

**FORMAÇÃO E GASIFICAÇÃO DE CARBONO PIROLÍTICO
EM SUPERFÍCIES METÁLICAS**

TC-94

por

MARIA LEONOR GONZALEZ OLIVEIRA MADUREIRA PINTO
(Eng^a Química, U.P.)

TESE DE MESTRADO

Realizada no âmbito das actividades da Linha 3 do
Centro de Engenharia Química e apresentada à
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

SUPERVISOR: PROF. DR. JOSÉ LUÍS C.C. FIGUEIREDO

66(93) 0480
FUND/FEUP

11868

F E U P

1987

A B S T R A C T

Estudou-se a deposição de carbono pirolítico sobre diversas superfícies metálicas (em particular Manaurite 36 XS) por decomposição de propileno a temperaturas da ordem de 800-900°C. A gasificação destes depósitos foi também estudada, usando como agentes oxidantes dióxido de carbono, vapor de água e ar. A cinética destas reacções foi determinada por pesagem contínua dos provetes metálicos, suspensos de uma microbalança num reactor de fluxo diferencial.

Nos ensaios de deposição de carbono pirolítico investigou-se o efeito da adição de outros gases à alimentação bem como o efeito do estado das superfícies metálicas, após terem sido submetidas a diversos pré-tratamentos.

Por observação no microscópio electrónico de varrimento estudou-se a estrutura dos depósitos de carbono e ainda o estado das superfícies metálicas após pré-tratamentos e gasificação.

Investigou-se também o efeito das sucessivas reacções de deposição de carbono e sua gasificação, tanto sob o ponto de vista cinético como do estado das superfícies metálicas.

AGRADECIMENTO

Ao Prof. Dr. J.L. Figueiredo desejo expressar o maior reconhecimento pela forma como superiormente orientou e supervisou o presente trabalho.

Menção de agradecimento é igualmente devida ao Eng. J.J. Orfão pelos esclarecimentos transmitidos na parte inicial do projecto, bem como ao Eng. Carlos M.Sã pela cooperação prestada, igualmente indispensável para o êxito das observações levadas a efeito no microscópio electrónico.

Finalmente, uma última palavra para os Conselhos Científico e Directivo do Instituto Superior de Engenharia pelas facilidades concedidas e pela prova de confiança a que espero ter correspondido.

Í N D I C E

	PÁG.
1. INTRODUÇÃO	5
2. PARTE EXPERIMENTAL	43
3. RESULTADOS	56
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS. CONCLUSÕES	97
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

	PÁG.
1. INTRODUÇÃO	6
1.1. PIRÓLISE DE HIDROCARBONETOS	7
1.1.1. REACÇÕES DE PIRÓLISE	7
1.1.2. MECANISMO DAS REACÇÕES DE PIRÓLISE	8
1.1.3. CINÉTICA DAS REACÇÕES DE PIRÓLISE	10
1.1.4. DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE "STEAM-CRACKING" ..	13
1.1.4.1. MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO	17
1.1.4.2. DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE	21
1.2. FORMAÇÃO DE "COQUE"	25
1.2.1. NATUREZA E ORIGENS DO "COQUE"	25
1.2.1.1. CARBONO CATALÍTICO	25
1.2.1.2. CARBONO PIROLÍTICO	26
1.2.2. FORMAÇÃO DE CARBONO PIROLÍTICO	28
1.2.3. ASPECTOS TÉCNICOS DA FORMAÇÃO DE "COQUE" ..	33
1.2.4. CONTRÔLE DA COQUEIFICAÇÃO	35
1.3. DESCOQUEIFICAÇÃO	38
1.3.1. MÉTODOS DE GASIFICAÇÃO	38
1.3.2. GASIFICAÇÃO DE DEPÓSITOS DE CARBONO EM REACTORES DE PIRÓLISE	40
1.4. OBJECTIVOS DO TRABALHO	42

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 30 anos, a indústria petroquímica sofreu um incremento apreciável acompanhando o desenvolvimento da indústria do etileno e, mais recentemente, também do propileno, compostos usados como matérias primas na síntese de uma vastíssima gama de produtos químicos.

A utilização generalizada destas olefinas em sínteses só é possível porquanto elas podem ser produzidas em grandes quantidades, e muito economicamente, por pirólise de hidrocarbonetos saturados.

A nafta, uma mistura complexa de hidrocarbonetos com elevado teor parafínico, é uma das matérias primas mais frequentes na indústria petroquímica, embora nos últimos anos tenha aumentado o consumo de fracções mais pesadas, como o querosene, gasóleo atmosférico ou gasóleo de vácuo.

Na pirólise de nafta ou de outros hidrocarbonetos, para além do etileno e propileno, pode obter-se numa única etapa uma vasta gama de produtos básicos como o butadieno, diversas olefinas, compostos aromáticos, etc.

A pirólise é sempre acompanhada da formação de um material carbonoso, "coque", que se deposita nas paredes do reactor, o que provoca, no decurso da operação, a redução gradual da transferência de calor, bem como o aumento da queda de pressão ao longo do reactor. Este facto obriga a paragens periódicas de instalação de pirólise para remoção do "coque" (descoqueificação).

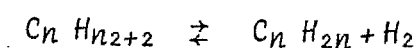
1.1. PIRÓLISE DE HIDROCARBONETOS

1.1.1. REACÇÕES DE PIRÓLISE

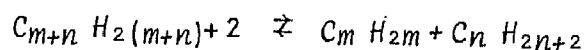
A grande diversidade dos produtos obtidos na pirólise de hidrocarbonetos, mesmo dos mais simples (Tabela 1.1), indica que se trata de um processo muito complexo. Contudo, a grande percentagem de olefinas leves obtidas, como etileno e propileno, justifica a divisão das reacções envolvidas no processo em dois grupos [2]

a) um grupo de reacções primárias, que descrevem fundamentalmente a decomposição parafinas, e que podem ser:

- reacções de deshidrogenação



- reacções de craqueamento



b) uma grande variedade de reacções secundárias que envolvem os produtos das reacções anteriores.

As reacções primárias são de 1ª ordem, e são fortemente endotérmicas pelo que exigem uma temperatura bastante elevada (superior a 800°C) para se processarem com bom rendimento. Contudo, verifica-se que estas temperaturas também são favoráveis às reacções secundárias, o que pode traduzir-se, na maior parte dos casos numa redução do rendimento das olefinas desejadas.

TABELA 1.1 - Produtos da pirólise de hidrocarbonetos [1]

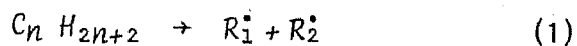
Alimentação	Produtos (lb/100 lb alimentação)				
	Etileno	Propileno	Butadieno	BT X	Outros
Etano	82,3	1,8	2,6	0,7	12,6
Propano	43,7	21,2	4,1	4,8	26,2
Butano	42,2	14,6	3,9	4,8	34,5
Nafta leve	29,3	14,4	4,0	13,8	38,5
Nafta	27,2	12,8	4,5	11,3	44,2
Gasóleo	25,0	12,4	4,8	11,2	46,6
Crude oil	25,2	8,3	3,5	15,3	47,5

1.1.2. MECANISMO DAS REACÇÕES DE PIRÓLISE

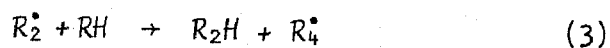
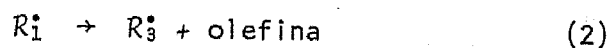
O mecanismo geralmente aceite para as reacções indicadas é o de reacções em cadeia envolvendo radicais livres. Este mecanismo compreende 3 fases distintas [1-3]:

- a) INICIAÇÃO - a reacção é iniciada termicamente, dando-se a cisão homolítica de ligações C-C, que apresentam energias de dissociação inferiores às das ligações C-H.

Genericamente

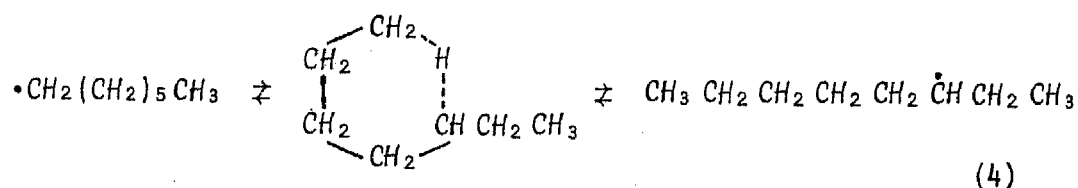


- b) PROPAGAÇÃO - série de reacções de decomposição, isomerização e adição de radicais, bem como reacções de transferência de hidrogénio que levam à formação de novas moléculas e novos radicais:



Na maior parte dos casos reacções do tipo (3), envolvendo radicais H^\bullet e CH_3^\bullet , são mais lentas do que (2), resultando num predomínio de pequenos radicais que vão ter grande importância na fase seguinte.

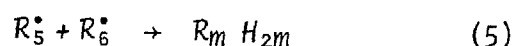
Na propagação podem ainda ocorrer reacções de isomerização de radicais com 6 ou mais átomos de carbono, devido a transferência interna de hidrogênio. Exemplo:



produzindo todos os isômeros possíveis.

As reacções de adição de pequenos radicais a moléculas de olefinas já formadas, levam à produção de novos radicais maiores e mais estáveis (vinílicos) e, conseqüentemente, à inibição da decomposição.

c) TERMINAÇÃO - reacções de combinação de radicais com produção de moléculas estáveis



O primeiro mecanismo para as reacções de pirólise foi estabelecido por Rice e Herzfeld [4] e, após posterior modificação (introdução de isomerização) por Kossiakoff e Rice [5] explica perfeitamente a distribuição dos produtos da pirólise de todas as parafinas, mesmo as mais pesadas.

1.1.3. CINÉTICA DAS REACÇÕES DE PIRÓLISE

Um aumento da conversão, a temperatura constante, provoca dois efeitos [3]:

- a) redução da velocidade de desaparecimento das parafinas;
- b) variação da distribuição de produtos.

Como se viu, a pirólise de hidrocarbonetos produz essencialmente olefinas e estas actuam como inibidores da decomposição em radicais livres. Com o aumento da conversão mais olefinas se formam, aumentando, conseqüentemente, a inibição [6].

Por outro lado, dado que as olefinas se podem decompôr com velocidades comparáveis às das parafinas, vão dar origem a uma nova gama de produtos mais leves: acetileno, diolefinas e aromáticos.

De uma maneira geral, verifica-se que inicialmente o rendimento de produtos primários aumenta linearmente com a conversão mas, com o aumento desta observa-se um desvio:

- maiores rendimentos em moléculas pequenas, H_2 e CH_4
- rendimentos menores em moléculas maiores como propileno, butenos, etc.

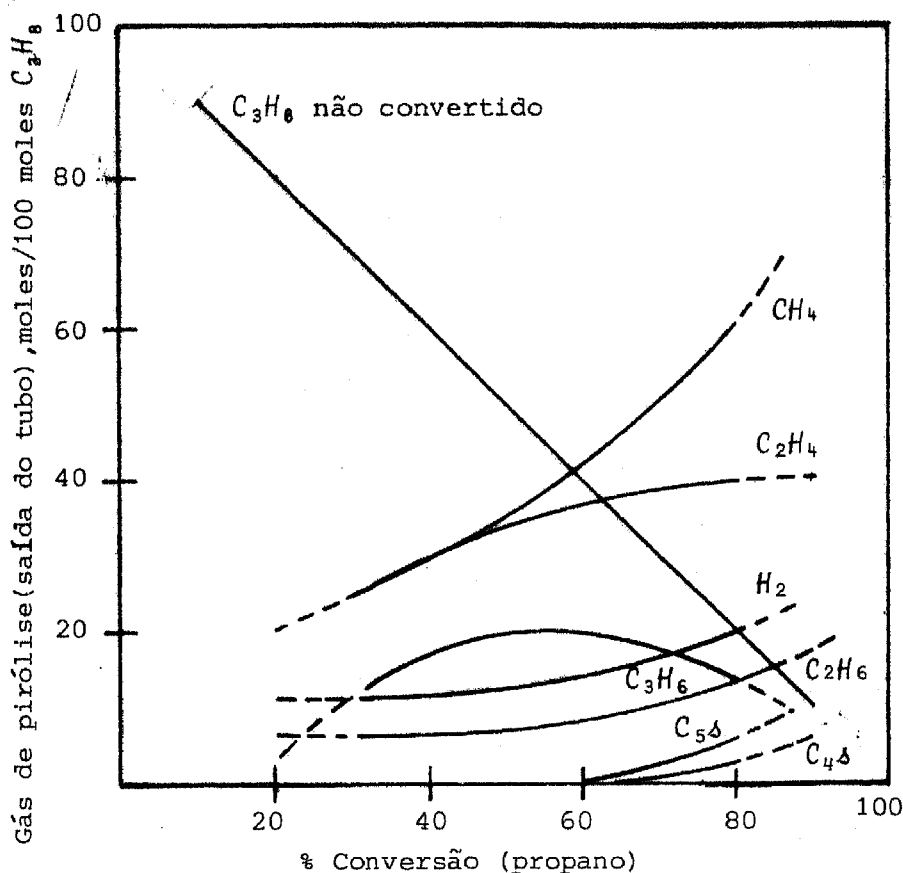
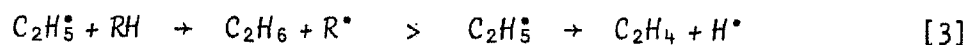


FIGURA 1.1. - Curvas de distribuição dos produtos da pirólise de propano [2].

A variação da pressão afecta, a velocidade e a selectividade das reacções de pirólise de parafinas. Apesar destas reacções serem fundamentalmente de primeira ordem em relação às parafinas verifica-se que a velocidade, de facto, aumenta muito gradualmente conforme a pressão aumenta. Constatou-se que a velocidade pode duplicar se a pressão varia de 1 para 50-100 atm [7].

O efeito da pressão na selectividade dos produtos é também bastante importante, verificando-se que o aumento de pressão resulta num aumento do rendimento de parafinas e numa diminuição das olefinas. A explicação para este resultado reside no facto de a velocidade das reacções bimoleculares aumentar significativamente mais do que a dos processos unimoleculares.

Exemplo:



Contudo, o efeito da pressão não é muito importante na maior parte das instalações industriais visto operarem a pressões apenas ligeiramente superiores à pressão atmosférica. Se a pressão parcial do hidrocarboneto for de 0,5 - 2 atm, o principal efeito da pressão será o de aumentar o rendimento relativo de etano e propano e, talvez, aumentar ligeiramente a selectividade para aromáticos e alcatrões [8].

Também a temperatura exerce um efeito significativo tanto sobre a velocidade como sobre a selectividade das reacções de pirólise.

O aumento da temperatura favorece não só as reacções primárias como também as secundárias, pelo que a selectividade dos produtos vai depender da sensibilidade relativa de qualquer uma destas reacções a mudanças de temperatura.

De uma maneira geral o aumento de temperatura traduz-se no aparecimento de maior quantidade de produtos leves, especialmente H_2 , CH_4 e C_2H_4 visto favorecer as reacções de decomposição de radicais por eliminação de hidrogénio [3].

Como as reacções de degradação secundárias têm um efeito significativo a altas temperaturas, procura-se reduzir a sua velocidade diminuindo a pressão parcial dos reagentes secundários, o que se obtém por adição de vapor de água ou gases inertes à alimentação.

O aumento do caudal mássico do fluído vai incrementar a velocidade de transferência de calor através das paredes do reactor para o gás e vai, também, reduzir a espessura da camada de gás relativamente estagnante junto das paredes, onde ocorrem predominantemente as reacções secundárias, que levam à formação de "coque" [9,10].

Nas condições de pressão normalmente usadas, pensa-se que a adição de vapor de água ou gases inertes não tem qualquer influência sobre as reacções homogêneas de pirólise. A presença de vapor

de água pode, contudo, originar alterações da composição da superfície interna dos reactores [11].

A pressões muito elevadas, contudo, parece que um grande excesso de vapor provoca a redução da selectividade para parafinas [12].

1.1.4. DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE "STEAM CRACKING"

De entre todas as técnicas usadas na pirólise de hidrocarbonetos, o processo de "steam-cracking" é um dos mais usados. Este processo de pirólise a alta temperatura utiliza vapor de água como diluente e é levado a efeito numa instalação constituída essencialmente por um conjunto reactor-fornalha (fig.1.2) [13,14].

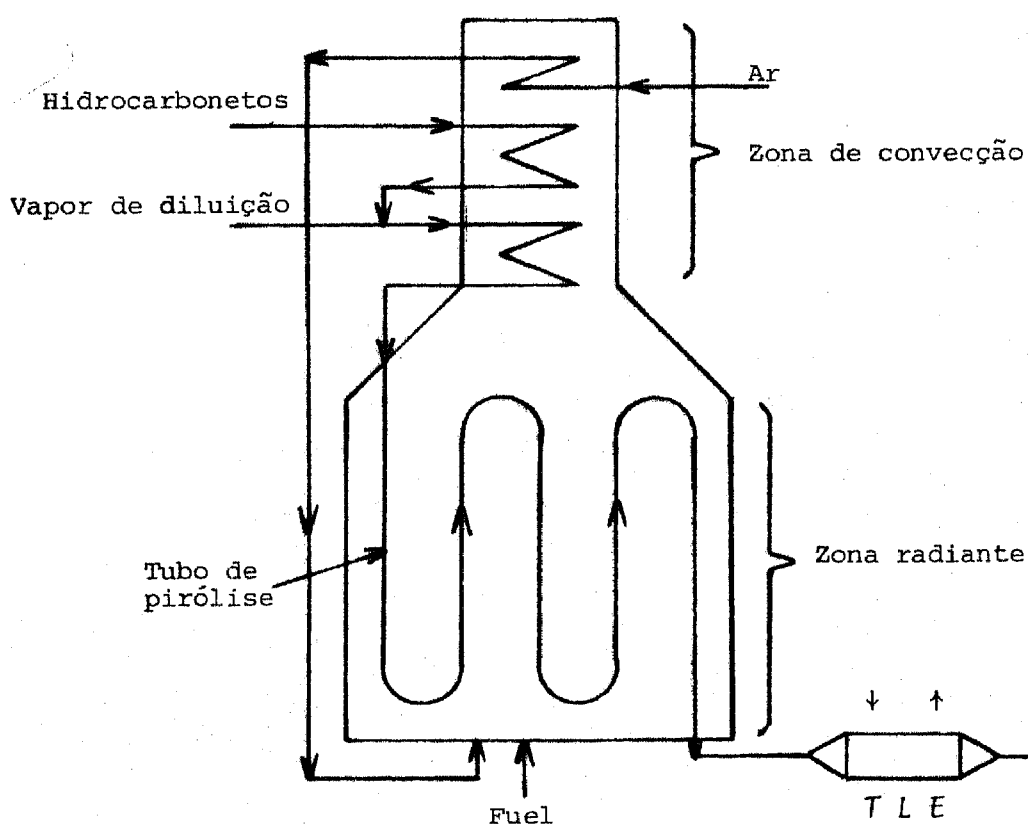


FIGURA 1.2. - Diagrama de uma fornalha de pirólise [13]

O reactor característico de steam-cracking é uma serpentina tubular onde circula a alimentação (nafta ou outros hidrocarbonetos) misturada com vapor de água; a adição de vapor de água dá-se imediatamente antes da entrada no reactor.

No reactor podem distinguir-se duas zonas:

- a) Zona superior, de convecção ou de pré-aquecimento, onde a mistura de hidrocarbonetos e vapor de água é aquecida a uma temperatura de 600°C , aproximadamente, devido à sua circulação em contracorrente com os gases de chaminé. Nesta secção usam-se geralmente tubos de grande superfície para aumentar a velocidade de transferência de calor [15].
- b) Zona inferior, radiante ou de pirólise onde, a temperaturas da ordem de $900 - 1000^{\circ}\text{C}$, se processa a decomposição da mistura de hidrocarbonetos.

O comprimento das serpentinas nesta zona é de 60 a 120 m, com um diâmetro de 8 a 10 cm, e o tempo de residência deve ser da ordem de 0,2 a 0,5 segundos: a variação da pressão no interior dos tubos pode atingir, no máximo, 3 a 3,4 atm [15].

Os queimadores estão colocados nas paredes laterais ou no fundo da fornalha, de forma a expôr toda a serpentina a uma radiação uniforme; o seu número é variável, dependendo do grau de aquecimento pretendido.

A mistura gasosa que emerge da fornalha a $900 - 1000^{\circ}\text{C}$, com uma velocidade de 200 m/s, deve ser arrefecida muito rapidamente para cerca de $350 - 400^{\circ}\text{C}$, para que cessem todas as reacções de craqueamento e também para evitar ou minimizar reacções secundárias. Este arrefecimento rápido é efectuado em permutadores ("transfer line exchangers", TLE), sendo o calor sensível utilizado na produção de vapor de alta pressão.

Entre a saída da fornalha e a entrada no TLE, o tempo de residência deve ser cerca de 10 - 15% do tempo de residência nas serpentinas de pirólise [16]. No TLE a temperatura deve ser superior ao ponto de orvalho dos hidrocarbonetos para evitar incrustações [14].

Os gases craqueados são depois arrefecidos para 280 - 300°C por injeção de um óleo de extinção ("quenching oil"), que pode ser um hidrocarboneto de alto ponto de ebulição e/ou água [15], seguindo depois a mistura para um fraccionador primário. Aqui, devido ao arrefecimento da mistura para cerca de 30°C, efectua-se a remoção do vapor de diluição, do óleo de extinção e ainda dos hidrocarbonetos líquidos.

A água do processo é reciclada para o gerador de vapor e a mistura de hidrocarbonetos líquidos passa para um "stripper" para remoção dos componentes gasosos.

O gás craqueado remanescente é, em seguida, comprimido, para ser separado nos seus componentes por destilação a baixa temperatura e pressão média [9,13,14,15]. A figura 1.3 apresenta um esquema de uma instalação de steam cracking. A Tabela 1.2 apresenta valores típicos dos produtos de pirólise de uma nafta.

