um aumento da pressão parcial de NO para a reação de redução do NO sobre o coque.

As velocidades de reação para as diferentes pressões de NO, para a temperatura de 623 K, obtidos através da equação (4), estão tabelados abaixo:

Tabela 7 – Velocidades de reação para diferentes pressões parciais de NO a temperatura de 623 K, para o coque CBBFLT.

p_{NO} (atm)	r ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)
0,05	$1,930 \cdot 10^{-5}$
0,04	$1,372 \cdot 10^{-5}$
0,02	$0,630 \cdot 10^{-5}$

Para a determinação da ordem global da reação, n , utilizou-se a expressão:

$$r_{NO} = k \cdot p_{NO}^n \quad (5)$$

onde:

- r_{NO} - Velocidade de redução de NO [mol.g⁻¹.min⁻¹]
 k - Constante da velocidade [mol.g⁻¹.min⁻¹.atm⁻ⁿ]
 p_{NO} - Pressão parcial de NO [atm]
 n - Ordem da reação

Linearizando a expressão (5), teremos:

$$\log r_{NO} = \log k + n \log p_{NO} \quad (6)$$

As velocidades de reação em função das diferentes pressões parciais de NO, para a temperatura de 623 K, estão representadas na Figura 7.

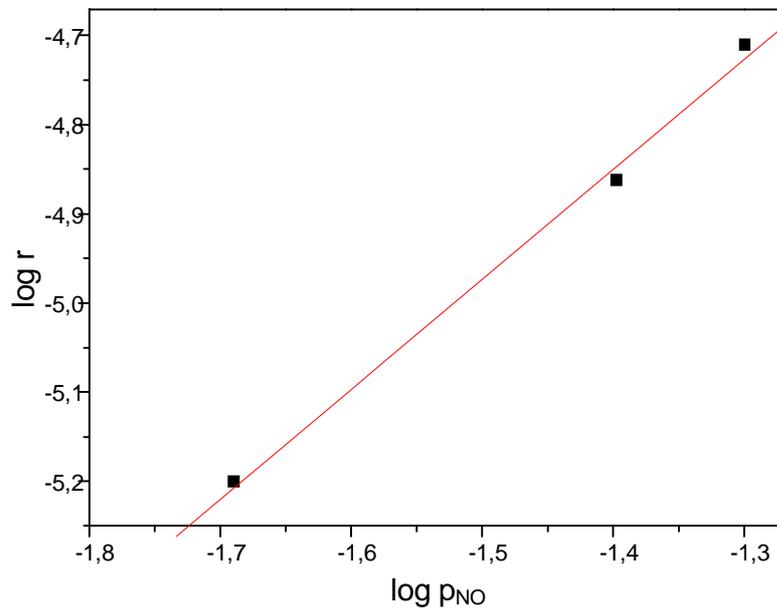


Figura 7 – Dependência da velocidade de reação com a pressão parcial de NO, para a temperatura de 623 K, para o coque CBBFLT.

Pela inclinação da reta, de $\log r_{\text{NO}}$ versus p_{NO} , obteve-se a ordem da reação, n , igual a 1, estando de acordo com o que foi previamente observado na literatura. A reta acima nos forneceu um coeficiente de correlação de 0,9979. Outros experimentos foram realizados na faixa de temperatura entre 523K e 573K, confirmando assim a ordem de reação em relação ao NO igual a 1. (Aarna, I.; Suuberg, M.; 1997; Jones, J. M.; et al.; 1999; Li, Y. H.; et al.; 1999)

5.2.2. Influência da Temperatura

Nesta etapa do trabalho, avaliou-se a influência da temperatura na reação de decomposição do NO. Foram empregadas para estes testes além do coque do carvão CBB FLT, os coque dos carvões 1 A e 2 A, sendo que a massa inicial das amostras nos experimentos foi mantida constante. A faixa de temperatura estudada foi de 523 K a 673 K, e a concentração de NO na alimentação foi de 5%. A taxa de fluxo de NO foi mantida constante e igual a $53 \text{ cm}^3/\text{min}$. Nesta etapa do trabalho, a conversão de NO em N_2 permaneceu abaixo de 20%, mantendo-se assim, um modelo de reator diferencial.

