

Manuel Arlindo Amador de Matos

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

universidade de aveiro



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

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



## ÍNDICE

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	5
1.6 - As emissões de óxidos de azoto na combustão de carvão em leito fluidizado	7
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	11
1.9 - A destruição dos óxidos de azoto na combustão de carvão em leito fluidizado	13
1.9.1 - Alguns aspectos fenomenológicos	14
1.9.2 - Decomposição térmica homogénea e catalítica do $N_2O$	15
1.9.3 - Redução heterogénea do $N_2O$ pelo coque	17
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	19
1.10 - Modelização de reacções heterogéneas	21
1.10.1 - Estequiometria e Termodinâmica	22
1.10.2 - Cinética e mecanismos	23
1.10.3 - Transferência de massa	24
1.10.4 - Outras dificuldades da modelização de reacções de combustão de carvão em leito fluidizado	24
1.11 - Experiência anterior	25
1.12 - Objectivos específicos deste trabalho	25
Referências do Capítulo 1	26
Anexo A1.1 - Problemas ambientais dos óxidos de azoto	30
A1.1 - Óxido nítrico (NO)	30
A1.2 - Dióxido de azoto ( $NO_2$ )	31
A1.3 - Óxido nitroso	31
Referências do Anexo.1.1	32
 CAPÍTULO 2 - Equipamento e acessórios	 33
2.1 - O desenvolvimento do equipamento	33
2.2 - Sistema reaccional	35
2.2.1 - Reactor laboratorial de leito fluidizado (RLFZ)	35
2.2.2 - Reactor laboratorial de leito fixo (RLFX)	38
2.2.3 - Reactor piloto de leito fluidizado (RPFZ)	38
2.2.4 - Unidade de alimentação de gás	45
2.2.5 - Unidade de alimentação de carvão	50
2.2.6 - Unidade de exaustão e despoeiramento	51
2.2.7 - Unidade de aquecimento	52

2.2.8 - Unidade de arrefecimento . . . . .	56
2.2.9 - Instalação de termopares . . . . .	57
2.2.10 - Articulação das várias unidades do sistema reaccional . . . . .	58
2.3 - Sistema de amostragem e análise gasosa . . . . .	60
2.3.1 - Análise de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) . . . . .	62
2.3.2 - Análise de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) . . . . .	62
2.3.3 - Análise de óxido nítrico ( $\text{N}_2\text{O}$ ) . . . . .	62
2.3.4 - Análise de oxigénio ( $\text{O}_2$ ) . . . . .	63
2.3.5 - Análise de óxido nítrico+dióxido de azoto ( $\text{NO}/\text{NO}_x$ ) . . . . .	63
2.3.6 - Medidor digital de pressão . . . . .	63
2.3.7 - Unidade de Controlo e Distribuição 1 (UCD1) . . . . .	64
2.3.8 - Unidade de Controlo e Distribuição 2 (UCD2) . . . . .	66
2.3.9 - Unidade de Comando de Distribuição 3 (UCD3) . . . . .	68
2.4 - Sistema de aquisição de dados e controlo automático . . . . .	70
2.4.1 - Microcomputador . . . . .	73
2.4.2 - Unidade de Comando Electrónico 1 (UCE1) . . . . .	73
2.4.3 - Unidade de Comando Electrónico 2 (UCE2) . . . . .	73
2.4.4 - Programação das operações de amostragem e controlo automáticos . . . . .	76
2.5 - Equipamento de condicionamento de gases e preparação de carvão . . . . .	77
2.5.1 - Carvão . . . . .	77
2.5.2 - Leitos (origem e modo de preparação) . . . . .	78
2.5.3 - Gases . . . . .	79
2.6 - Sistema de exaustão e segurança . . . . .	79
Referências do Capítulo 2 . . . . .	80
Anexo A2.1 - Dimensionamento de um parafuso de Arquimedes . . . . .	81
Anexo A2.2 - Placas de circuito impresso . . . . .	82
A2.2.1 - Introdução . . . . .	82
A2.2.2 - Placa DT2805 . . . . .	82
A2.2.3 - Placa DT707T . . . . .	83
A2.2.4 - Placa de multiplexagem PCLD889 . . . . .	83
A2.2.5 - Placa de controlo de ganho (FOAM392) . . . . .	84
A2.2.6 - Placa de relés (PCLD786) . . . . .	85
A2.2.7 - Placa de desmultiplexagem (FOAM292) . . . . .	85
A2.2.8 - Fonte de alimentação (FOAM192) . . . . .	86
A2.2.9 - Placa de filtragem analógica e inversão de sinal (FOAM593) . . . . .	87
A2.2.10 - Placa de contactos programáveis e alarmes (FOAM493) . . . . .	88
A2.2.11 - Filtro digital (FOAM994) . . . . .	90
Referências do Anexo A2.2 . . . . .	90
 CAPÍTULO 3 - Caracterização dos materiais reagentes e produtos . . . . .	 93
3.1 - Introdução . . . . .	93
3.1.1 - Equilíbrio químico . . . . .	94
3.1.2 - Cinética química . . . . .	94
3.1.3 - Transferência de massa e calor . . . . .	94
3.2 - Carvão . . . . .	95
3.2.1 - Composição imediata e elementar . . . . .	96
3.2.2 - Propriedades termodinâmicas e de transporte . . . . .	97
3.2.3 - Composição granulométrica . . . . .	97
3.2.4 - Porosidade, densidade aparente e densidade verdadeira . . . . .	98
3.2.5 - Área superficial (área BET) . . . . .	99
3.2.6 - Distribuição de dimensões dos poros (porosimetria de Hg) . . . . .	100
3.2.7 - Morfologia interna e externa (análise SEM) e composição superficial (análises EDS e XPS) . . . . .	101
3.2.8 - Difracção de Raios-X . . . . .	113