TABELA 1.2 - Distribuição típica dos produtos da pirólise de uma nafta [17]

Alimentação: Nafta
Gama de ebulição: 50 - 170°C

Densidade a 15°C: 0,715
Temperatura à saída da fornalha: 845°C

EFLUENTES DA FORNALHA	RENDIMENTO (% PESO)
H ₂	0,85
CH ₄	15,8
CO/H ₂ S	0,1
C ₂ H ₂	0,4
C ₂ H ₄	27,5
C ₂ H ₆	4,1
C ₃ H ₄	0,3
C ₃ H ₆	13,0
C ₃ H ₈	0,55
C ₄ H ₆	4,2
C ₄ H ₈	3,1
C ₄ H ₁₀	0,4
Gasolina	23,2
Fueloil	6,5

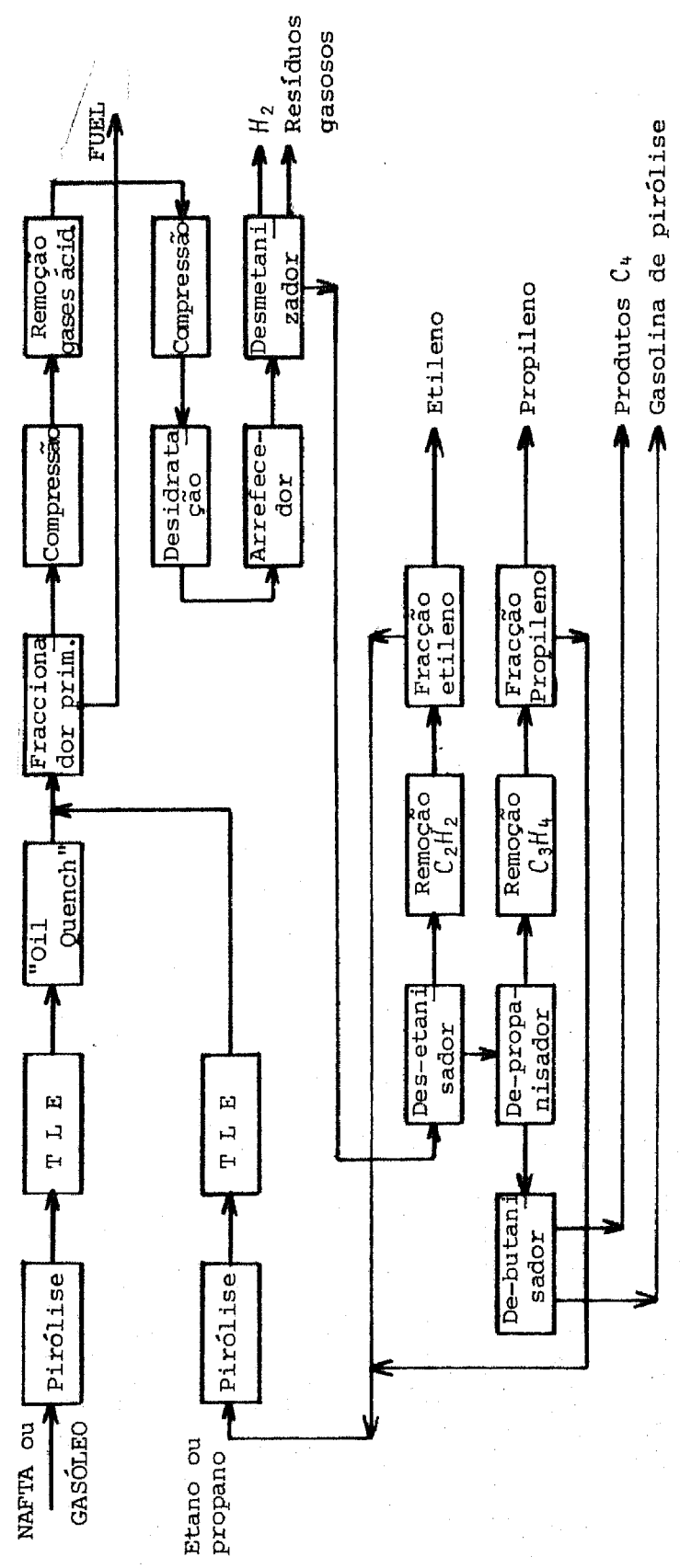


FIGURA 1.3. - Esquema de uma instalação típica de steam-cracking [9,31]

1.1.4.1. MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

A utilização de temperaturas elevadas no processo de pirólise, especialmente nos tubos da fornalha, onde podem atingir-se 1100°C , cria problemas de fluência ("creep") acelerada por carburização e um baixo ciclo de fadiga [18,19]. Habitualmente, a duração dos tubos da secção mais quente é de 3 a 6 anos [15,20].

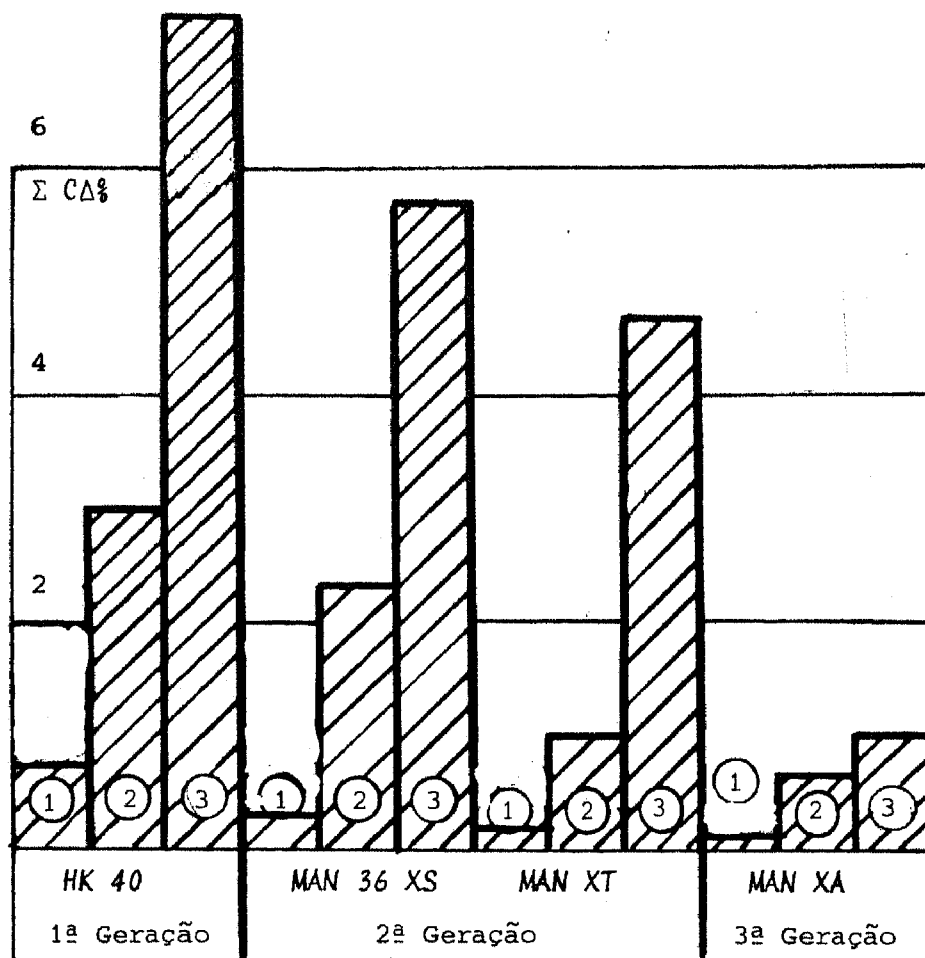
A carburização é o maior problema de corrosão a altas temperaturas e resulta da migração de carbono a partir da superfície interna do tubo, formando carbonetos com elementos constituintes da liga.

A inserção de carbono vai aumentar o volume do metal e o coeficiente de expansão provocando fortes tensões internas que levam à fractura prematura do tubo. Para além disso, a carburização modifica as propriedades mecânicas do metal especialmente a ductilidade e a resistência à deformação; as fissuras iniciam-se próximo da camada carburizada e propagam-se, primeiro para a parede exterior e finalmente para a parede interior [21,22].

A composição do metal e, mais especificamente, a composição da superfície são factores determinantes na resistência à carburização. Assim, verifica-se que

- conteúdos em silício superiores a 2% minimizar a carburização, embora sejam limitados pelo enfraquecimento das propriedades mecânicas [13,15,21,22].
- alumínio e crómio na superfície reagem com o vapor de água formando películas protectoras de óxidos, o que leva à diminuição da carburização [15,21,23,24].

A fluência ("creep") pode afectar o sistema de tubos das fornalhas de pirólise por relaxamento das forças induzidas, por distorcer a configuração da tubagem e por, em último caso, causar ruptura. Em condições normais, não usando temperaturas acima dos 1100°C , é necessária uma resistência de fluência suficiente para ultrapassar (1) o



(1) 850 - 1050⁰C (10 dias)

(2) 850 - 1100⁰C (12 dias)

(3) 850 - 1150⁰C (14 dias)

Condições: O material mantido 2 dias a cada temperatura com um aumento de 50⁰C cada 2 dias

FIGURA 1.4. - Testes de carburização [26]

enfraquecimento do material, devido à carburização e (2) as forças induzidas por uma distribuição desigual de temperaturas ao longo do comprimento dos tubos, devidas a sobreaquecimentos localizados [15,21].

Para que as instalações de pirólise tenham uma vida razoavelmente longa, requer-se o uso de ligas resistentes ao calor e também com excelente resistência à carburização (e com capacidade para regenerar os filmes protectores, de óxidos, durante a descoqueificação), boas propriedades de deformação (sem excessiva distorção) e ainda, capacidade para trabalhar em condições cíclicas [22].

A Tabela 1.3 [21] apresenta as principais ligas usadas em instalações petroquímicas, a temperaturas de 800 a 1150°C.

A liga HK-40 é um dos materiais mais usados, apresentando boa resistência à carburização. Ainda mais resistentes à carburização e oxidação acima dos 1100°C, apresentam-se diversas Manaurites (36 XS, XT, XA e, mais recentemente, XM), contendo tungstênio e crômio. As figuras 1.4 [26] e 1.5 [27] apresentam resultados de testes de carburização sobre algumas ligas.

Os aços inoxidáveis com Cr-Ni-Al são também muito usados, actualmente; consegue-se obter uma elevada percentagem de Alumínio à superfície, expondo o material base a Alumínio vaporizado, a 930°C [25].

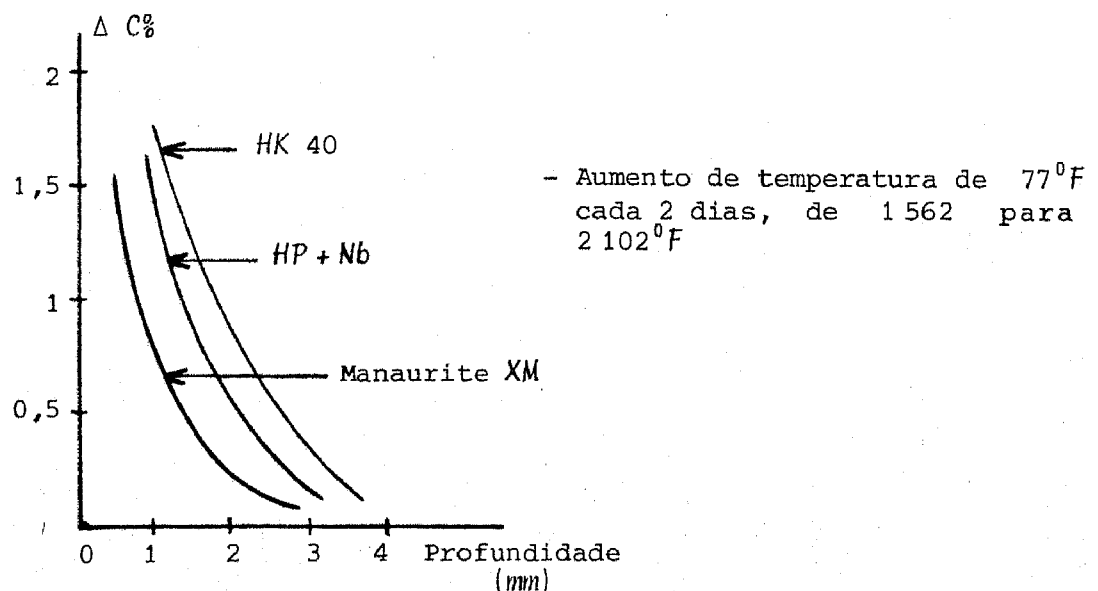


FIGURA 1.5. - Testes de carburização [27]

1.1.4.2. DISTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS DE PIRÓLISE

Os parâmetros que afectam o rendimento dos produtos do steam-cracking podem ser de dois tipos:

- a) parâmetros fixos, como o comprimento total da serpentina do forno e seu diâmetro, fluxo máximo de calor, temperatura máxima de parede do tubo, etc.;
- b) parâmetros variáveis que, servindo para controlar o processo, podem tomar valores que variam dentro de certos limites. Para uma determinada alimentação, as principais variáveis são a conversão, tempo de residência à temperatura de pirólise, temperatura ao longo da zona radiante e a pressão parcial dos hidrocarbonetos [9,14].

Um aumento da conversão, a temperatura constante, resulta em:

- a) redução da velocidade de decomposição das parafinas, visto os principais produtos, olefinas, serem inibidores da decomposição radicalar por reagirem facilmente com os radicais livres, formando espécies alílicas estáveis e
- b) alteração da distribuição dos produtos, devido a reacções secundárias [7].

Conforme a conversão aumenta, a selectividade para produtos mais leves ($C_1 - C_4$) aumenta também verificando-se a crescente produção de metano e etano mas também de aromáticos e outros produtos pesados. Assim, por exemplo, conversões moderadas levam a um rendimento máximo em olefinas (globalmente) enquanto que, para se obter um rendimento máximo em etileno, a conversão deve ser a mais elevada possível limitada apenas pela deposição de "coque" no reactor ou no permutador (TLE) [29].

A conversão ótima é geralmente estabelecida a partir dos rendimentos desejados para os produtos.

O tempo de residência é definido pela expressão

$$\tau = \rho_m \cdot \frac{L}{G}$$

em que ρ_m - massa específica média do fluido que atravessa a serpentina (kg/m^3)

L - comprimento da serpentina (m)

G - caudal mássico total (kg/m^2s)

De uma forma geral verifica-se grande vantagem no uso de tempos de residência curtos pois obtêm-se maiores rendimentos em olefinas.

Qualquer aumento da velocidade mássica será, conseqüentemente, benéfico na obtenção de elevados rendimentos. Para aumentar a velocidade mássica do fluido sem elevar a pressão parcial dos hidrocarbonetos recorre-se a razões vapor/hidrocarboneto mais elevadas (geralmente entre 0,4 e 0,6).

Para determinado tempo de residência e grau de conversão, uma pressão parcial mais baixa aumenta o rendimento em olefinas.

A pressão parcial média é função da pressão total à saída da serpentina, queda de pressão e razão vapor/hidrocarboneto [29].

Uma maneira de avaliar a pirólise consiste em definir um parâmetro chamado "função de severidade cinética de cracking", KSF, que exprime o efeito integral da variação do tempo de residência e temperatura ao longo de serpentina da fornalha. Esta função corresponde à conversão de um hidrocarboneto de referência, geralmente *n*-pentano, segundo uma reacção de 1ª ordem

$$KSF = \int_0^{\tau} k_s d\tau = \ln \frac{C_0}{C} = 2,3 \log \frac{1}{1-x} \quad [28]$$

- sendo k_5 - constante de decomposição do n -pentano à temperatura de cracking
- C_0, C - concentração do n -pentano na alimentação e no efluente, respectivamente (mol/mol)
- x - conversão do n -pentano
- τ - tempo de residência à temperatura de cracking (Δ)

O limite superior de severidade praticável em fornos tubulares é determinado por 2 factores [9]

- as temperaturas de superfície atingidas pelo tubo, que sendo demasiado elevadas podem ser nocivas para a integridade dos componentes da fornalha;
- a deposição excessiva de coque nas paredes dos tubos da fornalha e/ou incrustações nas tubagens e equipamento a jusante.

A figura 1.6 apresenta um exemplo da forma como a distribuição dos principais produtos da pirólise de uma nafta típica varia com o KSF [9]. As curvas representadas dependem da natureza da alimentação, da pressão e, principalmente, da temperatura de pirólise; para o seu traçado consideraram-se caudais de hidrocarboneto e vapor constantes e ainda pressão constante na saída da serpentina.

No diagrama apresentado podem distinguir-se três zonas:

- Zona 1** - zona de baixa severidade, com KSF ligeiramente acima de 1, onde as principais reacções de cracking são as que envolvem hidrocarbonetos saturados.
- Zona 2** - com KSF a tomar valores até 2-2,5, onde as reacções primárias ainda são importantes, começando já as reacções secundárias a tornar-se dominantes; nesta zona verifica-se a formação de H_2 , CH_4 , todo o C_2 e ainda butadieno.
- Zona 3** - cessaram praticamente as reacções primárias sendo agora predominantes as secundárias.

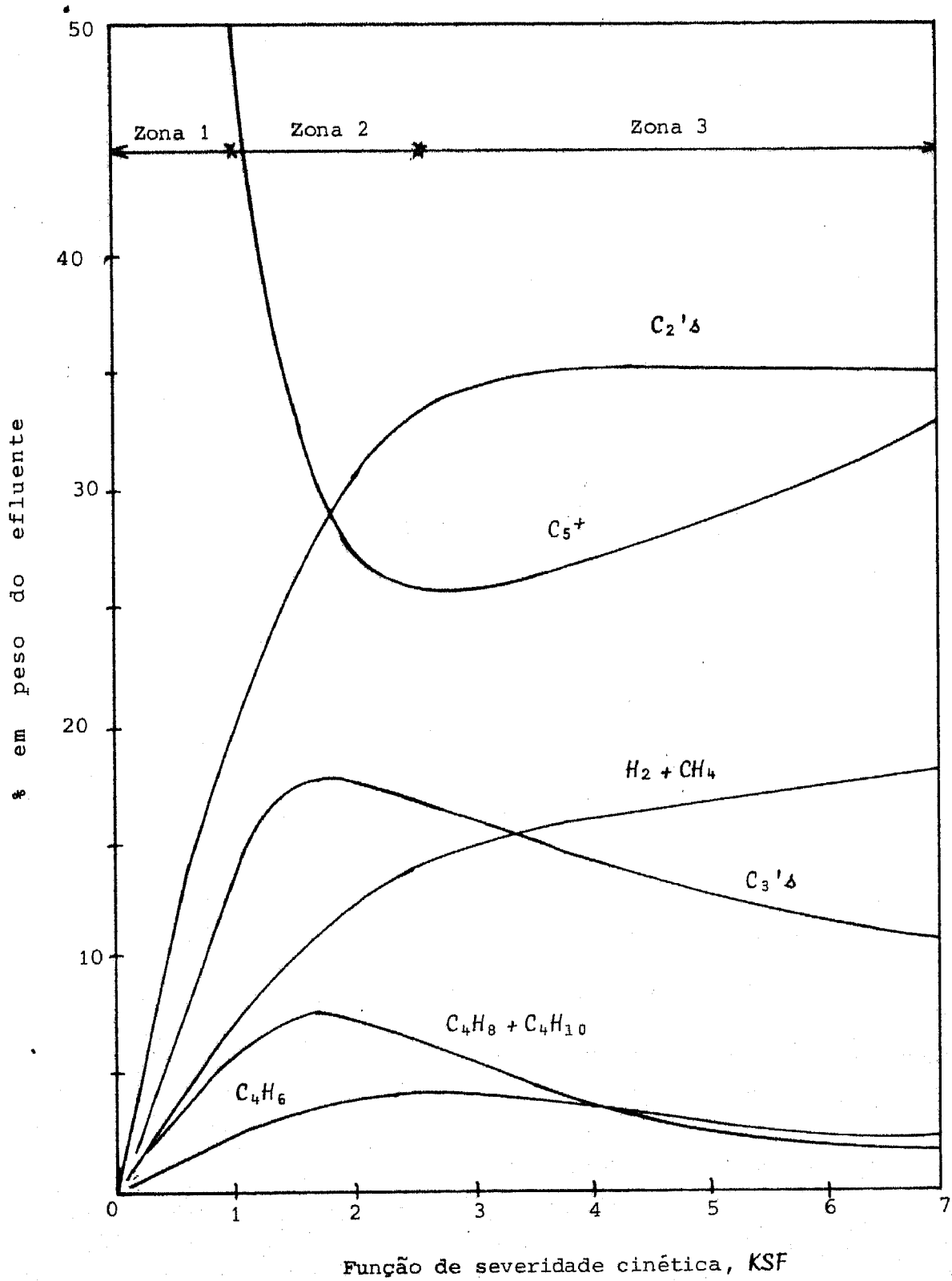


FIGURA 1.6. - Pirólise da nafta - variação da distribuição dos produtos com a severidade cinética [9]

Como se pode observar na figura 1.6 a concentração de aromáticos pesados, precursores do coque apresenta um mínimo para um valor de KSF de, aproximadamente, 2,5 pelo que os valores máximos atingidos são 3,5 a 4, mesmo em tubos de cracking de concepção mais sofisticada. Pode ainda verificar-se que o incentivo para atingir valores de KSF superiores a 4,5 é muito pequeno ou até nulo, visto o rendimento em olefinas ter já ultrapassado o seu máximo [9,14].

1.2. FORMAÇÃO DE "COQUE"

1.2.1. NATUREZA E ORIGENS DO "COQUE"

O processo de formação de material carbonoso, "coque", nas condições de pirólise é muito complexo e envolve diferentes tipos de carbono, que podem ser classificados conforme os mecanismos que lhes deram origem.

Podem distinguir-se essencialmente dois tipos de depósitos carbonosos: carbono catalítico e carbono pirolítico [30-33].

1.2.1.1. CARBONO CATALÍTICO

Estes depósitos podem ser produzidos a temperaturas tão baixas como 400°C , por reacções de catálise heterogênea, sendo a sua natureza determinada pelo tipo de superfície [30,31].

Assim, na presença de catalisadores metálicos (geralmente metais de transição) verifica-se a produção de depósitos de carbono com elevado grau de cristalinidade, sem a formação de quaisquer intermediários aromáticos policíclicos. Podem observar-se 3 tipos de carbono nestas condições: grafite laminar (bem ordenada), carbono não orientado e carbono filamental [30-33].

A grafite laminar forma-se a altas temperaturas e baixas pressões de hidrocarbonetos enquanto que o carbono não orientado se forma sob condições que favorecem a elevada supersaturação do carbono no metal. Os filamentos de carbono são produzidos fundamentalmente em metais de transição e podem atingir um comprimento de 7 μm e um diâmetro de 0,1 μm [34-36].

Pode ainda formar-se um outro tipo de carbono catalítico sobre catalisadores não metálicos (sulfuretos ou óxidos ácidos por exemplo), resultante de reacções de polimerização ácida sendo neste caso os depósitos constituídos por carbono e também por polímeros de elevado peso molecular [30,31].

1.2.1.2. CARBONO PIROLÍTICO

A formação de coque a temperaturas mais elevadas (superiores a 600^oC) crê-se devida a reacções de polimerização radicalar. O carbono assim produzido designa-se por pirolítico e pode ainda ser classificado em carbono de fase gasosa (fuligem) ou carbono de superfície [30-33].

O carbono de fase gasosa é produzido sob a forma de partículas esféricas contendo pequenas cristalites, que têm tendência para se ligar formando cadeias; a sua estrutura é, aparentemente, independente do hidrocarboneto que o produz [37]. Conjuntamente com este tipo de carbono aparecem compostos aromáticos policíclicos (alcatrões) com elevada razão C:H.

Estudos de reacções em fase gasosa mostram que, com o aumento do tempo de residência aumenta a produção de alcatrões e carbono de fase gasosa, e ainda que a sua formação apresenta um período de indução bem definido (figura 1.7) [47].