Através das Figuras 8, 9 e 10 podemos avaliar a dependência da conversão de NO com o tempo de reação para os coques estudados, nas temperaturas de 523 K a 673 K e concentrações de NO de 5,0% .

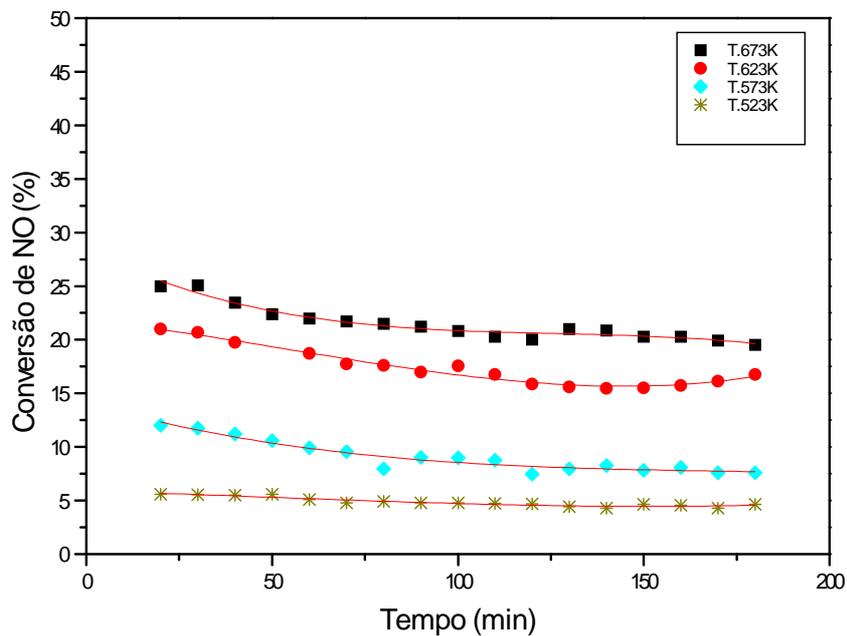


Figura 8 – Conversão de NO com o tempo de reação a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm, para o coque CBB FLT.

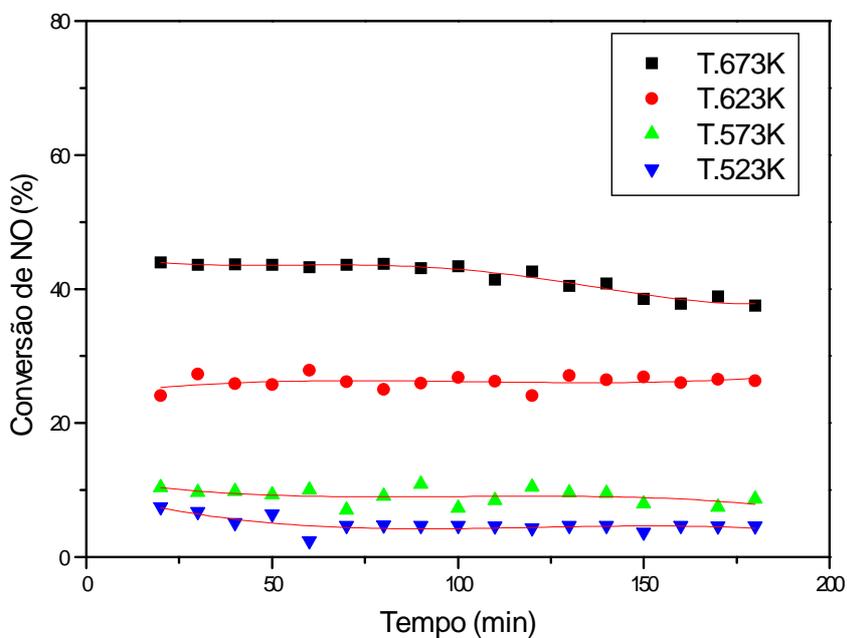


Figura 9 – Conversão de NO com o tempo de reação a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm, para o coque 1 A.

