

SUMÁRIO

Os estudos da cinética da reacção do NO com partículas de coque, efectuados num reactor laboratorial de leito fluidizado, a temperaturas compreendidas entre 600 e 920°C, envolvendo várias 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 ($k/cm^3s^{-1}g^{-1}$), 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 preexponenciais 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.

SUMMARY

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 ($k/\text{cm}^3\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}$) 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 N_2O and 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 preexponential 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.