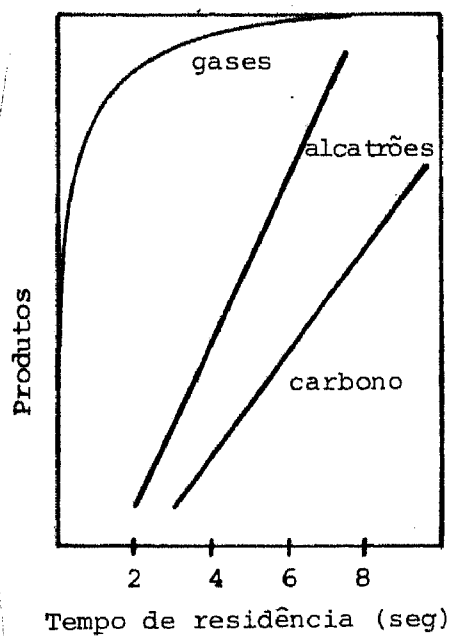


FIGURA 1.7. - Produção de compostos durante o "steam-cracking" em função do tempo de residência [47]

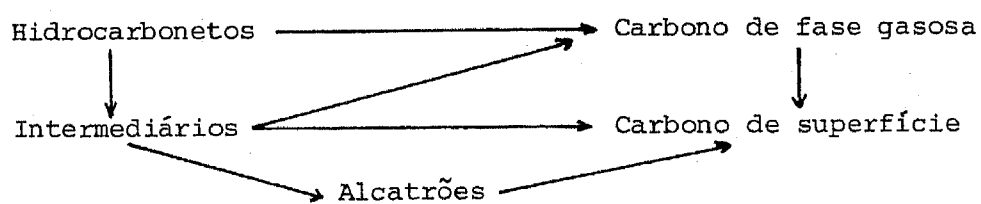


FIGURA 1.8. - Formação de carbono pirolítico [30]

O carbono de superfície resulta da adsorção ou condensação de intermediários, que sofrem, posteriormente, reacções de desidrogenação e polimerização na superfície, originando depósitos mais ordenados, com cristalites bem desenvolvidas e densidade mais elevada. Alcatrões e carbonos de fase gasosa podem depositar-se na superfície produzindo o mesmo tipo de depósitos que constituem, globalmente, o carbono de superfície.

A figura 1.8 apresenta as diversas vias de formação de carbono pirolítico [30].

No processo de steam-cracking, com temperaturas de cerca de 900°C na zona radiante, os depósitos carbonosos formados são essencialmente deste tipo, pelo que vamos detalhar um pouco mais a produção de carbono pirolítico.

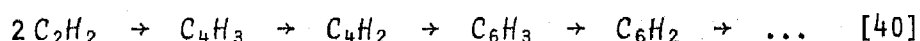
1.2.2. FORMAÇÃO DE CARBONO PIROLÍTICO

Observa-se a formação de coque na pirólise de qualquer hidrocarboneto, com excepção do metano, e verifica-se que a sua natureza, mas não a quantidade, parecer ser independente do/s hidrocarbonetos originais [39].

Assim, parece que o coque não se forma directamente a partir de alimentação mas sim de alguns compostos insaturados intermédios ou mesmo de produtos tais como o acetileno, propileno, butadieno e olefinas que polimerizam, condensam ou ciclizam, formando compostos aromáticos de elevado peso molecular antes de produzir coque [32,33,38].

Em face da grande diversidade de compostos insaturados presentes nas reacções de pirólise (secção 1.1), verifica-se que os caminhos que podem levar à coqueificação são inúmeros. De entre eles, podemos citar, como por exemplo:

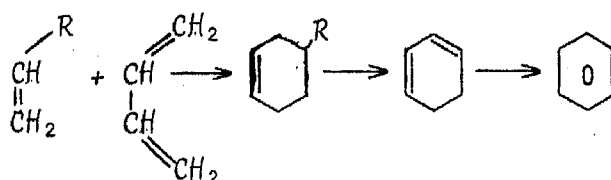
a) polimerização do acetileno



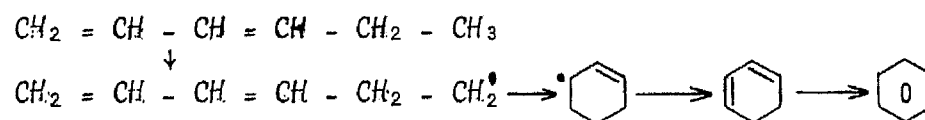
b) ciclização de etileno e propileno com diolefinas e aromáticos

[41]. Exemplo:

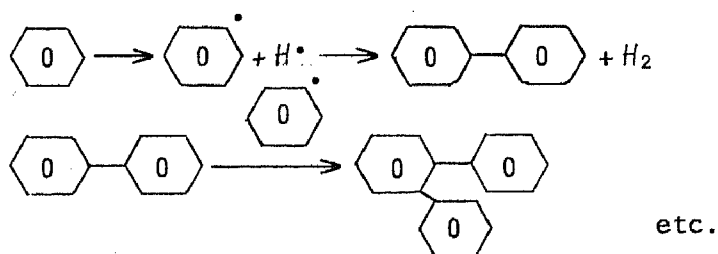
$R = \text{CH}_3$ ou H



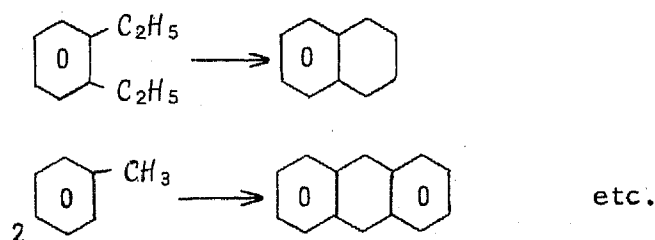
c) ciclização de grandes olefinas [38]



d) condensação entre moléculas aromáticas [42]



e) a partir de alquil aromáticos [32]



Dos diversos modelos qualitativos propostos para explicar a formação de carbono a altas temperaturas, podem salientar-se:

a) teoria de decomposição à superfície, de Tesner (1973), segundo a qual o carbono é formado através de reações químicas do hidrocarboneto original na superfície do substrato [33,39,44].

- b) teoria da condensação, de Laphaye et.al.(1974), segundo a qual o hidrocarboneto inicial se transforma em macromoléculas, mediante reacções em fase gasosa [33,39,44]. A pressão parcial das macromoléculas aumenta com o tempo de reacção até que a supersaturação é suficientemente alta para provocar condensação.

Em qualquer dos casos, os intermediários aromáticos formados na fase gasosa, seja por condensação, seja por adsorção na superfície do reactor, são desidrogenados, produzindo uma camada de carbono - carbono de superfície. Esta camada de carbono, por sua vez, pode adsorver mais intermediários continuando a crescer [39]. Este mecanismo postula uma reacção homogênea para produzir carbono, que cresce através de reacções homogêneas e heterogêneas [30,44,45].

A formação de carbono de superfície pode ser afectada pelo tipo de superfície. Assim, superfícies não catalíticas actuam

- a) afectando as características de transferência de calor e massa do sistema;
- b) como suportes de adsorção ou condensação de carbono (fuligem) ou alcatrões;
- c) concentrando as espécies adsorvidas, permitindo o crescimento de "carbono sobre carbono".

As superfícies catalíticas, para além dos pontos anteriores:

- a) promovem a formação de carbono através de um mecanismo de dissolução - precipitação;
- b) alteram a natureza dos gases presentes no reactor, catalisando reacções de fase gasosa;
- c) o que, por sua vez, pode alterar a natureza e quantidades de alcatrões ou carbono formado em fase gasosa ou nas superfícies a juzante [32,33,39].

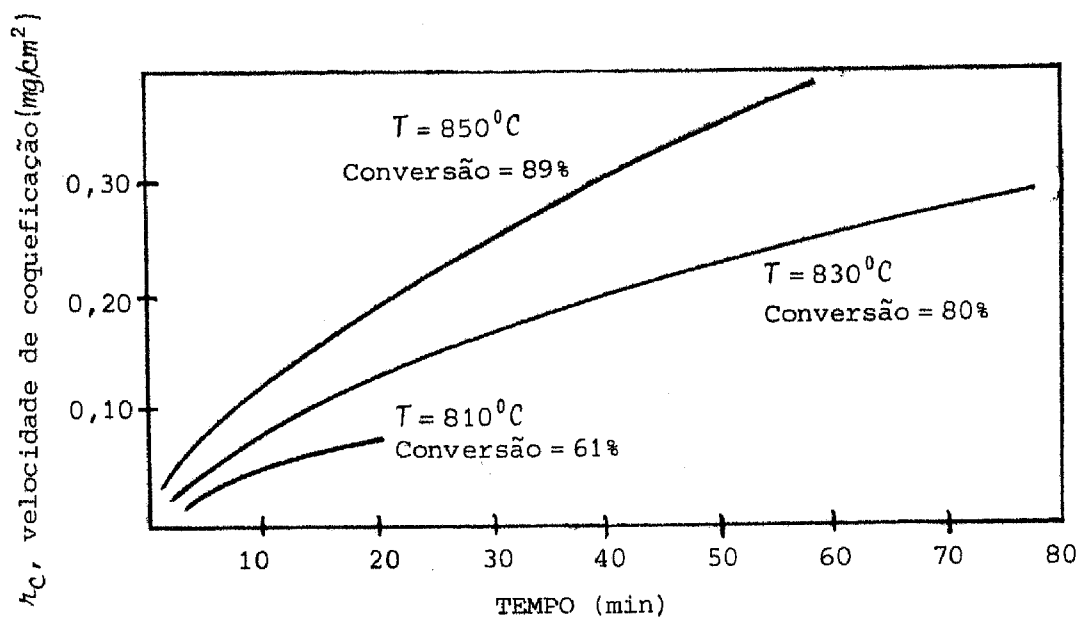


FIGURA 1.9. - Formação de "coque" durante o steam-cracking de propano (29% C_3H_8 , 32% H_2O , e 39% N_2 , % molares) [51]

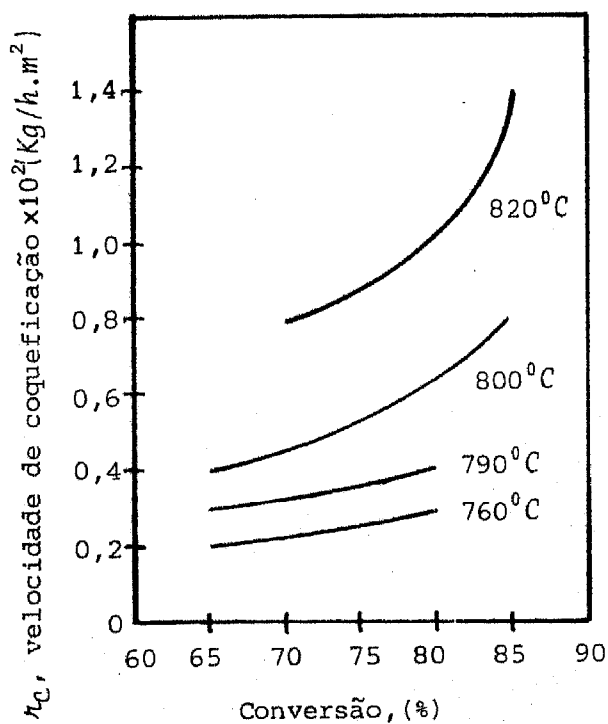


FIGURA 1.10. - Variação da velocidade de coqueificação com a temperatura (Alimentação: Vapor-Nafta 1,43 Kg/Kg) [50]

O crescimento de "carbono sobre carbono" explica que, após um estado transiente inicial, todas as superfícies apresentem velocidades de deposição de carbono idênticas, correspondendo a uma superfície coberta de carbono [32,38,44,46,47].

Para além da influência significativa da temperatura (a velocidade de formação de carbono aumenta com a temperatura) (figuras 1.9 e 1.10) verifica-se também a importância do tipo de hidrocarboneto precursor de "coque" bem como da sua pressão parcial (figura 1.11) [10, 32,34,38,46,50,52]. Assim, verifica-se que a velocidade de "coqueificação" aumenta com a pressão parcial do hidrocarboneto precursor e ainda com a natureza de alimentação.

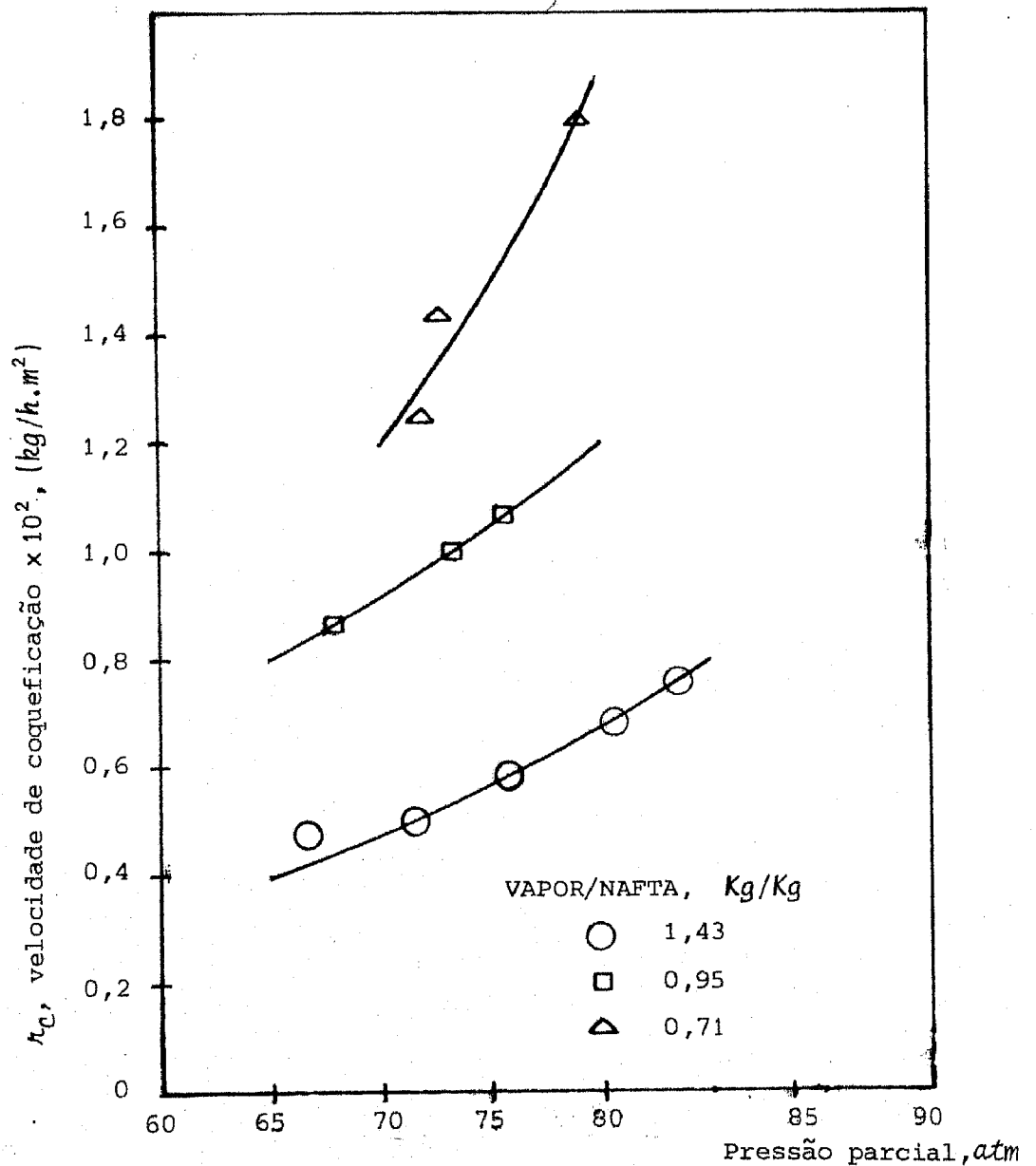


FIGURA 1.11. - Variação de velocidade de coqueificação com a pressão parcial de nafta ($T = 800^\circ\text{C}$) [50]

Por exemplo, a deposição de carbono a partir da pirólise de acetileno é sempre bastante superior à obtida a partir do etileno ou propileno.

A velocidade de "coqueificação" por unidade de área de superfície do reactor é independente da razão S/V do reactor [10,46 50].

Quanto à ordem da reacção de formação de coque, durante a pirólise de hidrocarbonetos, verifica-se que é variável. Por exemplo, na pirólise de etano, etileno ou propileno a reacção de formação é de 1ª ordem [32,46,47,49], o que acontece igualmente com o ciclohexano e tolueno [44], mas já na pirólise do *n*-hexano, a reacção de deposição de carbono é de ordem zero [47] e na pirólise de naftas é de 2ª ordem, envolvendo aromáticos [50].

1.2.3. ASPECTOS TÉCNICOS DA FORMAÇÃO DE "COQUE"

As temperaturas na zona radiante são da ordem de 900 - 1000°C e os alcatrões e carbonos de fase gasosa produzidos depositam-se no reactor e no TLE, onde ocorre uma descida brusca de temperatura. Devido ao período de indução para a produção destes compostos, a zona de convecção e a primeira parte da zona radiante do reactor permanecem quase sem "coque", mas a extremidade de saída do tubo e o TLE sofrem coqueificação (figura 1.12), o que provoca uma diminuição da transferência de calor ao longo do tubo [13,14,16,31,38,50,53]. Para manter o fluxo de calor é então necessário aumentar constantemente a temperatura da superfície do tubo podendo atingir-se, no máximo, cerca de 1100°C; na maior parte dos casos, porém, o tempo de operação é determinado pelo TLE, visto os efluentes da fomalha apresentarem grande quantidade de compostos de elevado peso molecular e, conseqüentemente, a deposição de coque ser maior no TLE do que nos tubos de cracking.

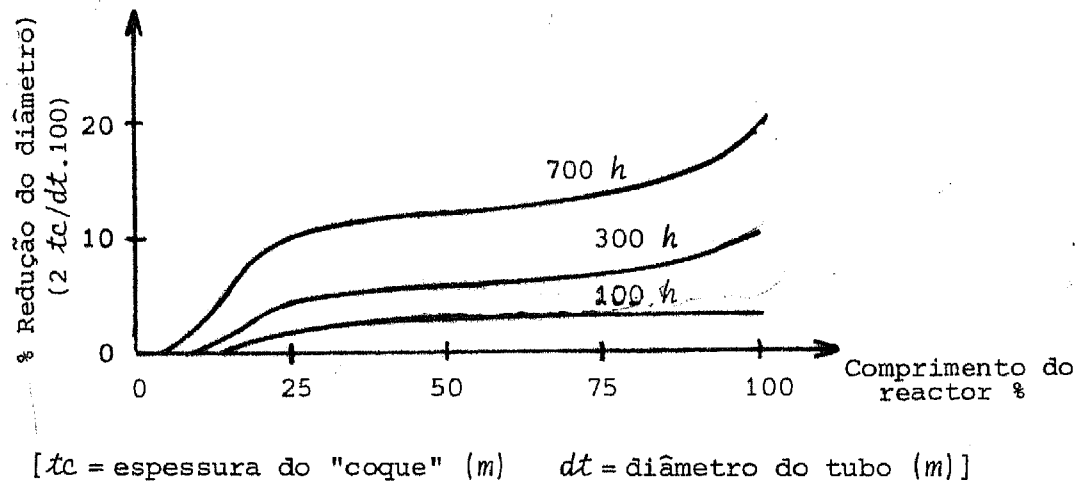


FIGURA 1.12. - Espessura do coque num reator industrial de pirólise de propano [46]

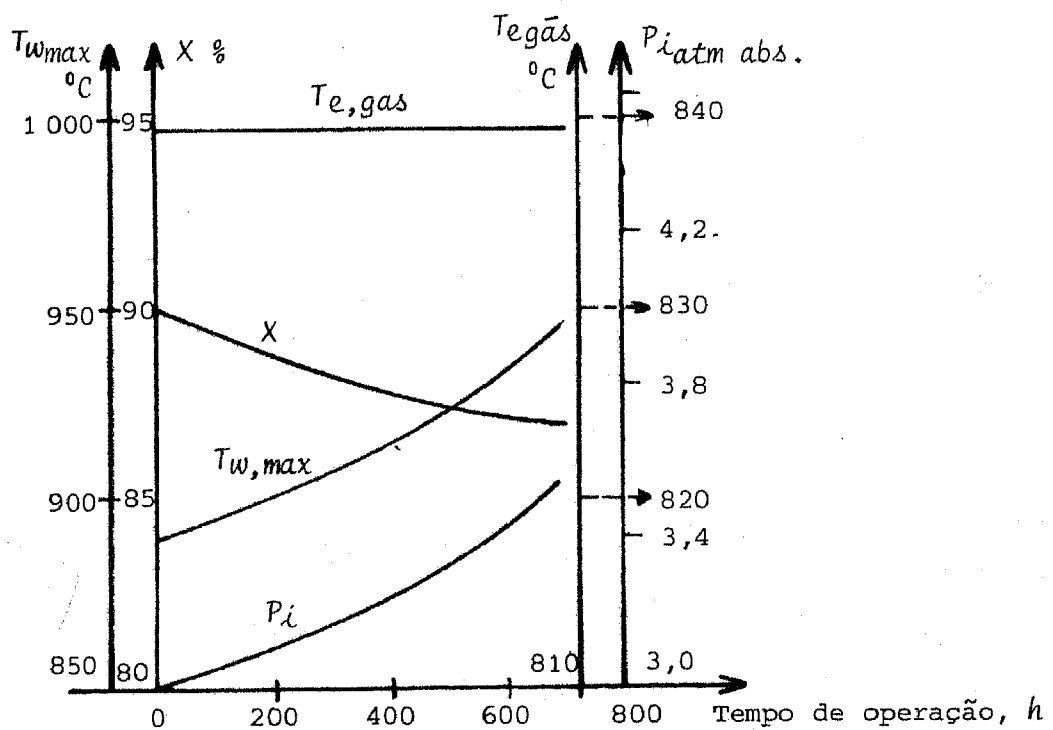


FIGURA 1.13. - Temperatura máxima de superfície do tubo ($T_{w,max}$), temperatura de saída do gás (T_e), conversão (X) e pressão de entrada (P_i) em função do tempo de operação [46]

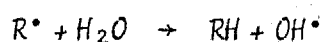
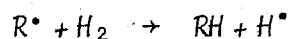
A figura 1.13 apresenta a evolução com o tempo da temperatura máxima de superfície do tubo (à saída), da pressão de entrada e ainda da conversão.

O depósito de "coque" pode atingir 1 cm de espessura [38]. Entretanto, o carbono vai difundir-se lentamente através do material das tubagens [53] de preferência nas fronteiras de grão do metal, provocando a sua carburização; o carbono pode ainda precipitar, originando descontinuidades na liga, o que faz aumentar o "stress" nas zonas de tubo não carburizadas. A ruptura torna-se iminente quando as temperaturas do metal ultrapassam os 1100°C [13-15].