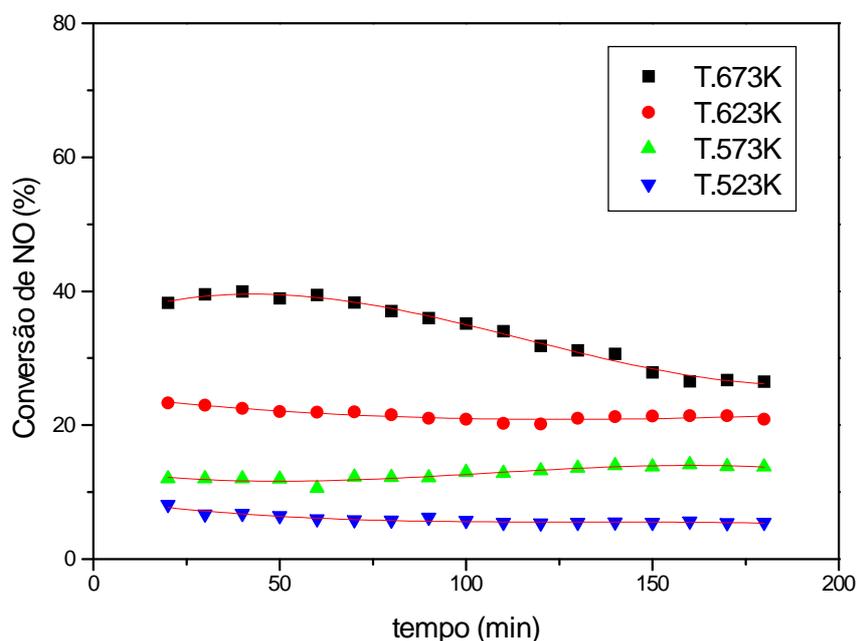


Figura 10 – Conversão de NO com o tempo de reação a diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm , para o coque 2 A.

As velocidades de reação para diferentes temperaturas e pressão parcial de NO de 0,05 atm, obtidos através da equação (4) são mostradas na tabela 8:

Tabela 8 – Velocidades de reação para diferentes temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm.

	Coque CBB FLT	Coque 1 A	Coque 2 A
Temperatura [K]	r_{NO} [mol.g ⁻¹ .min ⁻¹]	R_{NO} [mol.g ⁻¹ .min ⁻¹]	r_{NO} [mol.g ⁻¹ .min ⁻¹]
673	$3,293 \times 10^{-5}$	$11,57 \times 10^{-5}$	$9,860 \times 10^{-5}$
623	$1,930 \times 10^{-5}$	$7,183 \times 10^{-5}$	$5,830 \times 10^{-5}$
573	$0,971 \times 10^{-5}$	$2,412 \times 10^{-5}$	$3,920 \times 10^{-5}$
523	$0,572 \times 10^{-5}$	$1,302 \times 10^{-5}$	$1,697 \times 10^{-5}$

Através das Figuras 8, 9 e 10 pode-se perceber que as conversões de NO atingiram o estado estacionário após um tempo de 50 minutos. Pode-se observar ainda que a conversão de NO aumentou com a temperatura, em todos os casos, dentro da faixa de temperatura estudada.

A dependência da velocidade de reação com a temperatura foi descrita pela equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

onde:

k - Constante da velocidade [$\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{atm}^{-1}$]

k_0 - Fator de frequência [$\text{mol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{atm}^{-1}$]

E_a - Energia de ativação [KJ mol^{-1}]

R - Constante universal dos gases [$8,314 \text{ KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]

T - Temperatura [K]

As velocidades foram calculadas para um tempo de reação de 50 minutos, pois a partir deste tempo a conversão de NO se manteve constante para a faixa de temperatura estudada.

Os valores das constantes das velocidades de reação como função da temperatura para a reação de redução do NO, apresentadas na Figura 6, 7 e 8, as quais foram determinadas a partir da equação (5) considerando $n=1$. Pela inclinação das retas, obtidas da regressão linear de $\ln(k)$ versus $1/T$, tem-se a determinação dos valores da energia de ativação dos carvões em estudo.