3.3 - Leito (composição e caracterização)	114
3.3.1 - Leito do reactor RLFZ	115
3.3.2 - Leito do reactor RLFX	116
3.3.3 - Leito do reactor RPFZ	117
3.4 - Gases	117
3.4.1 - Introdução	117
3.4.2 - Propriedades termodinâmicas	118
3.4.3 - Propriedades de transporte de gases puros	119
3.4.4 - Propriedades críticas de algumas substâncias	122
3.4.5 - Propriedades de misturas gasosas	122
Nomenclatura	125
Referências do Capítulo 3	125
Anexo A3.1 - Diâmetros médios de partículas	127
A3.1.1 - Diâmetro equivalente para uma partícula	127
A3.1.2 - Funções de distribuição granulométrica	127
A3.1.3 - Diâmetro médio de um conjunto de classes granulométricas	129
A3.1.4 - Dimensão característica das partículas de coque	130
Referências do Anexo A3.1	130
Anexo A3.2 - Porosidade, densidade verdadeira e aparente de partículas de coque	131
A3.2.1 - Objectivo	131
A3.2.2 - Definições	131
A3.2.3 - Material e reagentes	131
A3.2.4 - Procedimento para determinar a densidade verdadeira $\rho_s$	131
A3.2.5 - Procedimento para determinar a densidade aparente $\rho_p$	132
A3.2.6 - Cálculos	132
A3.2.7 - Densidade da água	133
Referências do Anexo A3.2	133
 CAPÍTULO 4 - Preparação, calibração e operação do equipamento	 134
4.1 - Preparação e articulação dos vários sistemas	134
4.2 - Programação e configuração	135
4.3 - Verificações preliminares	135
4.4 - Calibração e cálculo dos caudais de gás	136
4.4.1 - Calibração dos rotâmetros da UCC1	136
4.4.2 - Calibração dos rotâmetros da UCC2	137
4.4.3 - Utilização da equação de calibração um rotâmetro	138
4.5 - Calibração e medida da temperatura	138
4.5.1 - Cálculo da temperatura de medida	139
4.5.2 - Calibração de termopares	140
4.6 - Calibração e medida da pressão	140
4.7 - Calibração do alimentador de carvão	141
4.9 - Preparação dos reactores	143
4.9.1 - Procedimentos específicos do reactor RLFZ	147
4.9.2 - Procedimentos específicos do reactor RLFX	147
4.9.3 - Procedimentos específicos do reactor RPFZ	148
4.10 - Operação	148
4.11 - Operações de arrefecimento e manutenção dos reactores	149
Referências do Capítulo 4	150
Anexo A4.1 - Protocolos de calibração de rotâmetros	151
A4.1.1 - Objectivo	151
A4.1.2 - Procedimento para a calibração de rotâmetros com contador de gás húmido	151
A4.1.2.1 - Definições	151
A4.1.2.2 - Material e reagentes	151
A4.1.2.3 - Procedimento para calibrar o rotâmetro	152