1.2.4. CONTROLE DA COQUEIFICAÇÃO

Para minimizar a deposição de coque pode recorrer-se a diversos processos:

- a) manter a temperatura e pressão tão baixas quanto possível e, se isto não fôr viável, reduzir o tempo de residência na fase gasosa. Este processo requer um projecto cuidadoso do reactor e também dos pré-aquecedores e permutadores de calor [31,52];
- b) efectuar um controle cuidadoso da temperatura do metal da serpentina, em especial, da temperatura de saída; conservando-a abaixo dos 970°C podem conseguir-se tempos de operação superiores a 100 dias [29,54];
- c) verifica-se a vantagem da utilização na alimentação de um diluente inerte (azoto) ou diluente reactivo (hidrogênio ou vapor de água). A acção destes dois últimos gases envolve reacções com radicais livres, intermediários para a formação de coques, substituindo-os por outros radicais livres de baixo peso molecular. Exemplo:



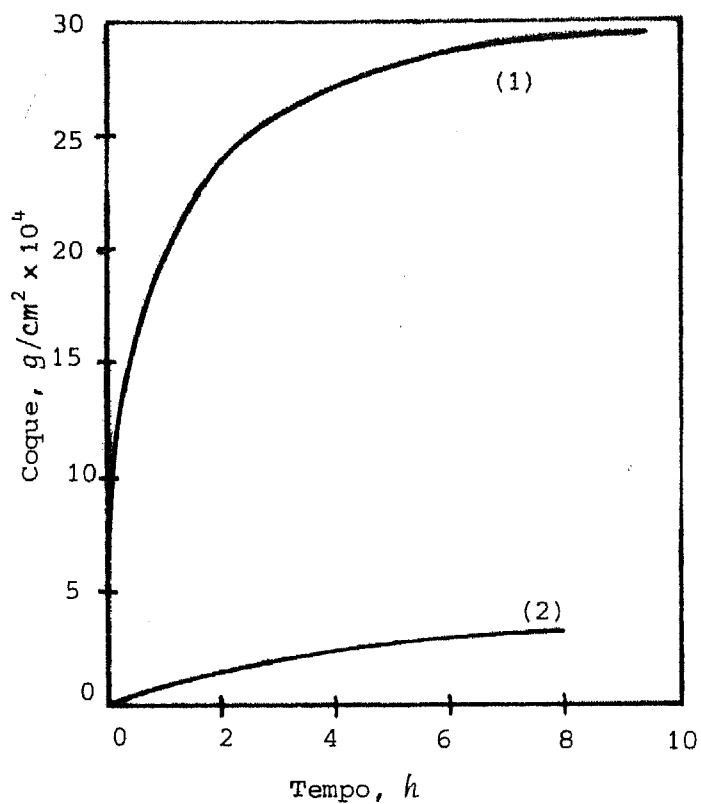
Usando razões vapor: hidrocarboneto relativamente altas reduz-se significativamente a deposição de coque [14,31,55]; este processo exige maior energia e conduz a uma redução da capacidade do reactor, sendo por isso economicamente limitado;

- d) para minimizar as reacções de radicais livres em fase gasosa, pode procurar-se aumentar a razão superfície: volume, para tornar mais frequentes as reacções de terminação. Neste caso, será necessário controlar a queda de pressão e verificar que a superfície, agora aumentada, não seja catalítica [31];
- e) outros processos envolvem a passivação das superfícies metálicas por pré-tratamento com vapor de água ou com compostos de enxofre a alta temperatura, (sulfureto de carbono, sulfureto de hidrogénio, tiofeno, etc) [38,56,61], que vão produzir uma película de sulfuretos metálicos, protectora da superfície metálica. Contudo, um pré-tratamento não é, em geral, suficiente, pois o vapor de água de diluição remove facilmente aqueles sulfuretos da superfície [62].

Na pirólise da nafta este problema não se põe, uma vez que a alimentação contém enxofre suficiente [38]. Na pirólise de outros hidrocarbonetos recorre-se frequentemente à adição de pequenas quantidades (≤ 400 ppm) de compostos de enxofre à alimentação. Contudo, maiores quantidades de enxofre conduzem a velocidades de coqueificação superiores [60].

A passivação das superfícies metálicas, pode, também, ser promovido por revestimentos com sílica, crómio ou alumínio ou outros materiais inertes [11,13,15,23,24,33,59,63].

Como exemplo, a figura 1.14 apresenta o efeito de um revestimento de alumínio sobre a quantidade de coque depositado.



(1) Incoloy 800

(2) Incoloy 800 aluminizado

FIGURA 1.14. - Deposição de coque em função do tempo (10% C_2H_4 a 800°C)
[52]

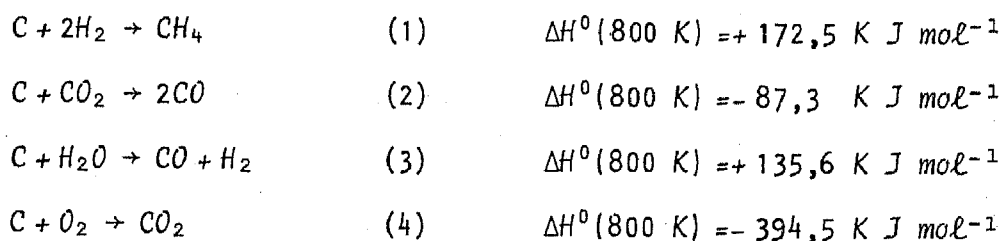
1.3. DESCOQUEFICAÇÃO

Como resultado da formação de depósitos carbonosos sobre os tubos do reactor e do TLE, com as consequências atrás mencionadas é necessário parar a instalação periodicamente para efectuar a sua remoção. Os períodos entre duas descoqueficações consecutivas devem ser o mais longos possível e cada uma destas operações deve ser eficiente e rápida.

Os depósitos do TLE são, em geral, removidos mecânicamente e os depósitos do reactor são gasificados [13].

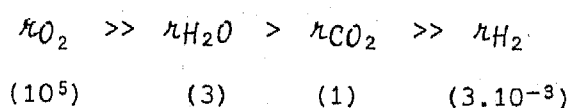
1.3.1. MÉTODOS DE GASIFICAÇÃO

Hã fundamentalmente 4 reacções de gasificação de carbono [64]:



Como se observa, as reacções (2) e (3) são razoavelmente endotérmicas e, portanto, é necessário fornecer calor para que se processem. O calor pode ser fornecido externamente ou, simplesmente por adição de oxigênio, pois este gás reage quase instantaneamente com o carbono, libertando o calor necessário para as reacções endotérmicas.

A reactividade do carbono face aos diferentes gases, estudada a 800°C e $0,1 \text{ atm}$ em gasificação não catalisada [65], é a seguinte:



A reactividade absoluta, contudo, depende de diversos parâmetros como o tipo de carbono e condições de deposição, conteúdo de metais, densidade de centros activos na superfície, área específica total, condições de fase gasosa e temperatura [11,30,49,63,66]. Verifica-se também que a reactividade dos depósitos carbonosos tende a diminuir quando sujeitos a aquecimentos prolongados a elevadas temperaturas; este efeito tem sido atribuído ao desaparecimento de defeitos estruturais do depósito, perda de actividades dos seus centros activos e à diminuição da área específica [67].

A velocidade das reacções de gasificação pode ser expressa, de uma maneira geral, como [30,64]:

$$r_n = N_{A_s} (1 - X)^n f(T, P_i) \quad \text{e} \quad N_{A_s} = S_a \cdot \lambda$$

em que r_n - velocidade da reacção, normalizada pela quantidade inicial de carbono (mol/s.mol Ci)

N_{A_s} - número total de centros activos por quantidade de carbono presente (mol/mol)

X - conversão

$f(T, P_i)$ - função que expressa a dependência da temperatura e pressão

S_a - área específica ($\text{m}^2/\text{mol Ci}$)

λ - concentração de centros activos (mol/m^2)

Para

$n = 0$ - a reacção é de ordem zero relativamente ao carbono, o que não é vulgar em gasificação não catalisada;

$n = 1$ - a reacção é de primeira ordem relativamente ao carbono o que implica que a área específica do carbono permanece constante durante a gasificação;

$n = 2/3$ - quando partículas esféricas são gasificadas a partir da periferia.

1.3.2. GASIFICAÇÃO DE DEPÓSITOS DE CARBONO EM REACTORES DE PIRÓLISE

Das reacções de pirólise atrás referidas, a mais rápida é, sem dúvida, a que utiliza oxigénio.

Contudo, é necessário tomar em consideração o risco de sobreaquecimento com consequentes danos do material dos tubos de pirólise. De uma maneira geral, na prática, a gasificação é efectuada com ar ou com misturas de vapor de água e ar com o reactor fora da linha de operação, ou então apenas com vapor de água, com a vantagem de manter o reactor em linha [13,30]. Neste último caso a reacção é mais lenta, pelo que se requerem temperaturas muito elevadas para obter uma velocidade de oxidação razoável e operar a gasificação num intervalo de tempo aceitável [11,13,15,30,53].

Quando se utiliza uma mistura de vapor de água-ar, a reacção é mais rápida e mais fácil de controlar; de uma maneira geral, o início da descoqueificação faz-se apenas com vapor de água, a uma temperatura inicial de cerca de 600°C (o que permite "amolecer" um pouco a espessa e dura camada de coque), adicionando o ar após o início da gasificação e de uma forma gradual, podendo atingir-se os 50% [11,31,53].

Nas reacções de steam-cracking o vapor de água adicionado como diluente gasifica também o coque que entretanto se vai formando; aliás, o hidrogénio e o dióxido de carbono produzidos no sistema podem ter o mesmo efeito. Assim, nos reactores industriais, a formação de depósitos de carbono resulta do balanço entre produção e gasificação do coque [49,55,68-70].

Por outro lado, a acção de oxidação operada pelo vapor de água ou misturas de vapor de água-ar a temperaturas elevadas, conduz à formação de dióxido e algum monóxido de carbono (a partir do coque ou de carbetos metálicos) e, ainda, à formação de óxidos metálicos na superfície interior dos tubos [11,31]. Em particular, a oxidação pode levar à acumulação, na superfície, de compostos minoritários da liga que podem acelerar ou retardar a formação posterior de coque; este processo pode ainda levar a um aumento de rugosidade das superfícies, com consequente

aceleração na formação de coque [33,52]. A remoção do coque e dos carbonetos metálicos, conduzindo a uma separação física das partículas metálicas do tubo, pode resultar num enfraquecimento da superfície e consequente fragilização ("dusting") do metal [31,33,53,66].

Finalmente, é importante verificar que a reactividade intrínseca dos depósitos de coque varia grandemente, dependendo da sua estrutura e da sua composição química. Assim, quando os depósitos contêm exclusivamente alcatrões e carbono pirolítico, a gasificação não é catalítica, mas, quando os depósitos apresentam impurezas metálicas tais como crómio, níquel ou ferro, a gasificação pode ser catalítica; neste caso, a cinética da gasificação é influenciada pela natureza do substracto no qual o coque está depositado [11,30,32,64,65,71].

No caso nos depósitos de carbono em reactores de pirólise, verifica-se que apresentam duas camadas de estrutura diferente [43,71]. A camada interior, interface com o metal, é formada a partir de reacções heterogêneas e contém uma concentração relativamente elevada de partículas ricas em crómio e também em níquel e ferro. A camada exterior, mais espessa, não apresenta quantidades significativas de metais e é de natureza pirolítica. A gasificação destes depósitos é, portanto, essencialmente não catalisada; eventualmente, se a camada interior ficar exposta à atmosfera oxidante, a gasificação pode prosseguir, embora com um regime cinético distinto - gasificação catalisada [67].

1.4. OBJECTIVOS DO TRABALHO

A exposição apresentada nas secções anteriores põe em evidência a importância da deposição de carbono nas superfícies das tubagens, reactores e restante equipamento das instalações de pirólise de hidrocarbonetos.

A minimização da formação de depósitos carbonosos e a optimização das condições da sua remoção requerem estudos aprofundados. Com a execução do presente trabalho pretendeu-se avançar um pouco mais neste sentido.

O trabalho inclui o estudo de

- a) reacções de deposição de carbono sobre superfícies metálicas a partir da pirólise de propileno;
- b) gasificação dos depósitos carbonosos obtidos, por reacção com dióxido de carbono, vapor de água e ar;
- c) observação da estrutura dos depósitos e também das superfícies metálicas onde se encontram;
- d) observação de amostras de "coque" de um reactor industrial e comparação da sua reactividade com a dos depósitos laboratoriais.

	PÁG.
2. PARTE EXPERIMENTAL	44
2.1. INTRODUÇÃO	44
2.2. ESTUDO CINÉTICO	44
2.2.1. MICROBALANÇA E REACTOR	46
2.2.2. FORNO E CONTROLADOR	49
2.2.3. SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE GASES	49
2.3. ESTUDO MICROESTRUTURAL E MICROANALÍTICO	50
2.4. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DAS AMOSTRAS DE "COQUE" ..	50
2.5. MATERIAIS	51
2.5.1. PROVETES METÁLICOS	51
2.5.2. AMOSTRAS DE "COQUE"	52
2.5.3. GASES	52
2.6. DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS EXPERIMENTAIS	53
2.6.1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	53
2.6.2. COLOCAÇÃO NA MICROBALANÇA	53
2.6.3. ENSAIOS DE DEPOSIÇÃO DE CARBONO	54
2.6.4. ENSAIOS DE GASIFICAÇÃO	55

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. INTRODUÇÃO

Como as olefinas são importantes precursores da formação de carbono, e visto o propileno ser um dos principais produtos da pirólise das naftas, utilizou-se sempre este gás na produção de depósitos de carbono.

Nas secções seguintes descreve-se o equipamento e os métodos usados nos diversos estudos que constituem o actual trabalho.

2.2. ESTUDO CINÉTICO

O equipamento utilizado nos estudos cinéticos consiste numa microbalança e reactor associado, forno e respectivo controlador de temperatura e ainda um sistema de doseamento e alimentação dos diversos gases reagentes.

O esquema da instalação está representado na figura 2.1.

LEGENDA DA FIGURA 2.1

MB - Microbalança	VA - Válvula de agulha
F - Forno	MF - Medidor de fluxo
T - Termopar	SPV - Sistema de produção de vapor
SV - Sistema de vácuo	RE - Resistência eléctrica
RP - Regulador de pressão	TM - Termostato
M - Manómetro	E - Escape
R - Rotâmetro	FA - Filtro para alcatrões

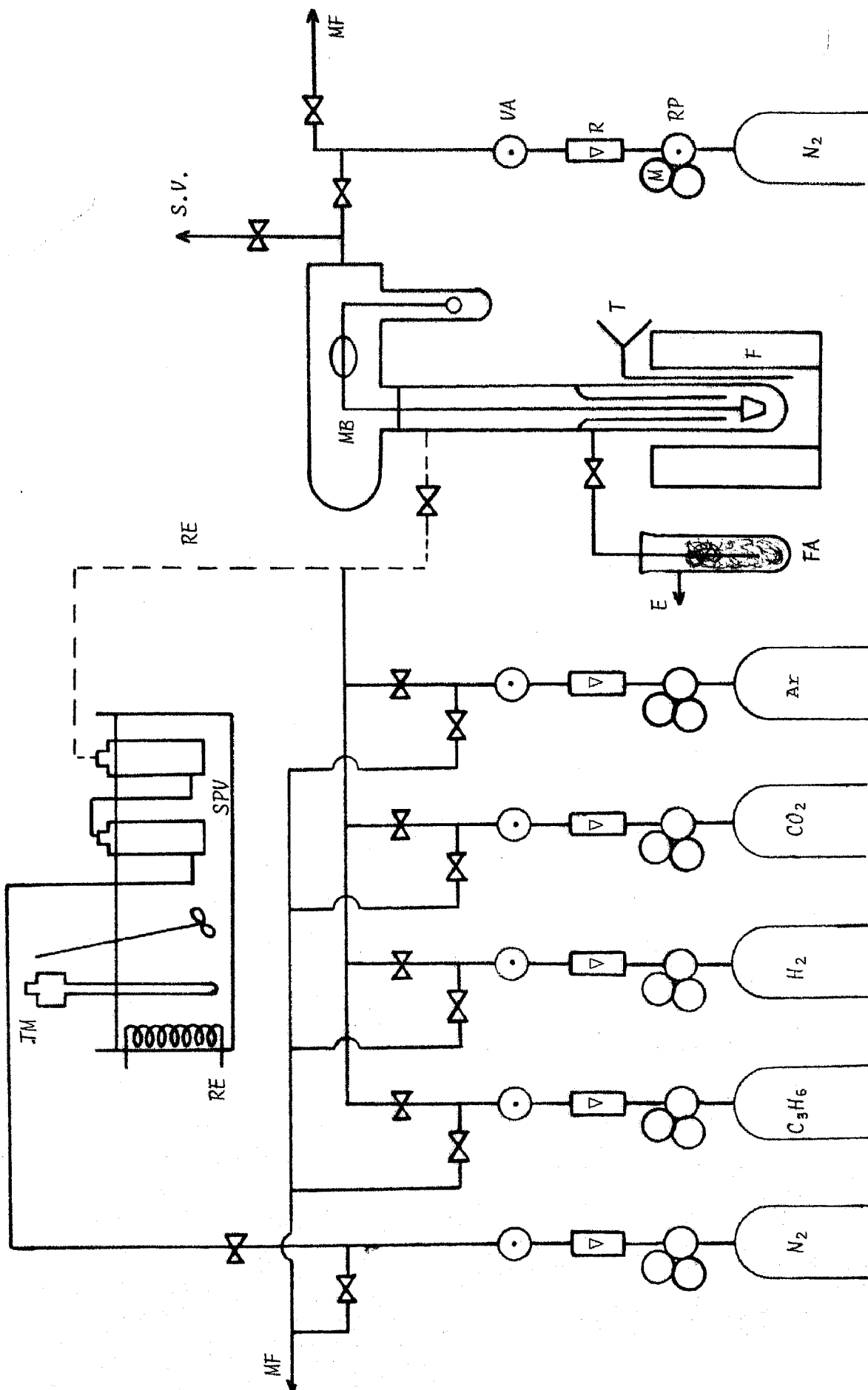


FIGURA 2.1. - Esquema da instalação

2.2.1. MICROBALANÇA E REACTOR

Os ensaios cinéticos foram realizados numa microbalança C.I. Electronics MK 2 B com um reactor tubular associado. Esta balança está dividida em duas partes distintas:

- a) um compartimento de pesagens, onde se encontra a cabeça da balança, neste caso um recipiente de vidro Pyrex com dois esmerilhados cônicos B 34, e onde se pode fazer o vácuo.
- b) a unidade de controle, onde se pode escolher a gama de pesagem e se opera a taragem.

A cabeça da balança está ligada à unidade de controle e a um registador Hitachi 561 através de uma interface, que permite fazer a expansão de escala e amortecimento das vibrações. Em todos os ensaios (de deposição ou de gasificação) regista-se a variação do peso da amostra com o tempo de reacção, determinando-se, a partir do gráfico obtido, a velocidade correspondente.

A microbalança utilizada apresenta as seguintes características:

Capacidade	1 g de amostra; 1 g contrapeso
Sensibilidade	0,5%
Reprodutividade	$\pm 0,5 \mu\text{g}$
Gamas de pesagem	(1) 0 - 25 μg (2) 0 - 250 μg (3) 0 - 2,5 mg (4) 0 - 10 mg (5) 0 - 100 mg

Neste trabalho apenas se utilizaram as gamas de pesagem (3) e (4).

O reactor associado a esta microbalança é uma modificação da "Universal Attachment" da C.I. Electronics e foi concebido para minimizar os efeitos do fluxo de reagentes gasosos sobre a amostra, bem como para evitar condensação na cabeça da balança [72]. Este reactor é constituído por três partes distintas (figura 2.2):

- (1) - corpo principal, em vidro Pyrex;
- (2) - tubo interior, em sílica, através do qual passam os filamentos suspensores da amostra. No topo superior apresenta um anel que isola a parte inferior do reactor;
- (3) - tubo exterior em sílica.

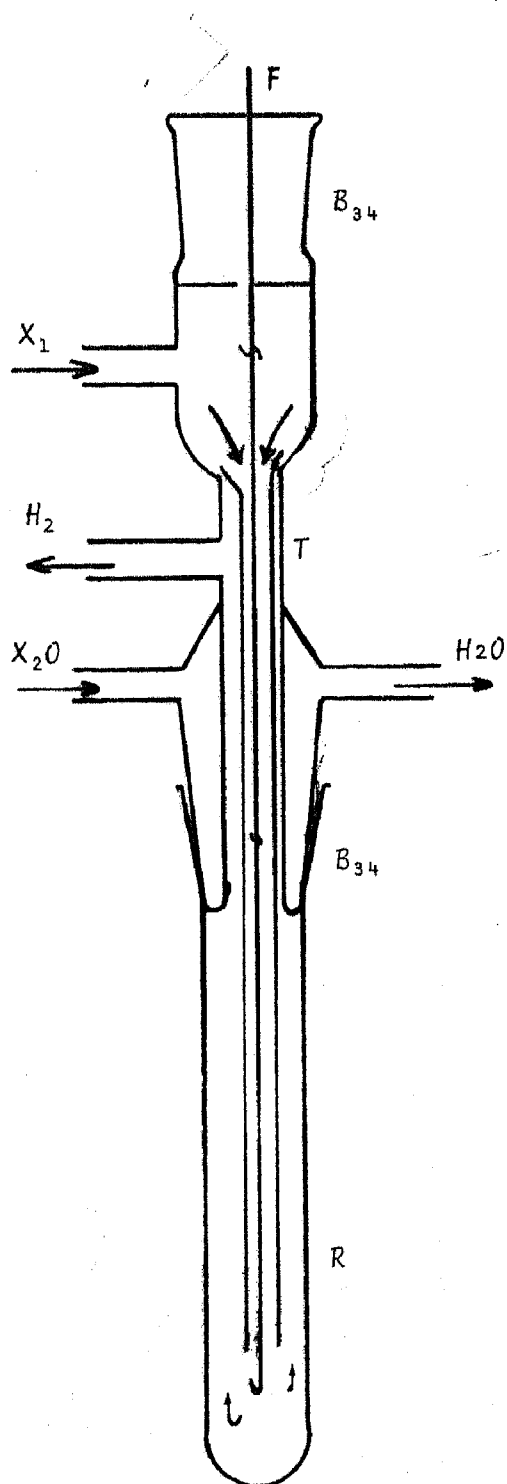
Os gases são admitidos pela tubuladura lateral X_1 e também pela cabeça da balança.

A amostra é suspensa do braço da balança por meio de filamentos de sílica e deve permanecer próxima da extremidade inferior do tubo; os gases, descem pelo tubo interior, passam pela amostra e saem pela tubuladura X_2 .

Nos ensaios com vapor de água, coloca-se um disco metálico, com um orifício muito estreito, justamente acima da entrada de gases (X_1 na figura 2.2) para evitar a entrada de vapor no compartimento da balança. Sem este disco, e mesmo no caso de se admitir um caudal elevado de azoto pela cabeça da balança, observa-se apreciável condensação de água, o que é prejudicial para o bom funcionamento da balança. Qualquer condensado que se forme pode ser removido evacuando o sistema.

Este tipo de reactor tem-se mostrado bastante satisfatório para fluxos moderados (até cerca de $500 \text{ cm}^3/\text{min}$), pois a circulação em contracorrente permite que haja um pré-aquecimento dos gases frios que circulam no tubo interior, efectuado pelos gases quentes que sobem em direcção à saída.

O volume total do reactor é de 180 cm^3 .



- T - tubo interior
R - tubo exterior
F - filamentos de sílica suspensores da amostra
 X_1 - entrada de gases
 X_2 - saída de gases

FIGURA 2.2 - REACTOR ASSOCIADO À MICROBALANÇA [72]

2.2.2. FORNO E CONTROLADOR DE TEMPERATURA

O forno utilizado é do tipo tubular, vertical, com um diâmetro de 4,0 cm, uma resistência de 40 Ω e podendo atingir 1 000°C.

Nos ensaios isotérmicos usou-se um controlador de temperatura PID Eurotherm, modelo 020. Nos ensaios com programação de temperatura usou-se um programador RKC modelo PS - 962 C. Em qualquer dos casos usam-se termopares de cromel-alumel.

Para verificar a temperatura junto das paredes do reactor utiliza-se um termopar adicional ligado a um potenciômetro portátil (Croydon Precision Instruments, CROP.CO P.6).