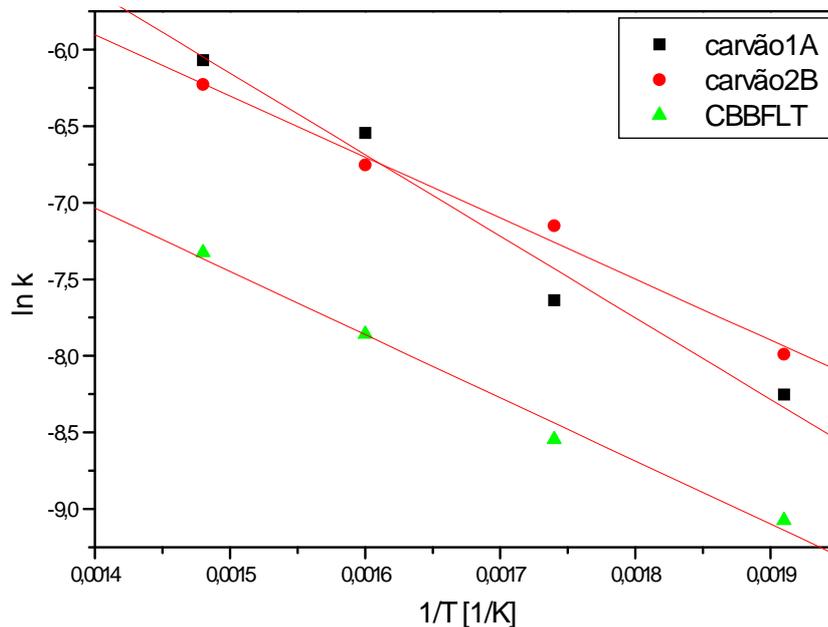


Figura 11 – Diagrama de Arrhenius para obtenção das energias de ativação aparentes e fatores de frequência.

Na Tabela 9 estão relacionadas as energias de ativação e os fatores de frequência para os carvões avaliados.

Tabela 9 – Energia de ativação aparente e fatores de frequência para os carvões estudados.

Carvão	E_a [kcal.mol ⁻¹]	k_0 [mol.g ⁻¹ .min ⁻¹]	Coefficiente de correlação
CBB FLT	8,20	0,2840	0,9951
1 A	10,58	6,265	0,9883
2 B	7,92	0,7240	0,9948

Na Tabela 10 estão relacionados alguns valores de energias de ativação para diferentes carvões e faixas de temperatura, valores estes encontrados na literatura. O objetivo desta tabela é fazer um comparativo entre os valores encontrados na literatura e os valores observados em nosso estudo.

Tabela 10 – Valores de energia de ativação para diferentes carvões a diferentes temperaturas.

Faixa de T (K)	Tipo de carvão	Ea (kcal/mol)	Referência
673 – 1173	Carvão de casca de coco	10,03	Aarna, I.; Suuberg, E. M.; 1997
723 – 1173	Phenol-formal resin char 1	8,36	Aarna, I.; Suuberg, E. M.; 1997
823 – 1073	Phenol-formal resin char 2	6,45	Aarna, I.; Suuberg, E. M.; 1997
723 – 1023	Wyodak coal char	9,07	Aarna, I.; Suuberg, E. M.; 1997
723 - 1173	Ashless carbon black	6,92	Yang, J.; et al.; 2000
523 - 673	CBB FLT	8,20	Este trabalho Koepsel, J.; 2001
523 - 673	1 A	10,58	Este trabalho Koepsel, J.; 2001
523 – 673	2 A	7,92	Este trabalho Koepsel, J.; 2001

Como podemos observar pela Tabela 9, o coque 1 A apresentou a maior energia de ativação para a reação de decomposição de NO ($10,58 \text{ kcal.mol}^{-1}$), seguido pelo CBB FLT ($8,20 \text{ kcal.mol}^{-1}$) e o 2 A ($7,92 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Estes valores não se encontram muito diferentes dos valores encontrados na literatura, como também podemos observar pela Tabela 10, o que, de acordo com alguns autores está relacionado com a temperatura de trabalho, uma vez que a reação de redução de NO apresenta uma mudança de mecanismo para uma temperatura em torno de 950 K, evidenciado por um aumento na energia de ativação (Aarna, I.; Suuberg, E. M.; 1997; Jones, J. M.; et al.; 1999).