A4.1.3 - Procedimento para a calibração de rotâmetros pelo método da diluição	152
A4.1.3.1 - Definições	152
A4.1.3.2 - Material e reagentes	153
A4.1.3.3 - Procedimento para calibrar o rotâmetro	153
A4.1.4 - Procedimento para a calibração de rotâmetros pelo método do orifício calibrado	154
A4.1.4.1 - Definições	155
A4.1.4.2 - Material e reagentes	155
A4.1.4.3 - Procedimento para calibrar o rotâmetro	155
Referências do Anexo A4.1	157
 CAPÍTULO 5 - Modelos de reactores heterogéneos de leito fluidizado	158
5.1 - Introdução	158
5.2 - Modelo geral de reactores heterogéneos isotérmicos	159
5.2.1 - A transferência de massa entre fases	160
5.2.2 - A dispersão axial	160
5.2.3 - Condições fronteira	160
5.3 - Termos fonte/poço	161
5.3.1 - Reacção química homogénea	162
5.3.2 - Reacção química heterogénea numa partícula porosa	162
5.3.3 - Transporte através da camada de cinzas	166
5.3.4 - Transporte através da camada limite das partículas	167
5.3.5 - Reacção química heterogénea na periferia do núcleo não convertido de uma partícula	168
5.3.6 - Determinação da cinética de reacção heterogénea	168
5.3.7 - Algumas considerações adicionais	169
5.4 - Modelo de reactores de leito fluidizado	170
5.5 - Modelos de mistura de leitos fluidizados borbulhantes	170
5.6 - Parâmetros característicos de um leito fluidizado borbulhante de duas fases	171
5.6.1 - Natureza e características das partículas do leito (enchimento)	171
5.6.2 - Características das bolhas	174
5.6.3 - Distribuição de vazios e caudal pelas várias fases	174
5.6.4 - Coeficientes de transferência de massa entre as bolhas e a emulsão	176
5.7 - Modelos analíticos integrais de leitos fluidizados	176
5.7.1 - Modelo de Davidson & Harrison CSTR-PFR	177
5.7.2 - Modelo de Davidson & Harrison PFR-PFR	178
5.7.3 - Modelo analítico e integral de Grace(1986a)	179
5.8 - Modelo analítico e integral com reacção heterogénea	179
5.8.1 - Modelo de reacção química e de transferência de massa para as partículas	181
5.8.2 - Modelo CSTR-PFR	181
5.8.3 - As constantes cinéticas	182
5.8.4 - Análise dos resultados dos vários modelos	183
5.8.6 - Resultados cinéticos	183
5.9 - Considerações gerais sobre a modelização de leitos fluidizados	185
Nomenclatura do Capítulo 5	186
Referências do Capítulo 5	189
 CAPÍTULO 6 - Técnicas estímulo-resposta e modelos de escoamento em leito fluidizado	190
6.1 - Introdução	190
6.2 - Funções de transferência	191
6.2.1 - Convolução	191
6.2.2 - Desconvolução	193
6.2.3 - Filtragem	195
6.3 - Densidade de tempos de residência em reactores	195



6.4 - Técnicas estímulo-resposta	197
6.4.1 - Estímulo impulso e curva de resposta $E(t)$	197
6.4.2 - Estímulo degrau e curva de resposta $F(t)$	198
6.4.3 - Características estatísticas das curvas de resposta	199
6.5 - Modelos teóricos da função densidade de tempos de residência $E(t)$	200
6.5.1 - Modelo de mistura ideal de um reactor pistão	200
6.5.2 - Modelo de mistura ideal de um reactor completamente misturado	201
6.5.3 - Outros modelos de escoamento em reactores	202
6.5.4 - Modelo de distribuição gama	203
6.5.5 - Modelo hidrodinâmico do leito fluidizado	203
6.6 - Procedimento experimental	206
6.6.1 - Equipamento utilizado e ensaiado	207
6.6.2 - Aquisição e processamento de séries temporais	208
6.6.3 - Condições operacionais	209
6.7 - Resultados experimentais	210
6.7.1 - Processamento numérico dos dados experimentais	210
6.7.2 - Análise dos resultados experimentais	212
6.8 - Previsões dos modelos teóricos	213
6.8.1 - Curvas $E(t)$ dos modelos teóricos	213
6.8.2 - Análise de sensibilidade	214
6.8.3 - Outros modelos	216
6.9 - Influência dos parâmetros dos modelos no cálculo da velocidade de reacção química	216
6.9.1 - Os modelos e a fracção do volume do reactor ocupado pelas bolhas	217
6.9.2 - Influência dos modelos na constante de velocidade de reacção química	218
6.10 - Conclusão	218
Nomenclatura do Capítulo 6 (ver também Nomenclatura do Capítulo 5)	219
Referências do Capítulo 6 (ver também Referências do Capítulo 5)	220
CAPÍTULO 7 - Equilíbrio químico nas reacções de combustão em fase homogénea e heterogénea	
7.1 - A formulação do equilíbrio químico	222
7.2 - Formulação não estequiométrica	223
7.2.1 - Análise teórica	223
7.2.2 - Método de resolução numérica	224
7.2.3 - Factor de relaxação	225
7.2.4 - Critério de convergência	225
7.2.5 - Solução inicial	225
7.2.6 - A energia livre de uma espécie química	225
7.2.7 - O jacobiano e o hessiano	227
7.2.8 - Códigos computacionais	227
7.3 - Métodos auxiliares e complementares	227
7.4 - Resultados	228
7.4.1 - Equilíbrio químico homogéneo	228
7.4.2 - Equilíbrio químico heterogéneo	228
7.5 - Distribuição de produtos azotados durante a gasificação do carvão	229
Nomenclatura do Capítulo 7	232
Referências do Capítulo 7	233
Anexo 7.1 - Jacobiano e hessiano	234
CAPÍTULO 8 - Resultados experimentais e sua análise	
8.1 - Mecanismos de reacção e equações cinéticas	235
8.2 - Reacção química heterogénea em superfícies sólidas	238
8.4 - Reactores e a determinação das características cinéticas	239