2.2.3. SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE GASES

- a) Os gases utilizados - Azoto, Hidrogênio, Dióxido de Carbono, Propileno e Ar, fornecidos por Ar Líquido, encontram-se em garrafas, sob pressão, e são admitidos no reactor mediante passagem prévia por reguladores de pressão, rotâmetros calibrados e válvulas de agulha.
- b) O vapor de água, também utilizado no processo, é produzido num sistema constituído por dois borbulhadores (de 500 cm³, cada), colocados em série e quase cheios de água destilada, mergulhados num banho de glicerina. O banho de glicerina é aquecido por uma resistência nele imersa e a temperatura mantida constante por um termostato interligado ao sistema.

Para produzir vapor de água faz-se borbulhar azoto nos fracos, encontrando-se o banho de glicerina a uma temperatura bastante elevada (98°C); o azoto arrasta então o vapor produzido, conduzindo-o ao reactor através de um tubo metálico aquecido exteriormente por uma resistência.

A quantidade de água produzida pode ser alterada quer modificando a temperatura do banho, quer variando o fluxo de azoto a circular no sistema.

O sistema de produção de vapor foi calibrado por pesagem de água condensada após um tempo fixo.

2.3. ESTUDO MICROESTRUTURAL E MICROANALÍTICO

Estas observações foram realizadas no CEMMUP (Centro de Metalurgia e Ciência dos Materiais da Universidade do Porto), usando um microscópio electrónico de varrimento JEOL JSM-35C e respectivos sistemas de microanálise por dispersão de energias (TRACOR TN 2000) e por dispersão de comprimentos de onda (JEOL JSC-35) dos raios X emitidos.

2.4. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DE AMOSTRAS DE "COQUE"

A superfície específica de amostras de "coque" foi determinada num aparelho Micromeritics 2200 A, por adsorção de azoto a 77 K.

A sua densidade aparente foi obtida com um picnómetro de mercúrio - Volumenómetro Ströhlein, enquanto que a massa específica foi determinada com um Picnómetro de Hélio Micromeritics.

A porosidade das amostras foi calculada pela expressão:

$$\text{Porosidade} = \epsilon = \left(\frac{1}{\rho_{Hg}} - \frac{1}{\rho} \right) \rho_{Hg}$$

em que ρ_{Hg} - massa específica determinada com o picnômetro de mercúrio (g/cm^3)
 ρ - massa específica real (g/cm^3)

2.5. MATERIAIS

2.5.1. PROVETES METÁLICOS

Os materiais usados como substrato para a deposição de carbono foram os seguintes:

- a) provetes de Manaurite 36 XS - composição 27,3% Crômio, 37,5% Ferro e 35,1% Níquel (% em peso) (além de outros elementos minoritários) (Aciéries du Manoir), com cerca de $14,5 \text{ cm}^2/g$ de área geométrica e dimensões $24 \times 8 \times 0,17 \text{ mm}$.
- b) provetes de Ferro, com 99,5% de pureza (Goodfellow Metals), $25 \text{ cm}^2/g$ de área geométrica e dimensões $19 \times 10 \times 0,10 \text{ mm}$.
- c) provetes de Cobre, com 99,999% de pureza (Johnson Matthey), $12,5 \text{ cm}^2/g$ de área geométrica e dimensões $24 \times 8 \times 0,20 \text{ mm}$.
- d) provetes de Níquel, com 99,7% de pureza (Metals Research, Ltd), $23 \text{ cm}^2/g$ de área geométrica e dimensões $19 \times 10 \times 0,10 \text{ mm}$.

2.5.2. AMOSTRAS DE "COQUE"

- a) amostras de coque recolhidas no topo de um forno industrial de steam-cracking;
- b) amostras de coque removidas mecânicamente do espelho inferior do TLE e
- c) coque retirado dos tubos do permutador TLE de uma unidade industrial de steam-cracking.

2.5.3. GASES

Os gases usados neste trabalho, fornecidos por Ar Líquido, apresentam as seguintes características:

Azoto	N_2	$N_{4.6}$	$N_2 > 99,996\%$ $O_2 < 3 \text{ ppm}$ $H_2O < 3 \text{ ppm}$
Dióxido de carbono	CO_2	$N_{4.5}$	$CO_2 > 99,995\%$ $O_2 < 5 \text{ ppm}$ $H_2O < 10 \text{ ppm}$ $N_2 < 30 \text{ ppm}$
Hidrogénio	H_2	R	$H_2 + D_2 > 99,95\%$ $O_2 < 10 \text{ ppm}$ $H_2O < 10 \text{ ppm}$
Propileno	C_3H_6	$N_{2.5}$	$C_3H_6 > 99,5\%$
Ar	Reconstituído	K	$O_2 \text{ 20 - 21\%}$ $N_2 \text{ 79 - 80\%}$ $H_2O < 3 \text{ ppm}$

2.6. DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.6.1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Os provetes de Manaurite 36 XS foram obtidos a partir de uma secção de tubo, com cerca de 12 cm de diâmetro externo, 10,5 cm de largura e 1 cm de espessura, desbastada ao torno até se obter uma placa com cerca de 0,17 mm de espessura e 24 mm de largura. Esta placa foi submetida a uma lavagem com acetona em banho ultra-sônico.

Para cada ensaio corta-se uma amostra com as dimensões, já indicadas, de 24 x 8 x 0,17 mm, fazendo-se um pequeno orifício na parte superior para permitir a sua posterior suspensão na balança. Após uma 2ª lavagem com acetona, deixa-se secar e pesa-se a amostra.

2.6.2. COLOCAÇÃO NA MICROBALANÇA

Suspende-se a amostra na microbalança (por meio de um filamento de sílica) e coloca-se o tubo exterior do reactor, procurando eliminar quaisquer resíduos de electricidade estática que deturpariam as leituras da balança.

Faz-se o ajustamento dos contrapesos de forma a colocar-se a pena do registador na posição mais conveniente (próximo de zero nos ensaios de deposição de carbono, próximo da posição máxima nos ensaios de gasificação).

Em seguida, faz-se entrar azoto pela cabeça da balança para proceder à limpeza quer do reactor quer do sistema de admissão de gases.

2.6.3. ENSAIOS DE DEPOSIÇÃO DE CARBONO

Após a passagem de azoto pelo sistema, sobe-se o forno e faz-se o seu aquecimento até à temperatura desejada para o início do ensaio, mantendo sempre o gás a entrar pelo compartimento da balança.

1) *Ensaio com pré-tratamento*

Quando a temperatura atinge o valor desejado, ajusta-se o fluxo de azoto e introduz-se no reactor o gás de pré-tratamento (hidrogénio ou dióxido de carbono, neste caso) com um fluxo previamente controlado. O pré-tratamento processa-se durante o tempo julgado conveniente, após o qual se suspende a entrada do gás e se ajusta a temperatura para o valor pretendido para a deposição de carbono.

2) *Deposição de carbono*

Após a estabilização da temperatura no valor desejado para a reacção, introduz-se propileno no reactor, como um caudal previamente fixado e mantendo o fluxo de azoto pela parte superior do microbalança. Eventualmente, para além do propileno poderá entrar outro gás pela mesma linha. A deposição de material carbonoso começa a processar-se quase imediatamente após a entrada do propileno.

Às temperaturas usadas no presente estudo, formam-se grandes quantidades de alcatrões que se depositam nas superfícies do reactor e tubagens de escape dos gases. Por este motivo é necessário desmontar e lavar todo o sistema frequentemente.

2.6.4. ENSAIOS DE GASIFICAÇÃO

- 1) Nos ensaios em que se procede à gasificação de depósitos carbonosos imediatamente a seguir à sua obtenção, efectua-se uma limpeza de todo o sistema com azoto, enquanto se ajusta um novo valor para a temperatura. Após esta fase e, encontrando-se a temperatura estabilizada, introduz-se no reactor o agente de gasificação (hidrogénio, dióxido de carbono, ar ou vapor de água).
- 2) Quando se efectuam ensaios de gasificação sobre as amostras de "coque" provenientes de unidade industrial, o método utilizado é o seguinte: as amostras são colocadas num pequeno cesto de sílica ou, mais simplesmente, são envolvidas como um fio de tungsténio e suspensas da balança. Procede-se depois à colocação do tubo exterior do reactor e faz-se a limpeza de todo o sistema com azoto. Sobe-se o forno para a temperatura pretendida para a gasificação, admite-se o gás.

	PÁG.
3. RESULTADOS	57
3.1. INTRODUÇÃO	57
3.2. DEPOSIÇÃO DE CARBONO	58
3.2.1. RESULTADOS CINÉTICOS	62
3.2.2. OBSERVAÇÕES MICROESTRUTURAIS	69
3.3. GASIFICAÇÃO DOS DEPÓSITOS DE CARBONO	77
3.3.1. GASIFICAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO ..	77
3.3.2. GASIFICAÇÃO COM VAPOR DE ÁGUA	83
3.3.3. GASIFICAÇÃO COM AR	85
3.3.4. CICLOS DE DEPOSIÇÃO E GASIFICAÇÃO ..	85
3.3.5. OBSERVAÇÕES MICROESTRUTURAIS	87
3.4. ESTUDO DE AMOSTRAS DE COQUE	90
3.4.1. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL	90
3.4.2. OBSERVAÇÃO MICROESTRUTURAL	90
3.4.3. GASIFICAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO ..	96

3. RESULTADOS

3.1. INTRODUÇÃO

Nesta secção apresentam-se os resultados cinéticos e microestruturais referentes à formação de depósitos carbonosos em superfícies metálicas e sua subsequente gasificação, em condições relevantes para a pirólise dos hidrocarbonetos (processo do "steam-cracking").

Como se descreveu no Capítulo 1, a alimentação dos reactores de steam-cracking é uma mistura de hidrocarbonetos (nafta, por exemplo) e vapor de água, e os produtos principais são o etileno, propileno e butenos.

O vapor de água de alimentação funciona como diluente e também como agente de gasificação do "coque" que se vai formando. Dada a conveniência de estudar isoladamente os processos de deposição e gasificação de carbono, e de simplificar os ensaios para facilitar a interpretação dos resultados, seleccionou-se para reagente o propileno, diluído com azoto.

Por outro lado, a "descoqueificação" dos reactores industriais é feita com vapor de água ou misturas de vapor-ar. Por isso, é particularmente relevante o estudo da gasificação dos depósitos de carbono com vapor de água. A utilização de vapor de água apresenta, no entanto, dificuldades experimentais (adiante discutidas), pelo que o estudo mais detalhado da gasificação se fez, usando dióxido de carbono como reagente. Esta opção justifica-se, já que a cinética e o mecanismo das reacções $C-CO_2$ e $C-H_2O$ são muito análogos, sobretudo quando a gasificação não é catalisada [64].

3.2. DEPOSIÇÃO DE CARBONO

Tomando em consideração a temperatura e a composição médias dos gases à saída das unidades de pirólise da nafta, seleccionou-se como ponto de partida o seguinte conjunto de condições experimentais:

Alimentação: 20% C_3H_6 + 80% N_2 (em volume)

Caudal total: 250 cm^3/min (a P e T ambientes) ou seja 0,625 mol/h

Temperatura: 850°C

Área dos provetes: 3,8 cm^2 (considerando as 2 faces)

Material: Manaurite 36 XS

A partir destas condições "standard" realizaram-se ensaios para determinação dos efeitos de temperatura, composição da alimentação, área do provete, pré-tratamento e natureza da superfície metálica, mantendo constantes, em cada caso, as restantes variáveis.

Na gama de temperaturas investigada, verificou-se que a deposição de carbono se processa a velocidade constante, praticamente desde o início do ensaio (figura 3.1) ou, em certos casos, após um período inicial de deposição mais rápida. O estudo cinético baseou-se nas velocidades obtidas em estado estacionário. Em alguns casos, investigou-se também o efeito das condições operatórias sobre as velocidades iniciais.

Na Tabela 3.1 apresentam-se as condições experimentais usadas neste estudo, juntamente com as velocidades de deposição de carbono, medidas em estado estacionário.

Convém aqui referir que se observou uma grande falta de reprodutibilidade nas velocidades de deposição medidas de ensaio para ensaio, o que dificultou este estudo.

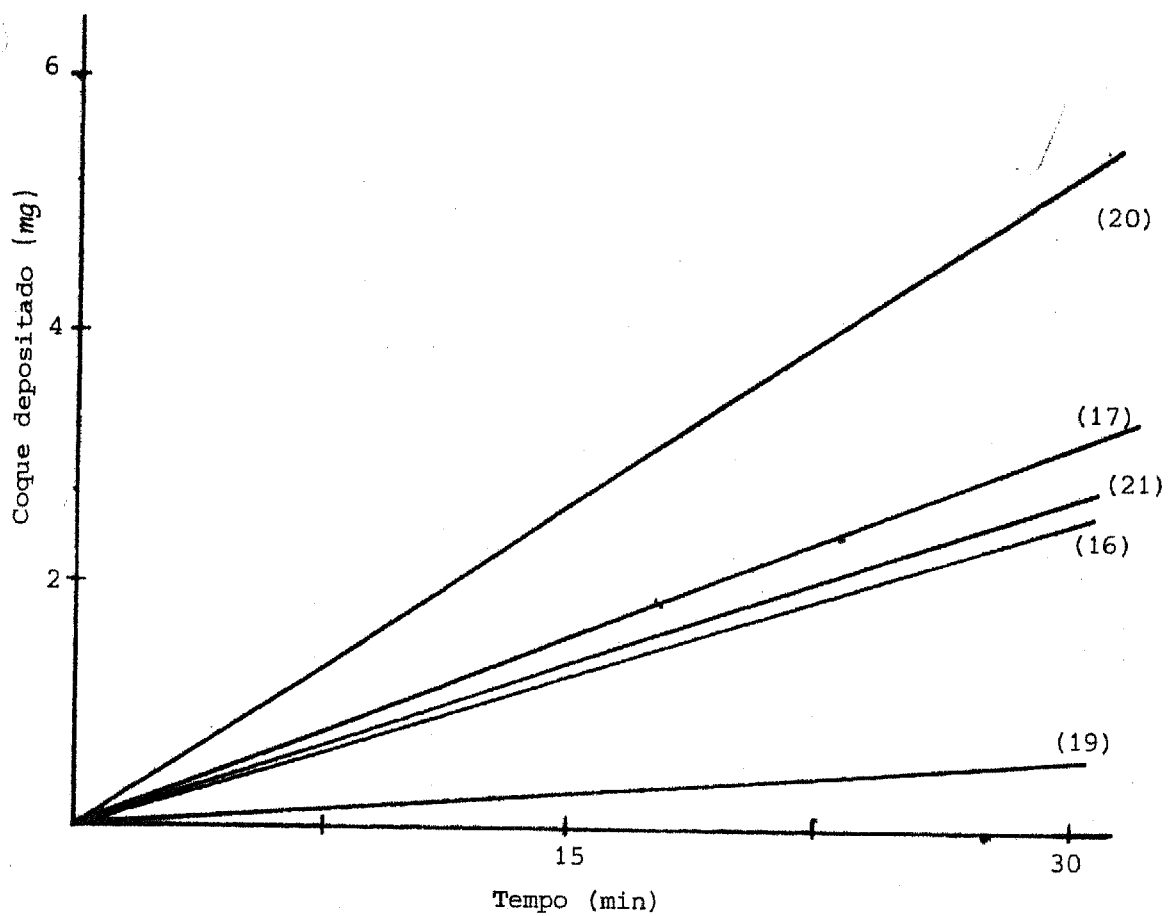


FIGURA 3.1. - Deposição de coque sobre superfícies metálicas nos ensaios referidos (ver condições nas Tabelas 3.1 e 3.2)

TABELA 3.1. - Deposição de carbono em provetes de Manaurite 36 XS

Condições experimentais e resultados

Ensaio nº	Peso (mg)	Área (cm ²)	T (°C)	C ₃ H ₆ (cm ³ /min)	Velocidade	
					(mg/min)	(mg/min.cm ²)
1	272,5	3,90	820	50	0,013	0,0033
			850	"	0,040	0,0102
			870	"	0,077	0,0197
			890	"	0,113	0,0289
			820	"	0,014	0,0036
2	323,0	4,62	884		0,102	0,0221
			864		0,083	0,0180
			846		0,050	0,0108
			826		0,024	0,0052
			890		0,118	0,0255
9	254,3	3,64	850		0,098	0,0269
10	225,8	3,23	848	25	0,036	0,0113
			"	50	0,080	0,0246
			"	75	0,109	0,0337
			"	100	0,156	0,0482
			"	125	0,211	0,0652
			"	25	0,043	0,0132
11	449,5	6,43	"	50	0,103	0,0160
12	132,4	1,89	"	"	0,031	0,0164
13	278,2	3,98	502	"	-	-
19	239,2	3,42	810	"	0,027	0,0079
			849	"	0,072	0,0211
			894	"	0,142	0,0415
			810	"	0,021	0,0061
20	234,4	3,35	898	"	0,190	0,0567
			856	"	0,117	0,0349
			819	"	0,047	0,0140
			900	"	0,277	0,0827
21	235,7	3,37	847		0,111	0,0330
22	238,8	3,42	856	"	0,100	0,0292
23	259,0	3,71	846		0,116	0,0313
24	251,8	3,60	856		0,157	0,0436
25	267,9	3,83	846	50	0,077	0,0201
26	266,4	3,81	850	"	0,092	0,0241
27	226,1	3,24	850	"	0,076	0,0235
30	245,6	3,52	855	"	0,053	0,0152

Continua →

→ Continuação

TABELA 3.1

Ensaio nº	Peso (mg)	Área (cm ²)	T (°C)	C ₃ H ₆ (cm ³ /min)	Velocidade	
					(mg/min)	(mg/min.cm ²)
31	276,6	3,96	855	50	0,074	0,0187
32	271,6	3,89	861	"	0,112	0,0288
33	282,4	4,04	861	"	0,113	0,0280
34	286,6	4,10	600	"	-	-
35	232,5	3,33	508	"	1,67x10 ⁻³	0,5 x 10 ⁻³
			"	*	-	-
			607	*	7,92x10 ⁻³	2,38 x 10 ⁻³
			"	50	2,38x10 ⁻³	0,71 x 10 ⁻³
			490	50	-	-
			"	*	-	-
36	279,4	4,01	858	50	0,087	0,0217
37	246,0	3,52	858	"	0,080	0,0227
38	276,4	3,96	862	"	0,098	0,0247
39	254,7	3,64	860	"	0,066	0,0181
40	272,7	3,90	856	"	0,085	0,0218
41	257,1	3,68	858	"	0,070	0,0190
42	271,5	3,86	860	"	0,074	0,0192
43	261,0	3,74	860	"	0,055	0,0147
44	271,2	3,88	860	"	0,100	0,0258
45	265,5	3,80	858	"	0,096	0,0253
46	268,4	3,84	860	"	0,125	0,0326
47	277,5	3,97	860	"	0,092	0,0232
48	259,1	3,71	860	"	0,075	0,0202
49	278,8	3,99	860	"	0,107	0,0268
50	276,3	3,95	860	"	0,088	0,0223
52	267,0	3,82	860	"	0,108	0,0283
53	264,0	3,78	862	"	0,107	0,0283
54	259,2	3,71	862	"	0,086	0,0232
55	239,6	3,43	860	"	0,100	0,0292
56	272,2	3,90	870	"	0,098	0,0251
57	247,4	3,54	860	"	0,109	0,0308
58	262,2	3,75	860	"	0,080	0,0213
59	259,9	3,72	860	"	0,104	0,0280
60	259,2	3,71	860	"	0,110	0,0296
61	273,8	3,92	863	"	0,091	0,0232
62	279,0	3,99	866	"	0,067	0,0168
63	273,6	3,92	865	"	0,077	0,0196

* Alimentação: 50 cm³/min H₂ + 50 cm³/min C₃H₆

3.2.1. RESULTADOS CINÉTICOS

Efeito da temperatura

Nas condições "standard" de alimentação (20% de propileno em azoto) estudou-se o efeito da temperatura, na gama de 810 a 900°C, sobre a velocidade de deposição de carbono. A figura 3.2 apresenta o gráfico de Arrhenius correspondente, a partir do qual se pode determinar uma energia de activação de 235 KJ/mol.

Realizaram-se ainda alguns ensaios de deposição de carbono a baixas temperaturas, na gama de 500 a 600°C. Nestas condições as velocidades de deposição observadas foram da ordem dos 1-8 µg/min, verificando-se que neste caso, a presença de hidrogénio na alimentação pode acelerar a deposição (ensaios 34 e 35).

Como seria de esperar, os depósitos de carbono obtidos a estas temperaturas baixas apresentam uma estrutura diferente (ver 3.2.2.).

Efeito da concentração de propileno

Para uma temperatura de $850 \pm 2^\circ\text{C}$ estudou-se a dependência da velocidade de deposição de carbono com a concentração de propileno na mistura reagente (entre 10 e 50% em volume), verificando-se que esta reacção é de 1ª ordem relativamente ao propileno, conforme se vê na figura 3.3.

Efeito da área do provete

A figura 3.4 mostra que a velocidade de deposição é proporcional à área geométrica da superfície do provete, como seria de esperar. Note-se, contudo, a má reprodutibilidade de ensaio para ensaio.