A partir da equação de Arrhenius as velocidades específicas da reação foram recalculadas para os diferentes coques utilizados, conforme apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Constantes das velocidades de reação do NO para os coques nas temperaturas de 523 a 673 K.

Coque	Constantes das velocidades [mol.g ⁻¹ .min ⁻¹]			
	523 K	573 K	623 K	673 K
CBB FLT	1,063 x 10 ⁻⁴	2,11 x 10 ⁻⁴	3,77 x 10 ⁻⁴	6,17 x 10 ⁻⁴
1 A	2,374 x 10 ⁻⁴	5,77 x 10 ⁻⁴	12,16 x 10 ⁻⁴	22,95 x 10 ⁻⁴
2 A	3,550 x 10 ⁻⁴	6,89 x 10 ⁻⁴	12,05 x 10 ⁻⁴	19,40 x 10 ⁻⁴

Pelos valores das velocidades específicas da reação para a reação de decomposição de NO, apresentados na Tabela 11, observou-se que os coques 1A e 2A apresentam reatividades semelhantes, sendo a reatividade do coque 2A maior que a reatividade do coque 1A. Isto pode ser relacionado ao maior teor de potássio presente na matéria mineral (Hüttinger, 1988). O que pode ser explicado pela semelhança em suas propriedades físico-químicas. Entretanto, apesar de terem um teor de cinzas bem superior ao coque CBBFLT, possuem maior reatividade na faixa de temperatura estudada. Isto mostra a importância do conhecimento da estrutura física e química dos carvões, para melhor interpretação dos resultados.

O carvão 2A, pela baixa energia de ativação apresentada, e observando a tabela 10, entre as temperaturas de 573 K e 623 K, podemos perceber uma diminuição mais acentuada em sua velocidade de reação, o que pode sugerir uma mudança de mecanismo, onde, pelo fato dele apresentar um teor de cinzas elevado, a etapa controladora deixaria de ser a reação química e passaria a ser a etapa de difusão.

Estes resultados mostram que, considerando o alto teor de cinzas desses carvões e a baixa temperatura em a que foi possível realizar a redução, estes carvões apresentam potencial de utilização para a reação estudada.

Estes valores estão de acordo com a literatura, para reações com carvões, e semelhantes, por exemplo, aos da reação de decomposição direta do NO sobre zeólitas (Foletto, E. L., 1998).

Em muitas reações de oxidação do carvão, como a reação com O₂, CO₂, H₂O, a matéria mineral apresenta efeitos catalíticos, agindo como sítios de reação. Este fenômeno tem sido evidenciado pelo aumento da velocidade específica quando se compara a reatividade de carvões com quantidades crescentes de cinzas, resultando, então, em maior reatividade do carvão e em algumas vezes, pela diminuição da energia de ativação aparente.

5.2.3. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Para se avaliar melhor a influência da concentração dos componentes da mistura na obtenção da velocidade de reação para a redução do NO com o coque CBBFLT ajustou-se os dados experimentais ao modelo de Langmuir-Hinshelwood (Jones, J. M.; et al.; 1999), que assume a forma:

$$r = \frac{k_1 p_{NO}}{1 + K_2 p_{NO}} \quad (8)$$

Pela utilização deste modelo e efetuando a seguinte linearização, teremos :

$$\frac{1}{r} = \frac{K_2}{k_1} + \frac{1}{k_1} \frac{1}{p_{NO}} \quad (9)$$

podendo então, obter-se através do gráfico de $\frac{1}{r}$ versus $\frac{1}{p_{NO}}$ os parâmetros k_1 e K_2 e,

a partir destes valores recalculer os valores das velocidades, comparando os valores experimentais com os valores teóricos.