8.4.1 - Reactor homogéneo	240
8.4.2 -Reactor heterogéneo de leito fluidizado	241
8.5 - Reacções homogéneas	242
8.5.1 - Reacções de decomposição homogénea do $N_2O$	242
8.5.2 - Reacção homogénea do $NO+CO$	245
8.5.3 - Reacção homogénea do $N_2O$ com o $CO$	246
8.5.4 - Reacção homogénea do $O_2$ com o $CO$	248
8.6 - Reacções catalíticas sobre quartzo	252
8.6.1 - Reacção catalítica de decomposição do $N_2O$ sobre quartzo	252
8.6.2 - Reacção catalítica do $N_2O+CO$ sobre quartzo	255
8.6.3 - Reacção catalítica do $NO$ com o $CO$ sobre quartzo	257
8.6.4 - Reacção catalítica do $O_2$ com o $CO$ sobre quartzo	258
8.7 - Reacção heterogénea do $NO$ com o coque	259
8.7.1 - Modelo de reacção heterogénea do $NO$ com o coque	259
8.7.2 - Reacção heterogénea do $NO$ e coque de antracite (P0)	261
8.7.3 - Reacção heterogénea do $NO$ e coque de carvão vegetal (M2)	263
8.7.4 - Reacção heterogénea do $NO$ e coque de carvão activado (A1)	265
8.7.5 - Reacção heterogénea do $NO$ e grafite (G5)	267
8.7.6 - Conclusões gerais da reacção heterogénea do $NO$ com partículas de coque	269
8.8 - Reacção heterogénea do $O_2$ com o coque	271
8.8.1 - Modelo de reacção heterogénea do $O_2$ com o coque	271
8.8.2 - Reacção heterogénea do $O_2$ com o coque de antracite (P0)	273
8.8.3 - Reacção heterogénea do $O_2$ com o coque de carvão activado (A1)	275
8.8.4 - Reacção heterogénea do $O_2$ com a grafite (G5)	276
8.8.5 - Conclusões sobre a reacção do $O_2$ com o coque	277
8.9 - Reacção heterogénea do $N_2O$ com o coque	277
8.10 - Conclusões	280
Nomenclatura do Capítulo 8 (ver também Nomenclatura do Capítulo 5)	281
Referências do Capítulo 8 (ver também Referências do Capítulo 5)	282
Anexo A8.1 - Mecanismos detalhados vs mecanismos globais para reacções químicas	283
A8.1.1 - Reacções homogéneas	283
A8.1.2 - Mecanismos de reacções heterogéneas	283
Referências do Anexo A8.1	285
 CAPÍTULO 9 - Conclusões	 286
9.1 - Do equipamento	286
9.2 - Dos modelos de leito fluidizado	286
9.3 - Da cinética das reacções	287
9.4 - Das restrições e limitações	288
 CAPÍTULO 10 - Sugestões e recomendações	 290
10.1 - Esforço de análise	290
10.2 - A humidade em coques	290
10.3 - Modelização de escoamentos em leito fluidizado	291
10.4 - Modelos de leitos fluidizados	291
10.5 - Análise XPS	291
10.6 - Variável de processo	291
10.7 - O papel do $CO$ no ambiente de combustão	292
10.8 - O vapor de água na combustão do coque	292
10.9 - Recomendações e sugestões finais	292

## APÊNDICE