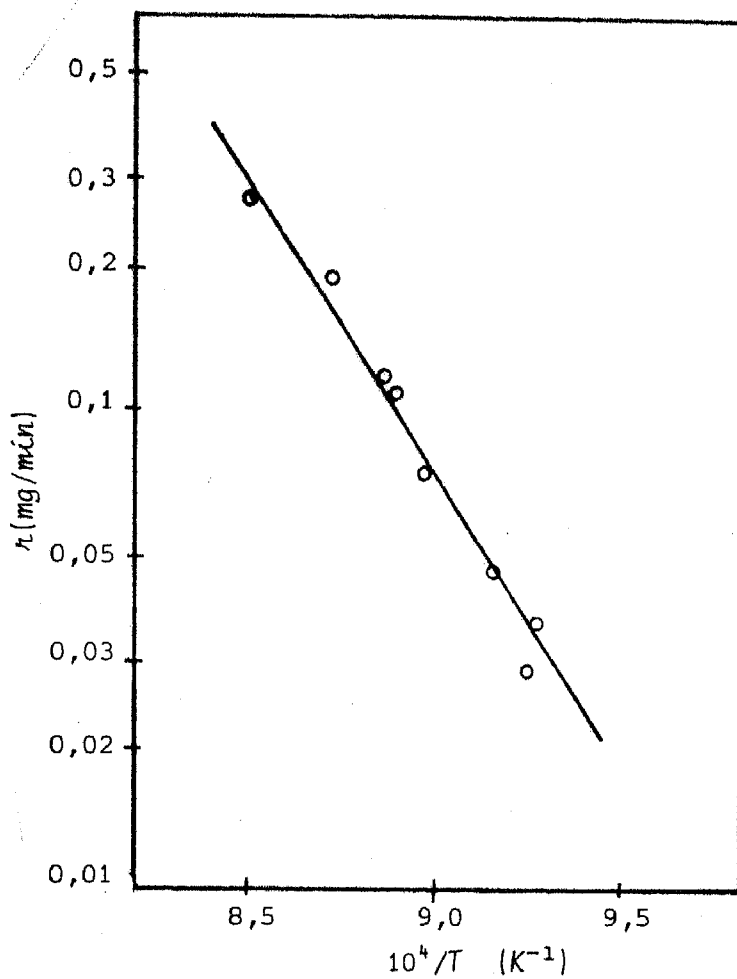


FIGURA 3.2. - Gráfico de Arrhenius para as velocidades de deposição de carbono

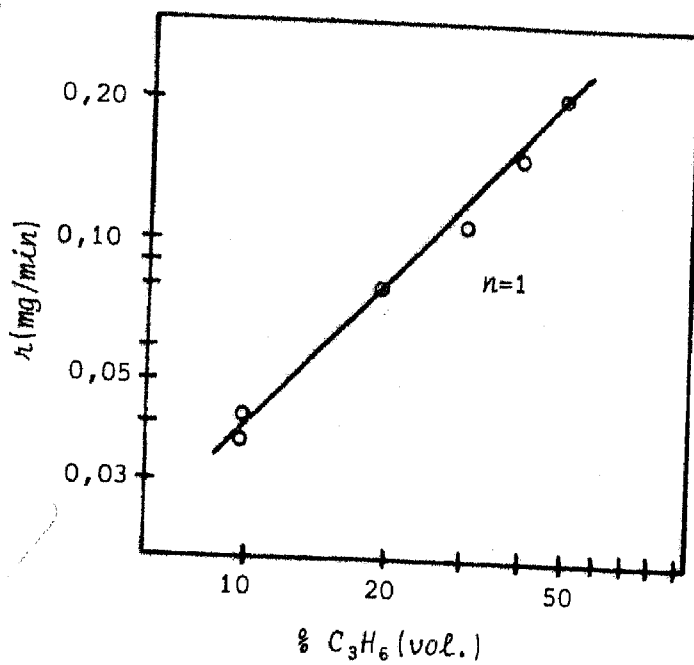


FIGURA 3.3. - Efeito da concentração de propileno sobre a velocidade de deposição de carbono

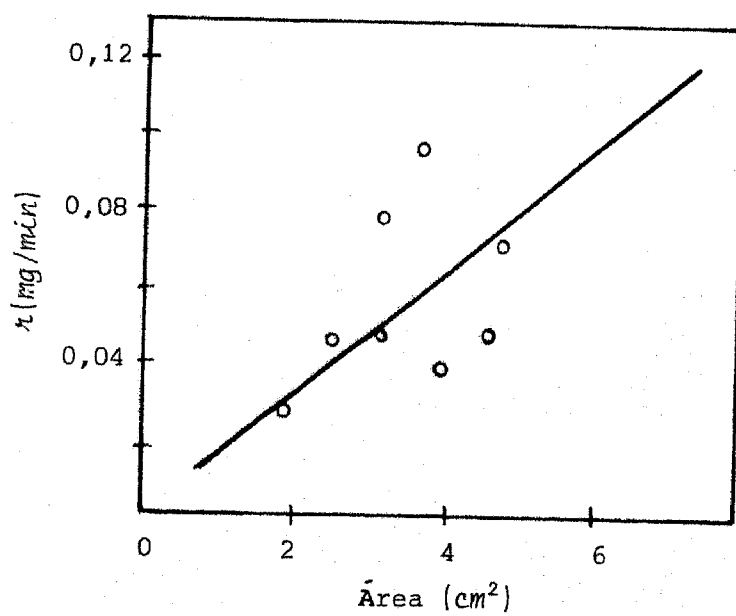


FIGURA 3.4. - Efeito da área da superfície metálica sobre a velocidade de deposição de carbono

Efeito da natureza da superfície

Usando as condições experimentais "standard", realizaram-se ensaios de deposição sobre diversos materiais: ferro, níquel, e cobre, para além da Manaurite 36 XS. As velocidades obtidas são apresentadas na Tabela 3.2.

Com excepção do ferro que, aparentemente, parece catalisar esta reacção, observa-se a mesma velocidade de deposição com todos os restantes materiais, dentro dos limites de reprodutibilidade, (inclusivê com o cobre, considerado um metal inerte).

A curva de deposição em ferro é apresentada na figura 3.5, já que nela se observa uma anomalia: com efeito, após uma fase inicial de grande actividade, a velocidade de deposição passa por um valor típico da formação de carbono nos restantes materiais ($r = 0,027 \text{ mg/mín.cm}^2$) evoluindo depois para um regime mais rápido ($r = 0,053 \text{ mg/mín.cm}^2$).

Este provete foi depois observado no microscópio electrónico, tendo-se verificado que parte do depósito inicial se havia destacado parcialmente do metal, apresentando assim uma superfície adicional para a deposição de carbono. Aliás, como pode observar-se na figura 3.10 (pág.76) aparece um depósito globular de carbono de ambos os lados da placa levantada, o que justifica que a velocidade observada corresponda a uma área aproximadamente dupla de área inicial do provete.

Efeito do pré-tratamento de superfície

Alguns provetes de Manaurite 36 XS foram submetidos a um pré-tratamento com hidrogênio ou dióxido de carbono a 700°C (durante 2 horas) e com vapor de água a 850°C (durante 8 horas), a fim de verificar se a natureza da superfície sofria alterações, de forma a originar diferentes regimes de deposição.

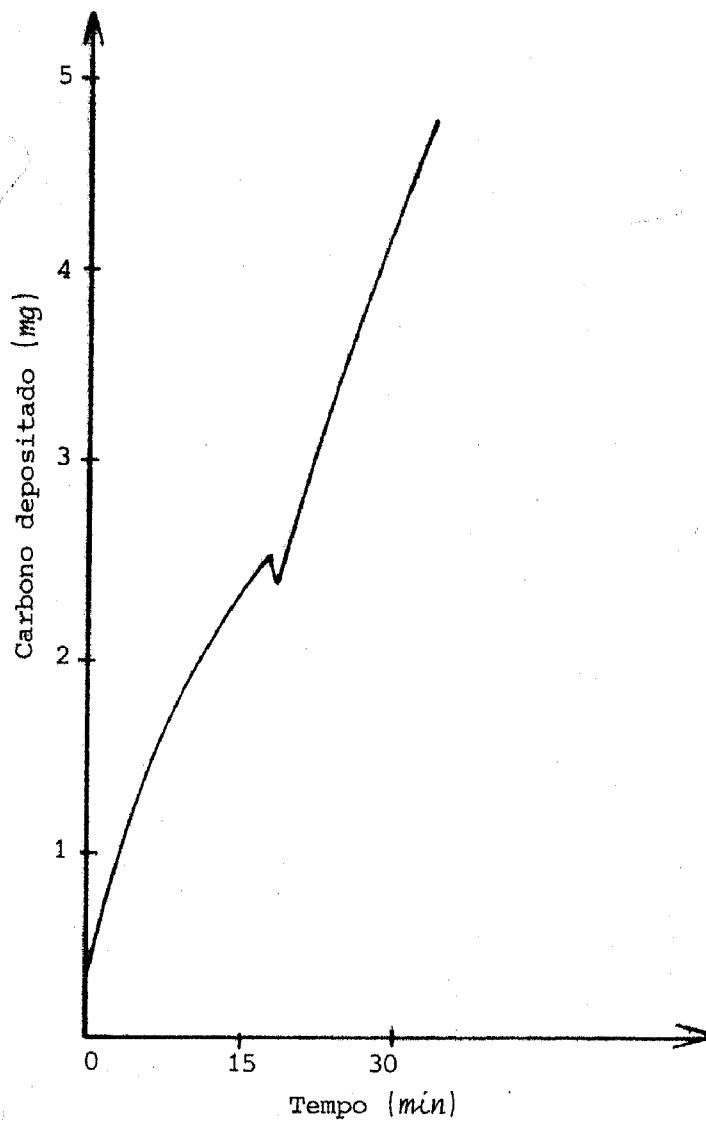


FIGURA 3.5. - Deposição de carbono a 850°C sobre um provete de ferro

TABELA 3.2. - Deposição de carbono em diferentes superfícies metálicas

(condições: 20% C_3H_6 ; $T = 850^{\circ}C$)

Ensaio nº	Superfície	Peso (mg)	Área (cm^2)	Velocidade ($mg/mín.cm^2$)	
				inicial	final
9	Manaurite	254,3	3,64	0,027	0,027
15	Ferro	140,7	3,57	0,114	0,027 → 0,053
16	Níquel	164,7	3,69	0,024	0,024
17	Cobre	366,8	4,21	0,025	0,024

TABELA 3.3. - Efeito do pré-tratamento da superfície (Manaurite 36 XS) sobre a velocidade de deposição

(condições: 20% C_3H_6 ; $T = 850 \pm 6^{\circ}C$)

Ensaio nº	Área (cm^2)	Pré-tratamento	Velocidade ($mg/mín.cm^2$)	
			inicial	final
3	3,79	$H_2(2h)$ a $700^{\circ}C$	0,0351	0,0282
6	3,52	$CO_2(2h)$ a $700^{\circ}C$	0,0344	0,0330
7	3,51	$H_2(2h)$ a $700^{\circ}C$	0,0444	0,0322
28	3,99	$Ar(1/2h) + H_2O(8h)$ a $850^{\circ}C$	0,0870	0,0228
29	3,99	$H_2O(8h)$ a $850^{\circ}C$	0,0238	0,0165

A Tabela 3.3. compara as velocidades de deposição de carbono medidas a 850°C , verificando-se que certos pré-tratamentos (nomeadamente com vapor de água e ar) podem provocar um efeito catalítico da superfície nas fases iniciais do processo, conduzindo a velocidades iniciais significativamente mais elevadas.

Este efeito deixa de se fazer sentir quando a superfície do provete fica encapsulada com carbono. Após este estado inicial, a velocidade de deposição apresenta valores semelhantes aos obtidos em ensaios "standard", sem qualquer pré-tratamento.

Estes resultados poderão ser interpretados tomando em consideração as observações microscópicas efectuadas, descritas na secção 3.2.2.

Efeito da adição de Hidrogênio ou Dióxido de Carbono à alimentação

Estudou-se também o efeito da adição quer de hidrogênio quer de dióxido de carbono à alimentação do reactor. Os ensaios efectuaram-se à temperatura de $850 \pm 2^{\circ}\text{C}$, sendo a composição da alimentação: 20% C_3H_6 , 40% N_2 e 40% H_2 ou CO_2 , com um caudal total de $250 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Os valores obtidos para a velocidade de deposição de carbono, nestas condições, são apresentadas na Tabela 3.4. Verifica-se que com dióxido de carbono na alimentação, as velocidades são apenas levemente inferiores às habituais. No entanto, a presença de hidrogênio na alimentação tem um efeito muito mais drástico, inibindo fortemente a deposição de carbono.

TABELA 3.4. - Efeito da adição de Hidrogénio ou Dióxido de Carbono à alimentação

(condições: 20% C_3H_6 + 40% N_2 + 40% H_2 ou CO_2)

Ensaio nº	Área (cm^2)	Gás adicionado	T ($^{\circ}C$)	Velocidade ($mg/min.cm^2$)
5	3,63	CO_2	830	0,0129
			850	0,0201
			870	0,0275
			890	0,0339
			830	0,0135
8	3,61	CO_2	850	0,0188
14	3,63	H_2	848	0,0036
18	3,47	H_2	500	-

3.2.2. OBSERVAÇÕES MICROESTRUTURAIS

Como já foi referido, observaram-se as estruturas dos depósitos de carbono e das superfícies metálicas no microscópio electrónico de varrimento.

a) Observação de superfícies metálicas após pré-tratamento

Amostras tratadas com Dióxido de Carbono a $700^{\circ}C$ (2h)

A microanálise (por EDAX) revela, após o pré-tratamento, um enriquecimento da superfície em crómio e ainda o aparecimento de algumas formações ricas em silício e nióbio. A superfície apresenta-se menos rica em ferro.

Os principais elementos constituintes apresentam os seguintes valores: 28,7% Cr, 35,6% Fe e 35,7% Ni (% em peso).

Amostras tratadas com Hidrogênio a 700°C (2h)

A microanálise da superfície dos provetes de Manaurite 36 XS, após este tratamento não revela diferenças significativas de composição: 27,5% Cr; 37,4% Fe e 35,1% Ni (% em peso).

Amostras tratadas com Vapor de água a 850°C (8h)

Neste caso, a superfície metálica aparece como que reticulada por agulhas muito finas, ricas em crômio e também com vestígios de silício; estes mesmos elementos aparecem ainda sob a forma de partículas mais ou menos esféricas, com elevado grau de cristalinidade.

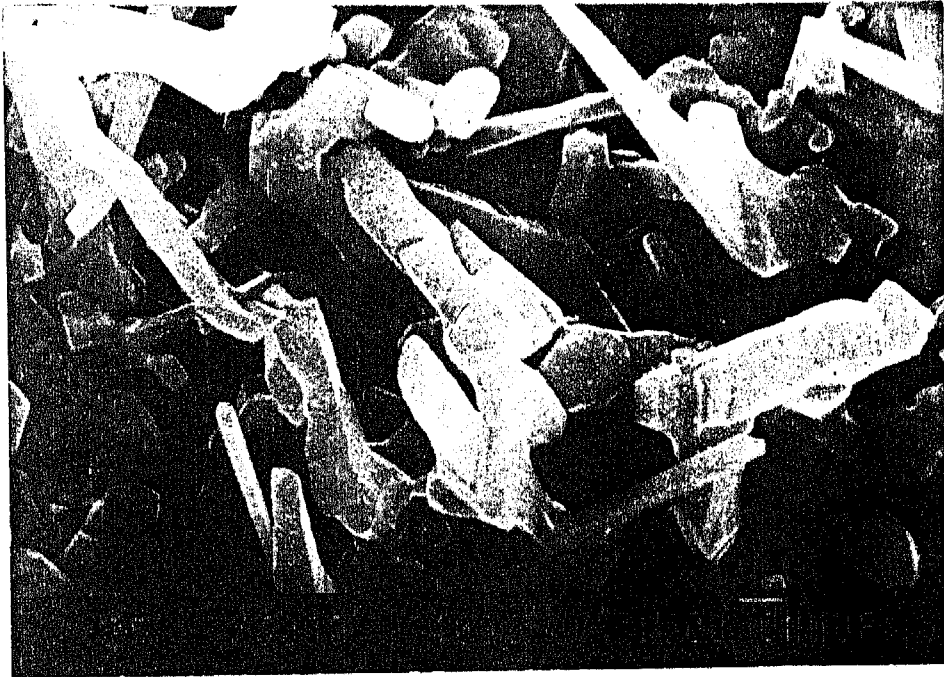
Em algumas zonas aparecem, ainda, filamentos angulosos facetados e de aspecto cristalino, muito ricos em ferro. Na figura 3.6 podem observar-se dois aspectos da superfície metálica pré-tratada com vapor de água.

b) Observação das amostras após deposição de carbono

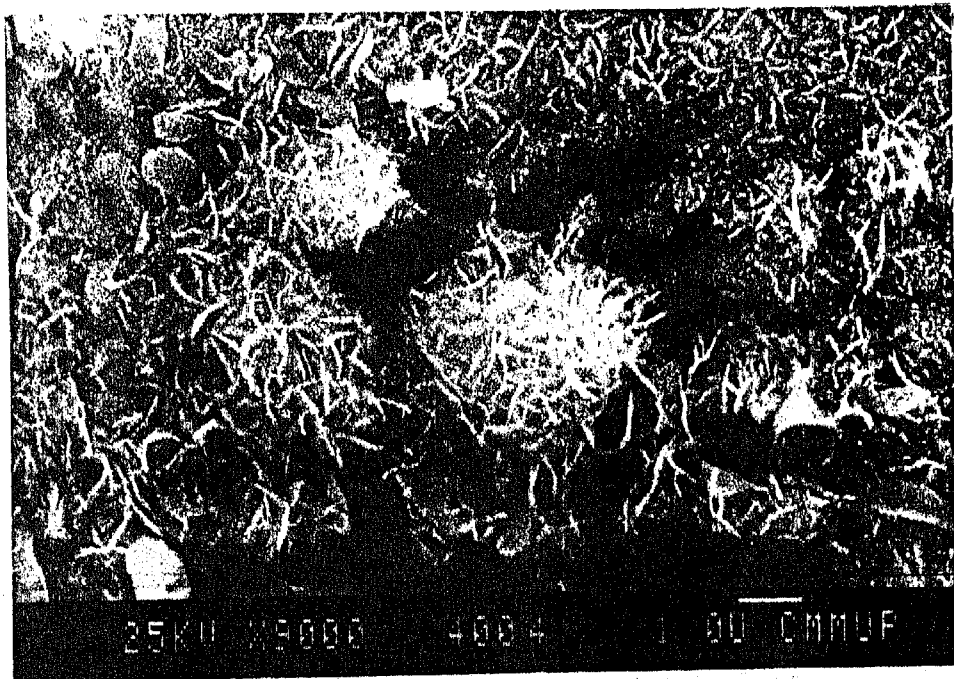
Baixas temperaturas

Os depósitos de carbono obtidos sobre provetes de Manaurite 36 XS a temperaturas da ordem dos 500 - 600°C e a partir de uma alimentação "standard", apresentam uma estrutura tipicamente filamentar, como se pode observar na figura 3.7.

O carbono aparece predominantemente sob a forma de filamentos, por vezes extremamente finos, e cobrindo toda a superfície como um véu; em certas zonas destacam-se novelos constituídos por inúmeros filamentos entrelaçados.



A

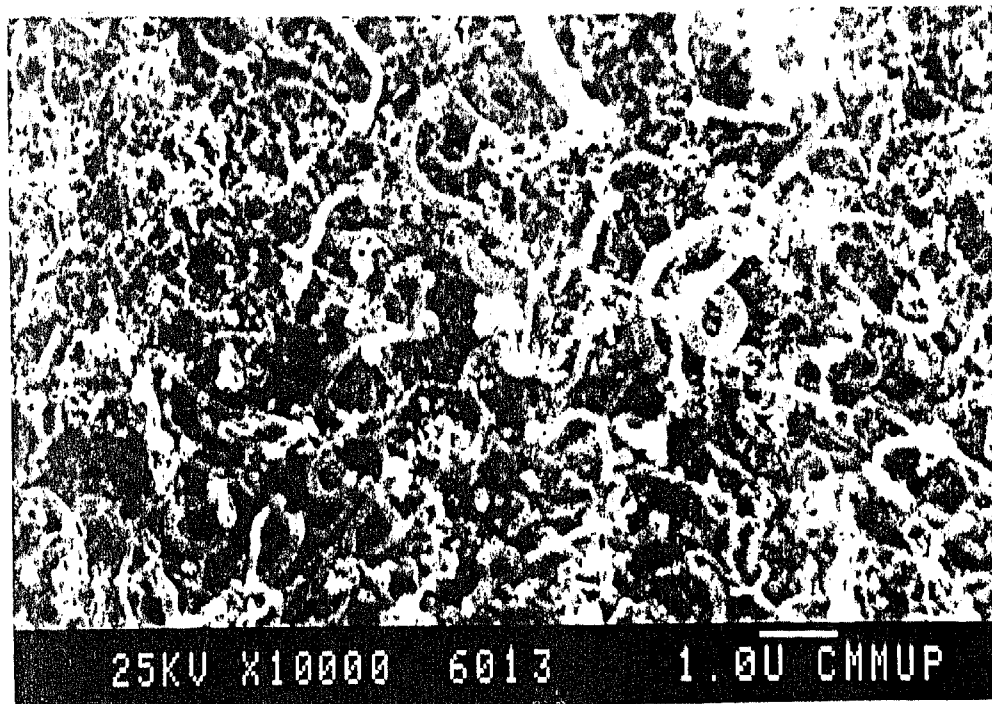


B

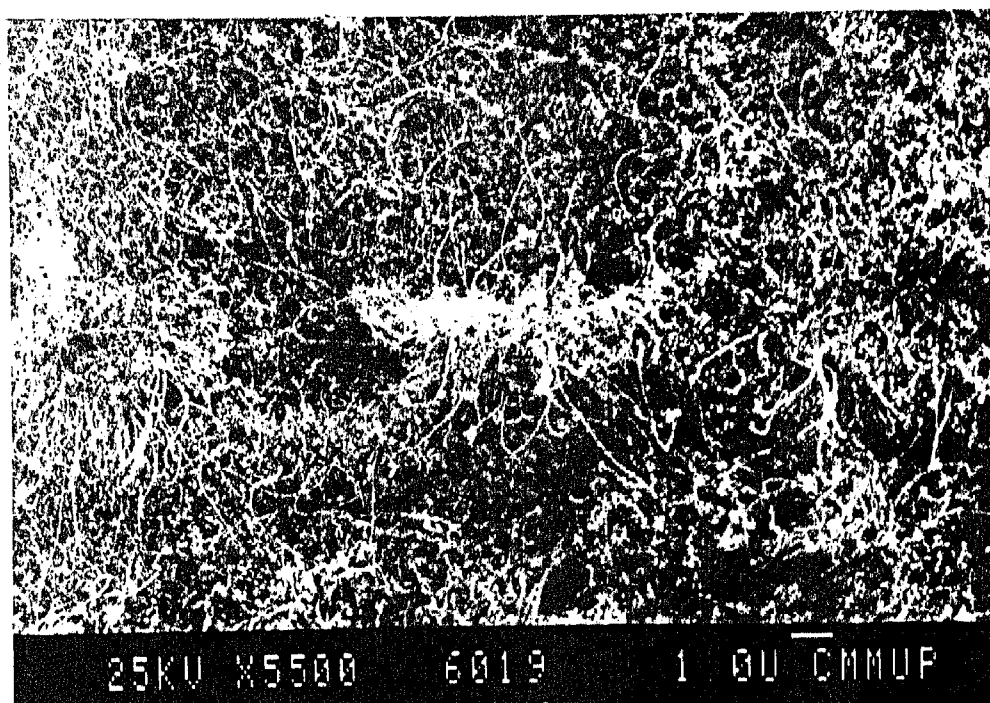
FIGURA 3.6 - Superfície do provete de Manaurite 36 XS após tratamento com vapor de água a 850^oC.

A. Filamentos angulosos ricos em ferro

B. Formações esféricas ricas em cromo e silício



A



B

FIGURA 3.7 - Depósitos de carbono filamentar, obtidos sobre Manaurite 36 XS, por pirólise de C_3H_6 a $600^{\circ}C$.

Altas temperaturas

Verifica-se que os depósitos de carbono obtidos sobre provetes metálicos, por pirólise de propileno na gama de temperaturas entre 800 e 900°C, apresentam sempre estruturas semelhantes, independentemente da natureza do substrato ou sua área, bem como da composição da alimentação.