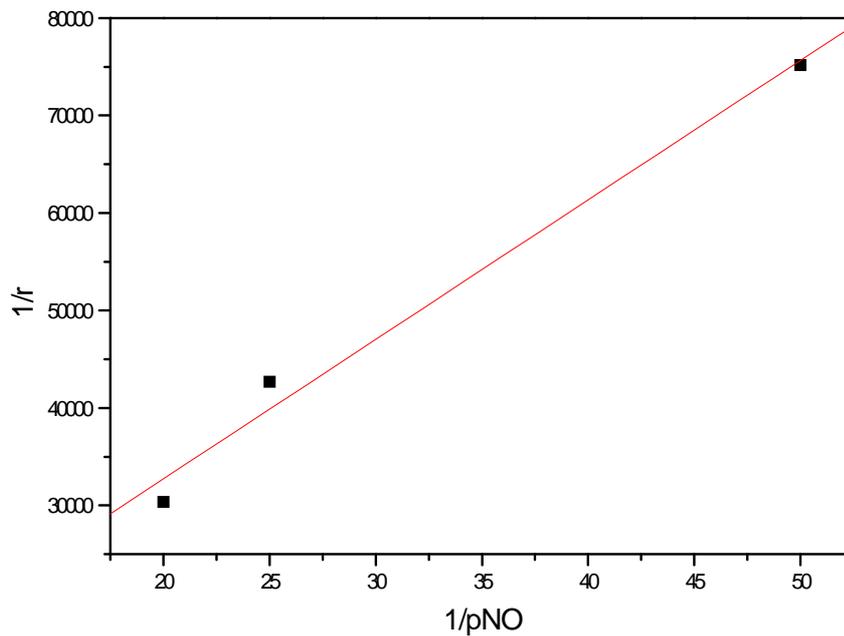


Figura 12 – Determinação das constantes k_1 e K_2 , para a temperatura de 673 K.

Neste caso obteve-se através do coeficiente linear e do coeficiente angular os valores das constantes de $k_1 = 6,9867 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ e $K_2 = 2,86 \text{ atm}^{-1}$, com um coeficiente de correlação de 0,9959. Uma das formas de se avaliar a confiabilidade dos valores acima, obtidos da equação de Langmuir-Hinshelwood (6), está na comparação entre os valores da velocidade de reação medida e da velocidade de reação obtidas através do modelo (Figura 11).

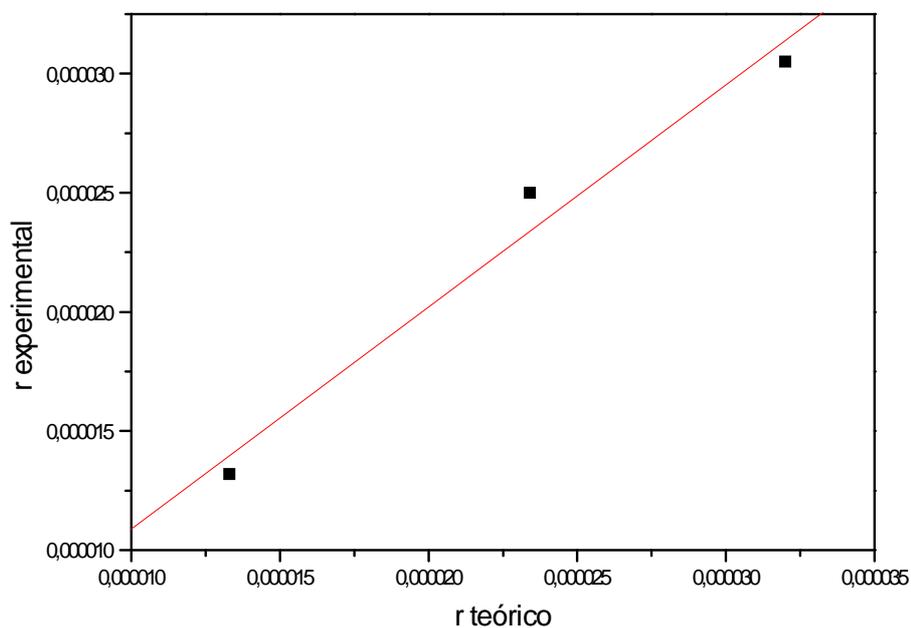


Figura 13 – Valores da taxa de reação obtidos experimentalmente e pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood a 673 K.

A comparação entre os valores obtidos experimentalmente e aqueles obtidos pelo modelo cinético proposto com um coeficiente de correlação de 0,9880, mostram que, mesmo a baixas pressões, a velocidade da reação pode ser bem descrito pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Capítulo 6

Conclusão

6. Conclusão

Como uma primeira etapa deste trabalho foi avaliada a composição dos gases de exaustão do reator para determinadas temperaturas e pressão parcial de 0,05 atm. Para temperaturas acima de 950 K observou-se a presença de CO nos gases de exaustão. Logo, para minimizar a formação deste, pois, além de não ser de interesse o CO poderia mascarar os resultados obtidos, e optou-se assim em trabalhar a temperaturas mais baixas.