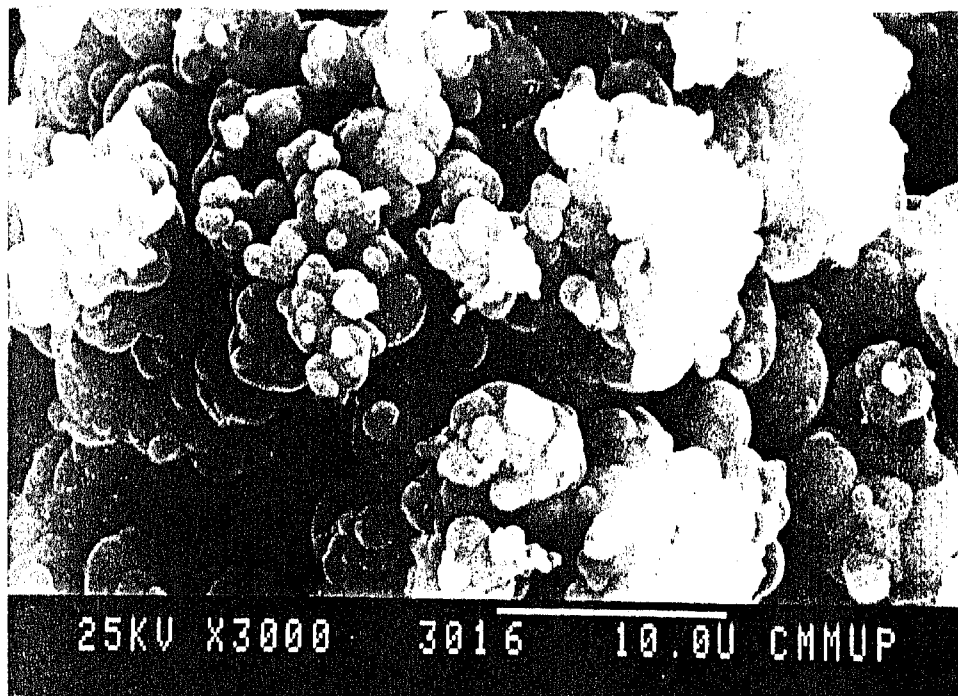
A estrutura destes depósitos é sempre globular, aparecendo os glóbulos carbonosos disseminados por toda a superfície metálica, em maior ou menor concentração (figura 3.8).

Nas amostras que sofreram pré-tratamento e nos depósitos obtidos a partir da pirólise de misturas de propileno, com hidrogênio ou dióxido de carbono, para além das formas globulares de carbono nota-se a existência de uma película muito rica em crômio (óxido de crômio) que, de uma forma geral, reveste quase completamente a placa metálica.

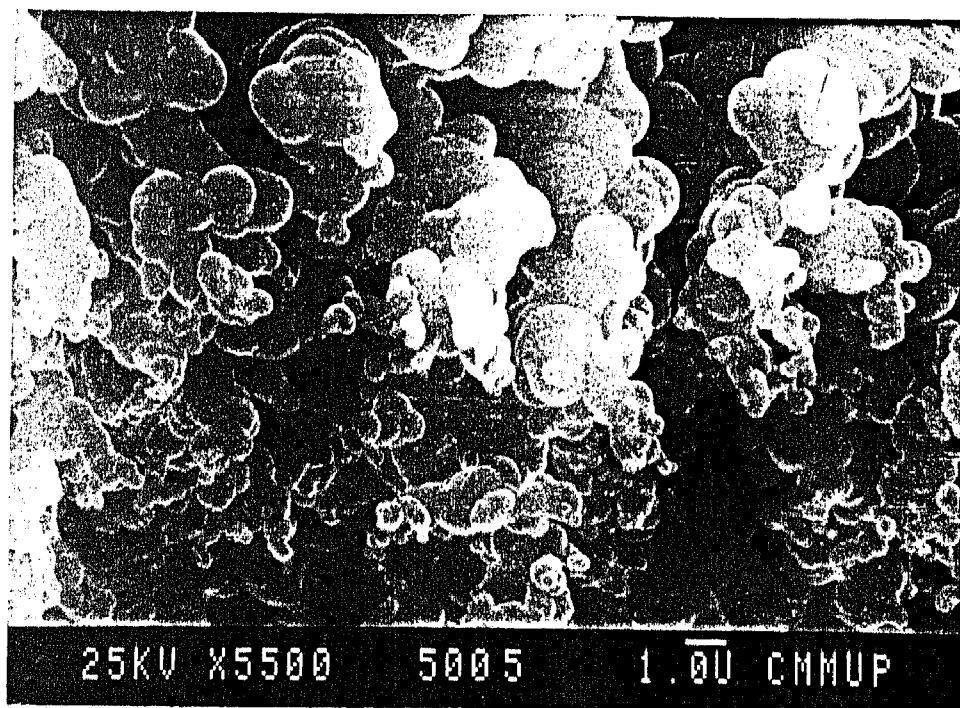
Nas amostras que sofreram pré-tratamento com dióxido de carbono a 700°C (2h) observa-se a existência da película de óxido de crômio quer na superfície do provete quer na face interior dos filmes de carbono, uma vez destacados da base metálica.

As amostras pré-tratadas com hidrogênio, nas mesmas condições, apresentam igualmente um filme de óxido de crômio mas, mais fino e não tão generalizado como no caso anterior. Na figura 3.9 podem observar-se dois aspectos da película de óxido de crômio sobre a superfície metálica, obtidos em condições experimentais distintas.

A observação dos depósitos de carbono obtidos sobre provetes de ferro revela a existência de formas globulares sobre toda a superfície, tanto sob a forma de um granulado fino como de glóbulos maiores e bem destacados. Na parte central do provete verifica-se a existência de algumas placas de depósito destacadas da base; observando cuidadosamente a superfície dessas placas vêm-se formas globulares semelhantes de um lado e de outro, o que sugere que, ainda dentro do reactor, as placas de depósito se tenham destacado, permitindo assim a deposição de novos glóbulos de carbono (figura 3.10).



A

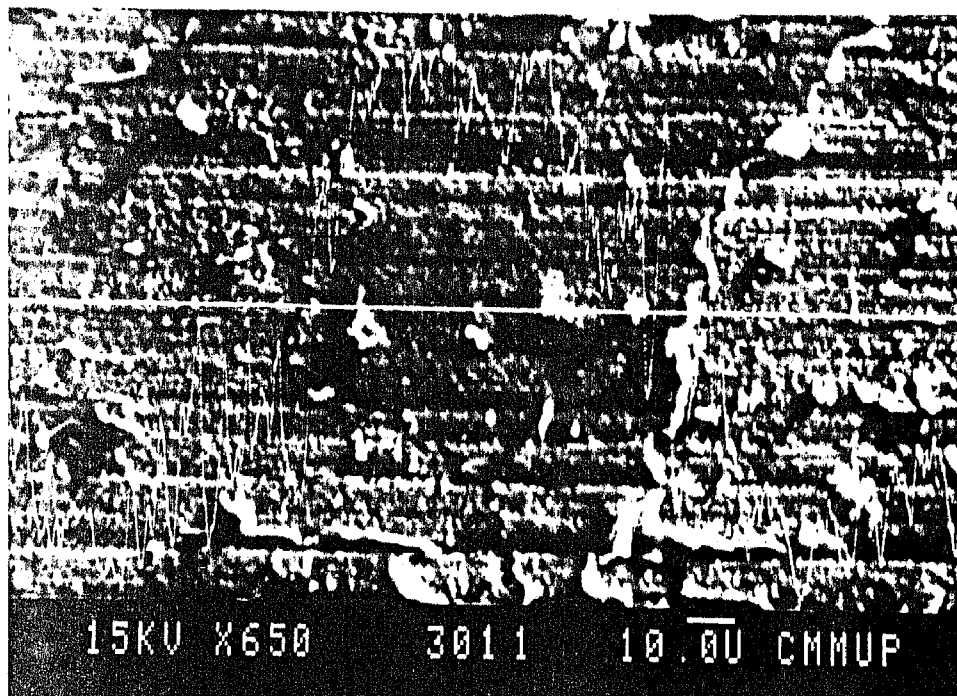


B

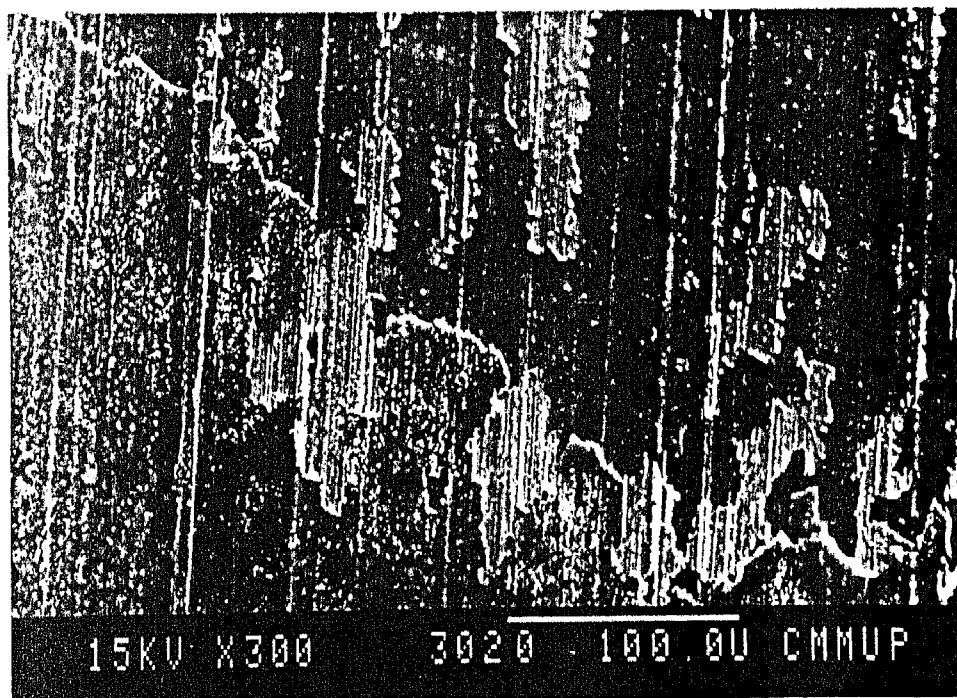
FIGURA 3.8 - Depósitos de carbono pirolítico, obtidos por pirólise de C_3H_6 a $850^{\circ}C$.

A. Provette de Manaurite 36 XS

B. Provette de cobre



A



B

FIGURA 3.9 - Aspectos da película de óxido de crômio

A. Provete pré-tratado com dióxido de carbono.
Pirólise de C_3H_6 a $850^{\circ}C$.

B. Pirólise de C_3H_6/CO_2 a $850^{\circ}C$

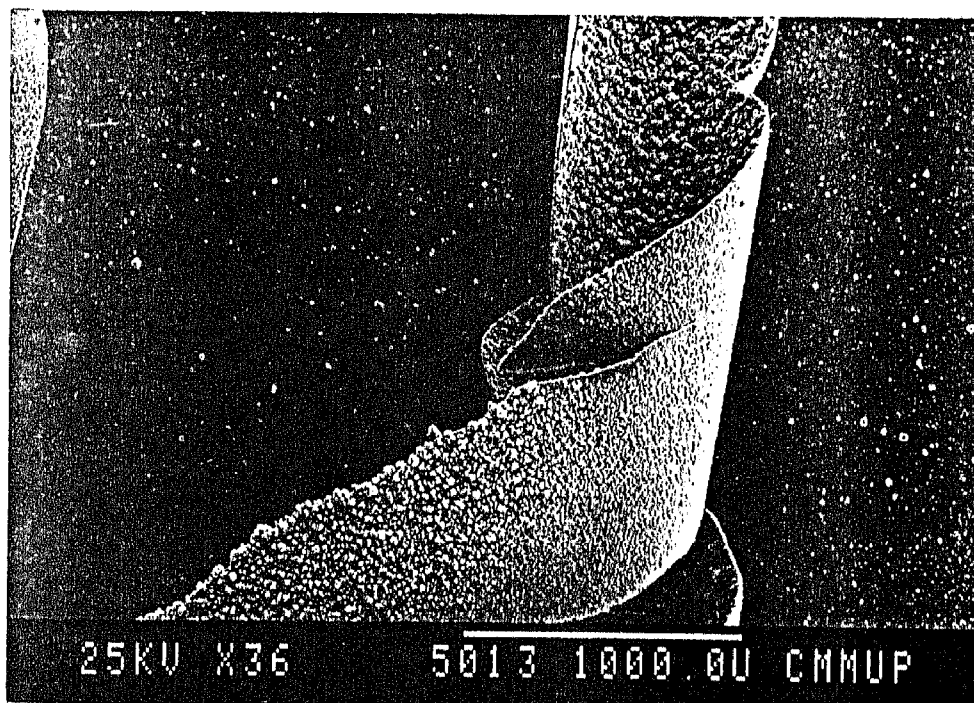


FIGURA 3.10 - Depósito de carbono pirolítico sobre provete de ferro

3.3. GASIFICAÇÃO DOS DEPÓSITOS DE CARBONO

Os ensaios de gasificação efectuaram-se sobre os depósitos obtidos em provetes de Manaurite 36 XS por pirólise de propileno (20%, em azoto) a $855 \pm 10^{\circ}\text{C}$, tendo-se usado como agentes de gasificação dióxido de carbono, vapor de água e ar.

Uma vez que a velocidade de gasificação varia no decurso do ensaio, a análise cinética baseou-se nas velocidades máximas de gasificação - $r_g = -(dw/dt)_{m\acute{a}x}$, determinadas a partir das curvas experimentais.

3.3.1. GASIFICAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO

Para determinar a gama de temperaturas mais adequada para a gasificação dos depósitos com dióxido de carbono começou por se efectuar um termograma com este gás (100% de dióxido de carbono e um caudal de $230 \text{ cm}^3/\text{min}$); verificou-se que a gasificação começava a processar-se cerca dos 945°C e se prolongava para além dos 990°C , temperatura a que se terminou o ensaio. Em face destes resultados, os ensaios isotérmicos foram realizados a temperaturas entre 950 e 990°C . As curvas de gasificação apresentam o aspecto representado na figura 3.11 a partir das quais se pode observar que a velocidade máxima de gasificação ocorre quase no início da reacção, diminuindo depois lentamente até atingir um patamar ($r_g = 0$),

Nos ensaios de gasificação com dióxido de carbono nunca se conseguiu remover completamente o depósito carbonoso dos provetes metálicos; a percentagem máxima de gasificação conseguida foi de 80%, a 950°C .

Como se pode observar também na figura 3.11, a velocidade máxima de gasificação aumenta com a temperatura; essa relação está expressa num gráfico de Arrhenius (figura 3.12), sendo a energia de activação correspondente de 359 KJ/mol .

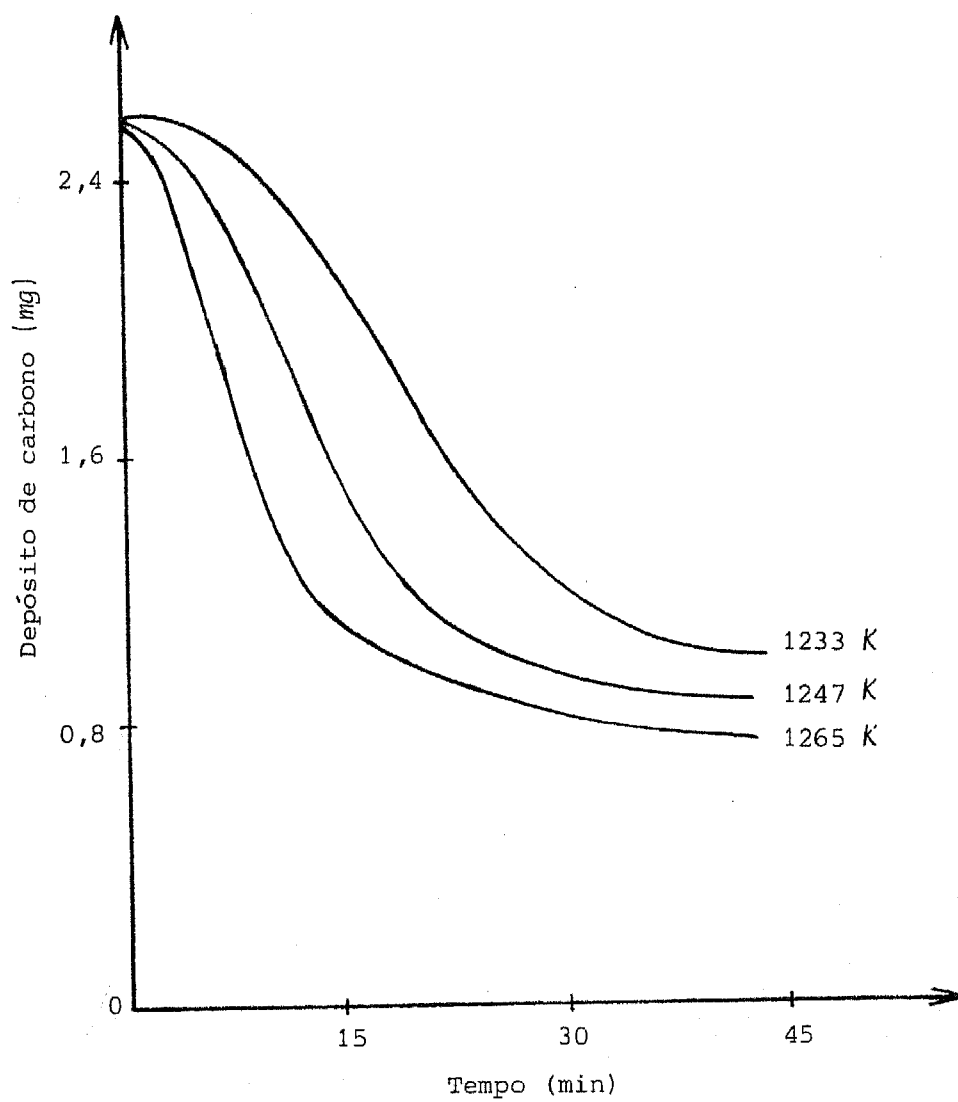


FIGURA 3.11. - Curvas de gasificação com dióxido de carbono (100% vol.)

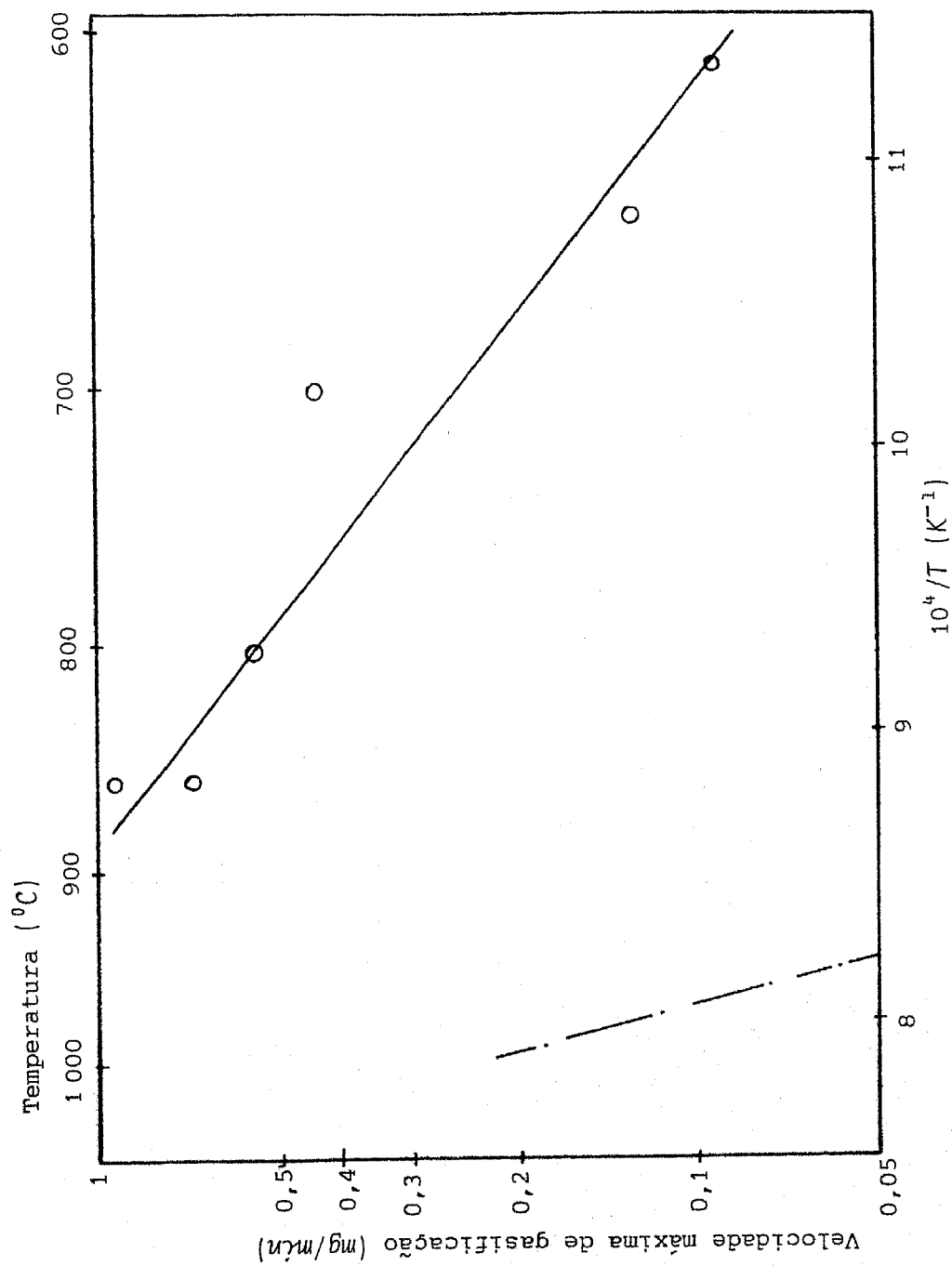


FIGURA 3.12. - Gráfico de Arrhenius para a gasificação de carbono com ar(O), CO₂(X) e H₂O(·)

Para uma temperatura de $960^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ estudou-se a dependência da velocidade máxima de gasificação com a concentração de dióxido de carbono (na gama de concentrações de 20 a 100%), verificando-se que a reacção é de ordem $1/2$ (figura 3.13).

Verificou-se ainda que a velocidade máxima de gasificação é independente da massa inicial de depósito de carbono, mediante ensaios efectuados com depósitos de 2,5 a 16 mg (Tabela 3.5).

Pode explicar-se o facto com base na ausência de porosidade do carbono, isto é, a superfície exposta é fundamentalmente a superfície externa, com uma área determinada pela área do provete metálico.

Realizaram-se também ensaios de gasificação sobre depósitos de carbono, "envelhecidos" por aquecimento em atmosfera de azoto, a 860°C e durante 8 h. Na figura 3.14 comparam-se as curvas de gasificação de um destes ensaios e de um ensaio normal, isto é, um ensaio em que a gasificação se fez imediatamente após a deposição de carbono.

Como se pode observar, o "envelhecimento" do depósito dificulta significativamente a gasificação: velocidade máxima inferior e menor conversão ao fim de determinado tempo.

Conforme se referiu na secção 3.2.1., efectuaram-se ensaios de deposição de carbono nas condições habituais sobre superfícies previamente tratadas com vapor de água a temperaturas elevadas; posteriormente procedeu-se à gasificação destes depósitos com dióxido de carbono (100%) a 960°C e determinou-se a sua velocidade máxima. Os resultados obtidos estão também incluídos na Tabela 3.5.

Como se pode observar, o pré-tratamento dos provetes metálicos permite uma gasificação muito mais rápida e em maior extensão do que a gasificação do carbono obtido em condições normais, sem qualquer pré-tratamento.