Um outro fator importante, foi o de manter um regime de reator diferencial, e para tanto, optou-se em trabalhar em uma faixa de temperatura mais baixa, pois a 873 K ainda obteve-se uma conversão de NO de 100%.

A cinética da reação de redução do NO com coque foi estudada para uma faixa de temperatura de 523 K a 673 K e pressões parciais de NO de 0,02 atm, 0,04 atm e 0,05 atm, obtendo-se uma ordem global de reação, relativa ao NO, igual a 1,0

As energias de ativação aparentes para os coques estudados foram de 8,20 kcal.mol⁻¹ para o carvão CBB FLT, 10,58 kcal.mol⁻¹ para o carvão 1 A, e 7,92 kcal.mol⁻¹ para o carvão 2A, semelhantes, por exemplo, aos da reação de decomposição direta do NO sobre zeólitas. Estes valores também estão de acordo com valores observados na literatura, e o baixo valor da energia de ativação aparente pode ser atribuído ao efeito catalítico de metais, como o potássio, contidos na matéria mineral, uma vez que os carvões 1 A e 2 A apresentam 54% e 60% de cinzas respectivamente, e o carvão CBBFLT 18%.

Os coques 1A e 2A apresentam reatividades semelhantes. Isto pode ser explicado pela semelhança em suas propriedades físico-químicas. Entretanto, apesar de terem um teor de cinzas bem superior ao coque CBBFLT, possuem maior reatividade na faixa de temperatura estudada.

Estes resultados mostram que considerando o alto teor de cinzas desses carvões e a baixa faixa de temperatura em que foi possível realizar a redução, estes carvões apresentam potencial de utilização para a reação estudada..

Os dados experimentais também se ajustaram bem ao modelo de Langmuir-Hinshelwood , mesmo considerando para as baixas pressões de NO.

7. Referências Bibliográfica

AARNA, I.; SUUBERG, M.; A review of the kinetic of the nitric oxide – carbon reaction; Fuel, 76 (1997) 475.

AHMED, S. N.; BALDWIN, R.; DERBYSHIRE, F.; MCENANEY, B.; STENCEL, J.; Catalytic reduction of nitric oxide over activated carbons; Fuel, 72 (1993) 287 – 292.

ALMUSAITEER, K.; KRISHNAMURTHY, R.; CHUANG, S. S. C.; In situ infrared study of catalytic decomposition of NO on carbon supported Rh and Pd catalysts; Catalysis Today, 55 (2000) 291 – 299.

ANDANEZ, J.; DE DIEGO, L. F.; Reactivity of lignite chars with CO₂, influence of the mineral matter; International Chemical Engineering, 33 (1993) 656 – 662.

FOLETO, E. L.; Estudo da Decomposição Direta do Monóxido de Nitrogênio sobre Zeólitas ZSM – 5 Modificadas; Dissertação, UFSC; (1998).

GARCIA-GARCIA, A.; ILLAN-GÓMEZ, M. J.; LINARES-SOLANO, A.; Potassium – containing briquetted coal for the reduction of NO; Fuel 76 (1997) 499 – 505.

GARCIA-GARCIA, A.; ILLAN-GÓMEZ, M. J.; LINARES-SOLANO, A.; SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C.; Termal treatment effect on NO reduction by potassium – containing coal briquettes and coal-chars; Fuel Processing Technology, 61 (1999) 189 – 197.

HÜTTINGER, K. J.; Mechanismen undmKinetik der Vergasung von Kohlenstoff und Kohlen; Chemiker-Zeitung (1988) 112 – 149.

ILLAN-GÓMEZ, M. J.; RAYMUNDO-PIÑERO, E.; GARCIA-GARCIA, A.; LINARES-SOLANO, A.; SALINAS-MARTINEZ DE LECEA, C.; Catalytic NO_x reduction by carbon supporting metal; Applied Catalysis B: Environmental, 20 (1999) 267 – 275.

ILLAN-GÓMEZ, M. J.; BRANDÁN, S.; LINARES-SOLANO, A.; SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C.; NO_x reduction by carbon supporting potassium bimetallic catalysts; Applied Catalysis B: Environmental, 25 (2000) 11 – 18.

JONES, J. M.; PATTERSON, P. M.; POURKASHANIAN, M.; WILLIAMS, A. Approaches to modeling heterogeneous char NO formation/destruction during pulverized coal combustion; Carbon, 37 (1999) 1545 – 1552.

LEE, J. K.; SUH, D. J.; PARK, S.; PRK, D.; Effects of pirolysis conditions on the reactivity of char for the reduction of nitric oxide with ammonia; Fuel, 72 (1993) 935 – 939.

LI, Y. H.; RADOVIC, L. R. ; LU, G. Q.; RUDOLPH, V. ; A new kinetic model of the NO – carbon reaction; Chemical Engineering Science, 54 (1999) 4125 – 4136.

MENDES, K. G. M.; Estudos da reatividade de coques de carvões catarinenses através da gaseificação com CO₂; Dissertação, UFSC; (1995).

MOCHIDA, I.; KORAI, Y.;SHIRAHAMA, M.; KAWANO, S.; HADA, T.; SEO,Y.; YOSHIKAWA, M.; YASUTAKE, A.; Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers; Carbon, 38 (2000) 227 – 239.

MUÑIZ, J.; MARBÁN, G.; FUERTES, A. B.; Low temperature selective catalytic reduction of NO over modifies activated carbon fibres; Applied Catalysis B: Environmental, 27 (2000) 27 – 36.

PARRA, J. B.; PIS, J. J.; DE SOUZA, J. C.; PAJARES, J. A.; BANSAL, R. C.;
Effect of coal pre oxidation on the development of micro porosity in activated
carbons; Carbon, 34 (1996) 783 – 787.

PÂRVULESCU, V. I.; GRANGE, P.; DELMON, B.; Catalytic removal of NO;
Catalysis Today, 46 (1998) 233 – 316.

RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; OOMS, A. C.; PELS, J. R.; KAPTEIJN, F.;
MOULIJN, J. A.; NO and N₂O decomposition over coal char at fluidized-bed
combustion conditions; Combustion and Flame, 99 (1994) 499 – 507.

SILVA, E. V.; MARIANI, R. L. C.; MADDOCK, J. E. L.; Chove chuva...ácida;
Ciência Hoje, volume 15, nº 51 (1993) 20 – 26.

SONG, Y. H.; POHL, J. H.; BEER, J. M.; SAROFIN, A. F.; Nitric oxide
formation during pulverized coal combustion; Combustion Science and
technology, 28 (1992) 31 – 39.

Word Coal Institute Publications, 2 (1999) 1 - 29

YAMASHITA, T.; NO_x decomposition over different manganese oxides;
Dissertation, Pennsylvania State University (1996).

YANG, J.; MESTL, G.; HEREIN, D.; SCHLÖGL, R.; FIND, J.; Reaction of NO
with carbonaceous materials, 1 Reaction and adsorption of NO on ashless carbon
black; Carbon, 38 (2000) 715 – 727.

YANG, J.; MESTL, G.; HEREIN, D.; SCHLÖGL, R.; FIND, J.; Reaction of NO
with carbonaceous materials, 2 Effect of oxygen on the reaction of NO with
ashless carbon black; Carbon, 38 (2000) 729 – 740.

ZENTNER, U.; Reduktion von stickstoffmonoxid durch katalytisch aktivierte braunkohlen kokse; Dissertation, RWTH Aachen (1977).

ZHU, Z. H.; RADOVIC, L. R.; LU, G. Q.; Effects of acid treatments of carbon on N₂O and NO reduction by carbon-supported copper catalysts; Carbon, 38 (2000) 451 – 464.

ZHU, Z.; LIU, Z. LIU, S.; NIU, H.; Adsorption and reduction of NO over activated coke at low temperature; Fuel, 79 (2000) 651 – 658

<http://www.conama.gov.br>, acessado em 23 / 05 / 2001