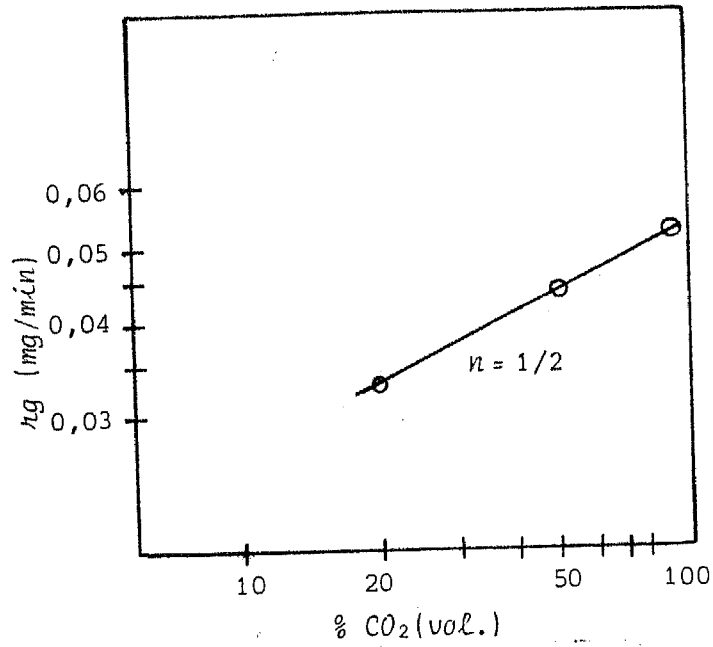


FIGURA 3.13. - Efeito da concentração de dióxido de carbono sobre a velocidade máxima de gasificação de carbono

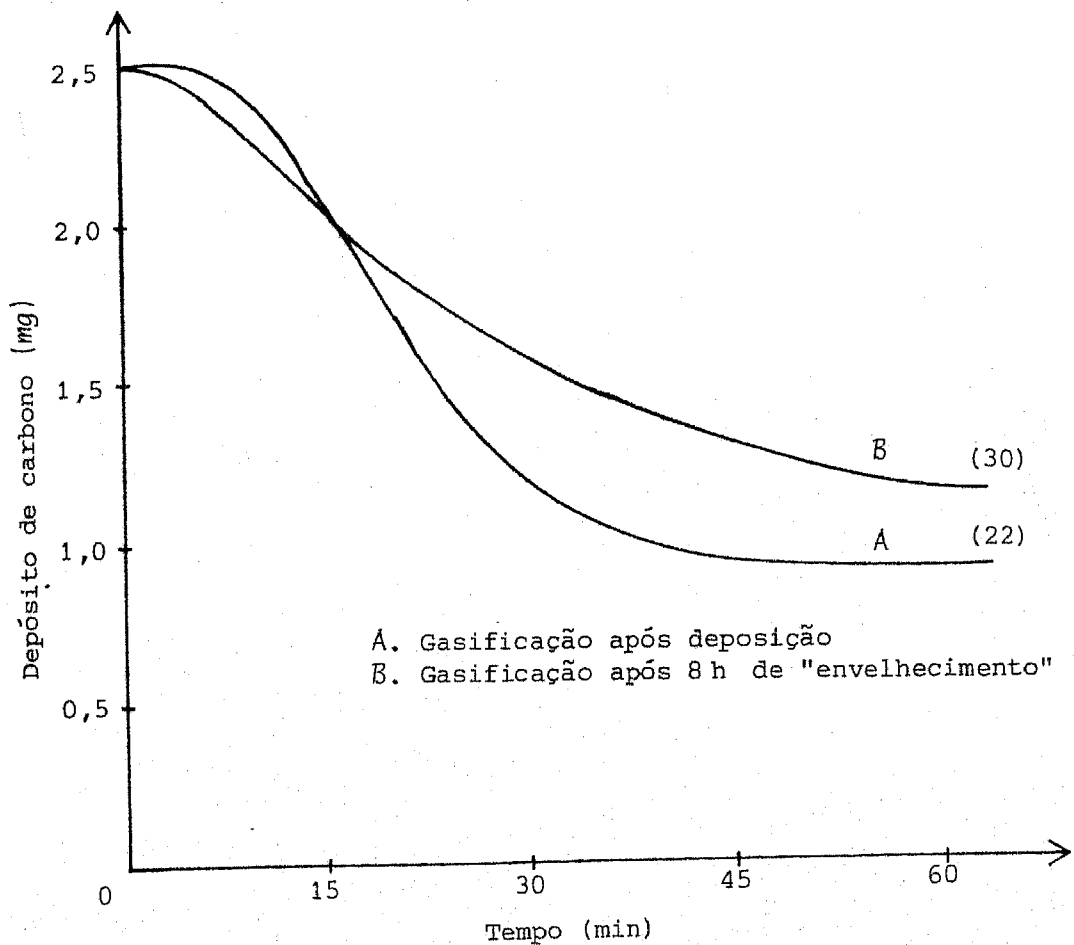


FIGURA 3.14. - Gasificação de carbono com dióxido de carbono

TABELA 3.5. - Gasificação com dióxido de carbono, dos depósitos carbonosos obtidos sobre Manaurite 36 XS.

Condições e resultados

Ensaio nº	Área (cm ²)	Depósito (mg)	T (°C)	CO ₂ (cm ³ /min)	N ₂ (cm ³ /min)	Velocidade máxima (mg/min)	% gasificação
21	3,37	16	900 950	230 "	- -	- 0,049	64,2
22	3,42	2,5	960	"	-	0,071	65,1
23	3,71	"	974	"	-	0,107	72,6
24	3,60	"	992	"		0,174	76,6
25	3,83	"	950	"		0,062	80,0
26	3,81	7,5	964	"		0,067	72,0
27	3,24	5	964	"		0,064	70,4
28	3,99	2,5	962	"	-	0,325 *	86,4
29	3,99	"	960	"	-	0,149 **	84,8
30	3,51	"	962	"		0,041 ***	59,0
37	3,52	"	960	115	115	0,043	70,5
38	3,96	"	962	46	184	0,033	68,3
50	3,95	"	960	230	-	0,052 ***	60,8

* Pré-tratamento do provete metálico, a 850⁰C, com ar (1/2 h) + H₂O (8 h)

** Pré-tratamento do provete metálico, a 850⁰C com H₂O (8 h)

*** Envelhecimento do depósito em atmosfera de N₂ a 850⁰C (8 h)

3.3.2. GASIFICAÇÃO COM VAPOR DE ÁGUA

A gasificação dos depósitos de carbono com vapor de água foi bastante mais difícil de estudar, nomeadamente devido às oscilações da microbalança originadas pelo sistema de produção de vapor.

O vapor de água foi produzido da forma descrita na secção 2.2.3. e nas seguintes condições:

N_2 (borbulhadores) - $80 \text{ cm}^3/\text{min}$

Temperatura do banho - 98°C

às quais corresponde um débito de vapor de água de $222 \text{ cm}^3/\text{min}$ ($0,00907 \text{ mol}/\text{min}$).

As curvas de gasificação com vapor de água apresentam um traçado idêntico às curvas obtidas com dióxido de carbono (figura 3.6) bem como velocidades comparáveis.

Realizaram-se ensaios de gasificação com igual concentração de vapor de água na alimentação (fluxo de azoto pela cabeça da microbalança igual a $200 \text{ cm}^3/\text{min}$) a temperaturas entre 950 e 995°C . A dependência da velocidade com a temperatura está expressa num gráfico de Arrhenius (figura 3.12), a partir do qual se verifica que a energia de activação correspondente é de $382 \text{ KJ}/\text{mol}$.

À temperatura de 965°C e na gama de concentrações de vapor de água de 30 a 55% a reacção de gasificação com vapor de água é de 1ª ordem. Para modificar a concentração de água na mistura reacional alterou-se o débito de azoto que circula pela cabeça da microbalança. A Tabela 3.6 apresenta os valores das velocidades de gasificação obtidas nos diversos ensaios.

TABELA 3.6. - Gasificação com vapor de água dos depósitos carbonosos obtidos sobre Manaurite 36 XS (depósitos de 2,5 mg)

Condições e resultados

Ensaio nº	Área (cm ²)	T (°C)	H ₂ O (% vol)	Velocidade (mg/mín)	Gasificação %
54	3,71	960	44,2	0,10 - 0,15	52
55	3,43	960	"	0,11 - 0,17	54
56	3,90	990	"	0,24	52
57	3,54	975	"	0,11 - 0,19	60
58	3,75	850	"	0,06 - 0,10	64
59	3,72	994	"	0,12 - 0,18	68
60	3,71	965	36,9	0,05 - 0,09	56
61	3,92	965	55,2	0,11 - 0,17	56
63	3,92	965	36,9	0,07	52

TABELA 3.7. - Gasificação com ar dos depósitos carbonosos obtidos sobre Manaurite 36 XS (depósitos de 2,5 mg)

Condições e resultados

Ensaio nº	Área (cm ²)	T (°C)	Ar (% vol)	Velocidade (mg/mín)
42	3,89	860	20	0,565
43	3,73	"	40	0,980
44	3,88	"	50	0,857
45	3,80	858	40	0,730
46	3,84	960	"	0,533
47	3,97	910	"	0,740
49	3,99	960	"	0,590
52	3,82	704	"	0,434
53	3,78	608	"	0,903
62	3,99	654	"	0,127

3.3.3. GASIFICAÇÃO COM AR

Como se pode observar na Tabela 3.7, as velocidades de gasificação de depósitos de carbono com ar são bastante superiores às observadas anteriormente com dióxido de carbono e vapor de água.

O caudal total utilizado nestes ensaios foi de $230 \text{ cm}^3/\text{min}$, análogo ao usado com dióxido de carbono, mas a concentração máxima de ar atingida foi apenas de 50%.

Nestas condições verificou-se a rápida e, a maior parte das vezes, completa gasificação dos depósitos.

Na gama de temperaturas entre 600 e 860°C determinou-se uma energia de activação de 75 KJ/mol , a partir do gráfico de Arrhenius da figura 3.12.

A temperatura de 860°C e para concentrações de ar na mistura reaccional na gama de 20 a 50%, verifica-se uma ordem de reacção de $1/2$ (tabela 3.7).

Verifica-se ainda que, para temperaturas superiores a 860°C , começam a fazer-se sentir limitações de transferência de massa o que se traduz em velocidades de gasificação que não aumentam com a temperatura.

3.3.4. CICLOS DE DEPOSIÇÃO E GASIFICAÇÃO

Para estudar o efeito da repetição dos processos de deposição-gasificação de carbono, realizaram-se séries de ensaios, sobre o mesmo provete metálico, com 3 ciclos de deposição-gasificação. Em todos os ensaios, as reacções de deposição foram efectuadas em condições semelhantes:

Alimentação	$20\% \text{ C}_3\text{H}_6 + 80\% \text{ N}_2$ (% em volume)
Caudal total	$250 \text{ cm}^3/\text{min}$
Temperatura	$860 \pm 3^\circ\text{C}$

e obtendo-se sempre um depósito de carbono de $2,5 \text{ mg}$.

No 1º tipo de ensaios, após cada deposição efectuou-se a gasificação do depósito com vapor de água (100%) a 960°C, num forno tubular. Como são as deposições se efectuaram na microbalança, nestes ensaios apenas se mediram as velocidades de deposição sucessivas, que se apresentam na Tabela 3.8.

Na 2ª série de ensaios, a gasificação dos depósitos carbonosos foi efectuada com dióxido de carbono (100%) a 960°C pelo que foi possível realizar integralmente na microbalança os ciclos de deposição-gasificação.

Na Tabela 3.9 apresentam-se os valores das velocidades de deposição e gasificação para os três ciclos.

Na 3ª série de ensaios efectuou-se a gasificação dos depósitos carbonosos com ar (40%) a 860°C. Na Tabela 3.10 encontram-se valores obtidos para as velocidades de deposição e gasificação.

TABELA 3.8. - Ciclos de deposição-gasificação de carbono
Deposição com 20% C_3H_6 a 860°C
Gasificação com 100% H_2O a 960°C

Ensaio nº	Área (cm^2)	Ciclo	Veloc. deposição ($mg/mín$)	
			inicial	final
33	4,04	1º	0,113	0,113
		2º	0,108	0,092
		3º	0,116	0,091

TABELA 3.9. - Ciclos de deposição-gasificação de carbono. Deposição com 20% C_3H_6 a 860°C. Gasificação com 100% CO_2 a 960°C

Ensaio nº	Área (cm^2)	Ciclo	Veloc. deposição ($mg/mín$)		Veloc. gasificação ($mg/mín$)
			inicial	final	
36	4,00	1º	0,087	0,087	0,071
		2º	0,139	0,097	0,096
		3º	0,192	0,110	0,084

TABELA 3.10. - Ciclos de deposição-gasificação. Deposição com 20% C_3H_6 a $860^{\circ}C$. Gasificação com 40% Ar a $860^{\circ}C$

Ensaio nº	Área (cm^2)	Ciclo	Veloc. deposição (mg/min)		Veloc. gasificação (mg/min)
			inicial	final	
40	3,90	1º	0,102	0,102	0,585
		2º	0,096	0,086	0,69
		3º	0,081	0,081	

3.3.5. OBSERVAÇÕES MICROESTRUTURAIS

Após os ensaios de deposição e gasificação de carbono, observou-se a superfície dos provetes metálicos no microscópio electrónico de varrimento.

Gasificação com dióxido de carbono e vapor de água

Após a gasificação com dióxido de carbono ou vapor de água, observa-se sobre toda a superfície dos provetes uma película uniforme, extremamente fina (tão fina, que não se consegue distinguir a sua estrutura com clareza) e muito ramificada. A superfície apresenta-se muito rica em crómio e, ocasionalmente, aparecem vestígios de nióbio. Nas zonas dos provetes onde ainda existe algum depósito, este apresenta a forma globular característica.

Gasificação com ar

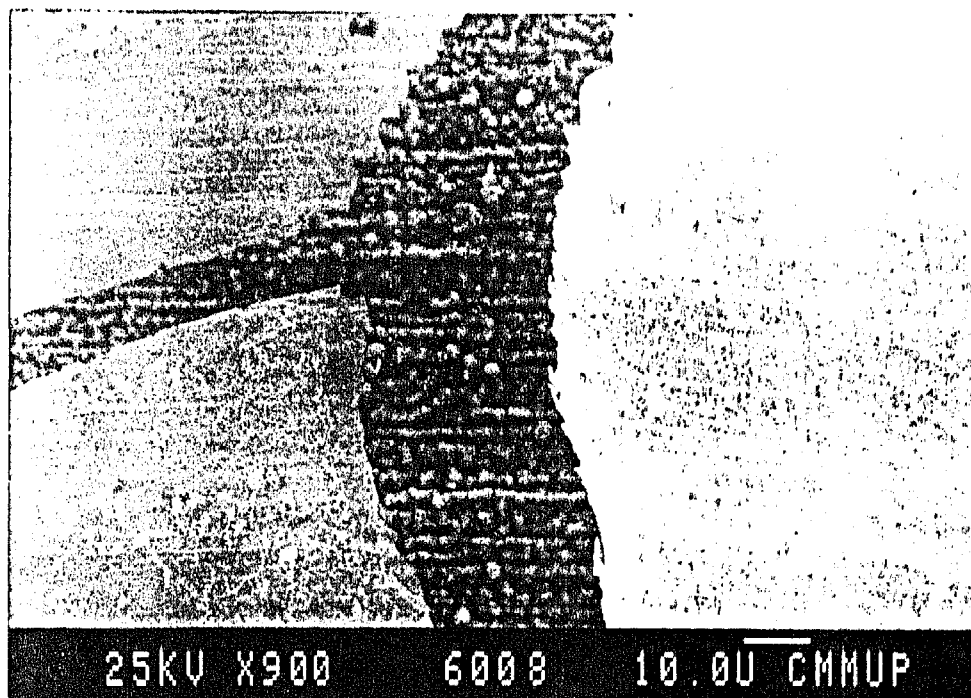
Após gasificação do depósito de carbono com ar, a superfície metálica dos provetes apresenta-se muito picada e sobre ela aparecem escamas, de granulado muito fino, muito ricas em cromo (figura 3.15A). A própria superfície metálica apresenta-se mais rica em cromo do que inicialmente.

Ocasionalmente, aparecem também formações do tipo nodular, muitas ricas em cromo e com vestígios de nióbio.

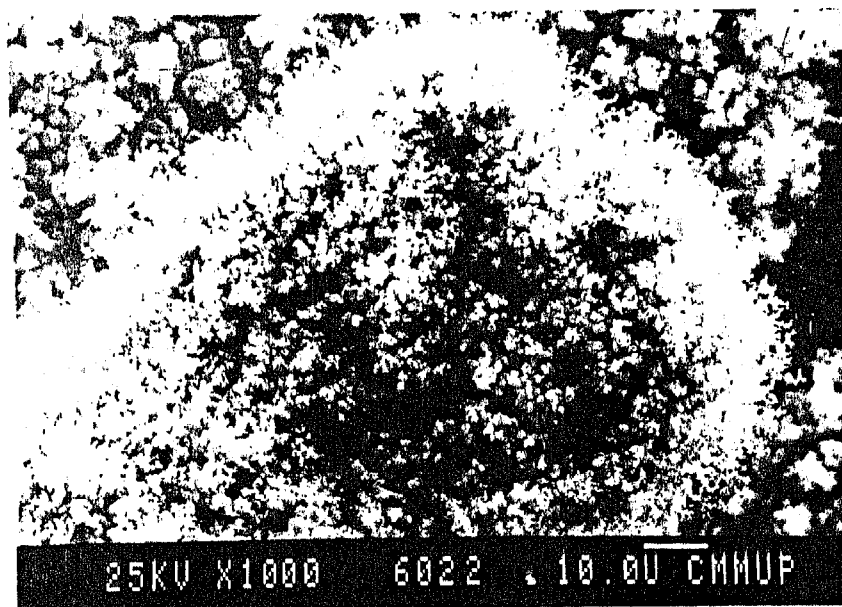
Em certas regiões do provete, a superfície apresenta-se bastante granulada e com formações contendo uma percentagem razoável em silício.

Na série de ensaios de deposição de carbono-gasificação com ar observou-se também a superfície metálica após a 2ª gasificação, verificando-se que, genericamente, o seu aspecto é idêntico ao observado após a 1ª gasificação. As escamas ricas em cromo aparecem mais abundantes e nota-se sob elas um fundo rugoso que, provavelmente, lhes dará origem.

Quando se efectua nova deposição, os glóbulos de carbono aparecem sobre a superfície e também sobre as escamas (figura 3.15B).



A



B

FIGURA 3.15 - A, Superfície metálica após gasificação do depósito de carbono com ar.

B, Carbono pirolítico sobre a superfície metálica anterior

3.4. ESTUDO DE AMOSTRAS DE COQUE

Nesta secção descrevem-se os ensaios realizados sobre amostras de coque provenientes de uma unidade industrial de pirólise com vista ao estudo da sua gasificação e caracterização textural. Usaram-se essencialmente duas amostras de coque; uma, proveniente do espelho inferior do permutador TLE e outro proveniente de um dos tubulares do "steam-cracker" (SC). Fizeram-se ainda algumas determinações sobre amostras de coque dos tubos do permutador TLE (T - TLE).

3.4.1. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

A Tabela 3.11 apresenta os resultados da caracterização textural das amostras de coque. Na determinação da porosidade, o valor da massa específica real considerado, para qualquer amostra, foi de $2,26 \text{ g/cm}^3$ ou seja, o correspondente à grafite.

3.4.2. OBSERVAÇÃO MICROESTRUTURAL

A amostra de coque proveniente do "steam-cracker" foi observada no microscópio electrónico. Este depósito, com 3-6 mm de espessura, apresenta duas camadas; a observação da amostra do topo, não revelou concentração significativa de metais ao longo da sua espessura.

A face convexa da amostra, interface com o metal, de aspecto granuloso, apresenta vestígios de ferro e níquel (especialmente do primeiro) e ainda bastante enxofre (figura 3.16). As partículas metálicas, com 2-3 μm de diâmetro, estão muito dispersas, como pode verificar-se na imagem de electrões retrodifundidos da figura 3.17A.

ESCALA: LINEAR E= 1.0

S

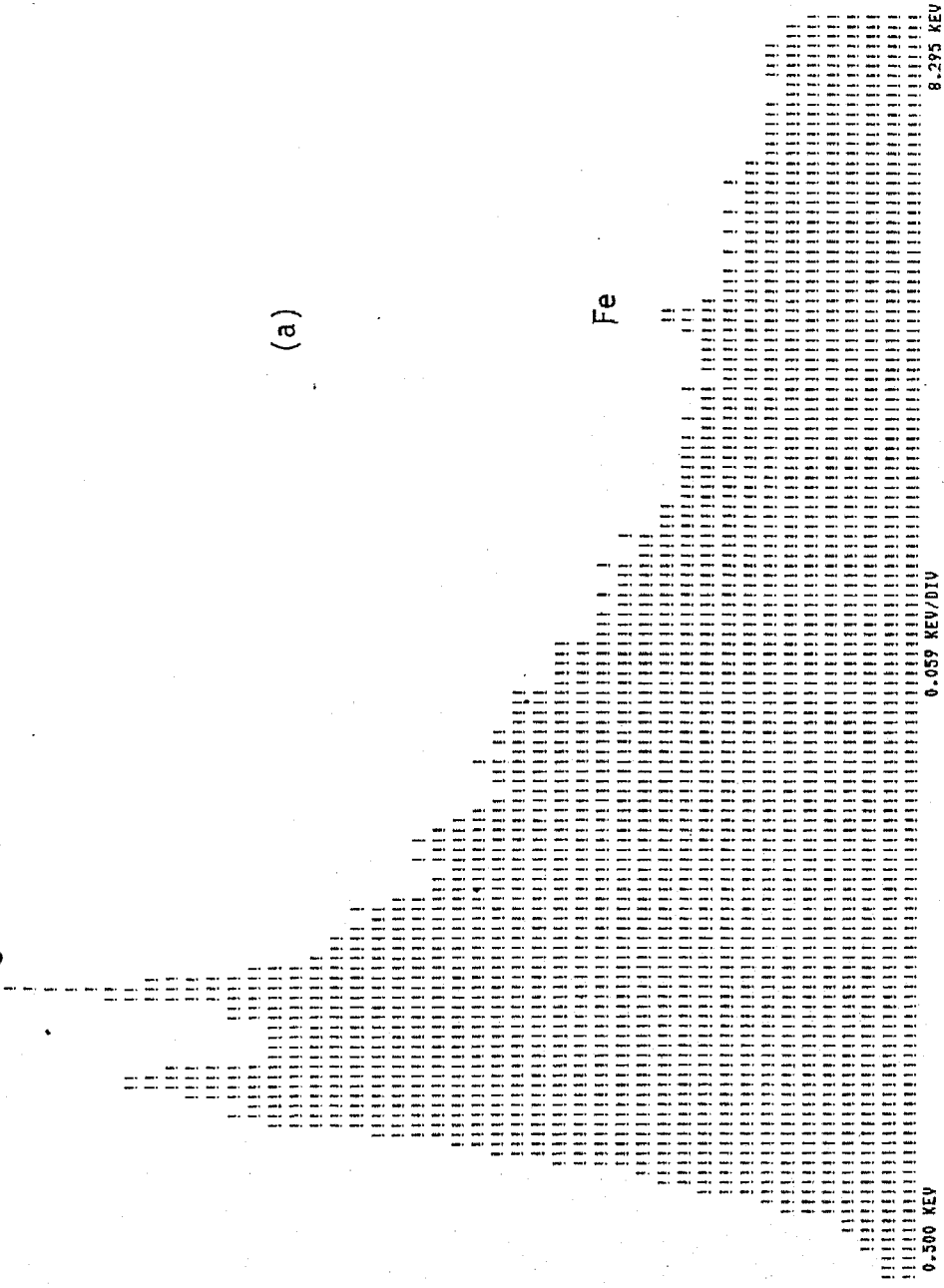
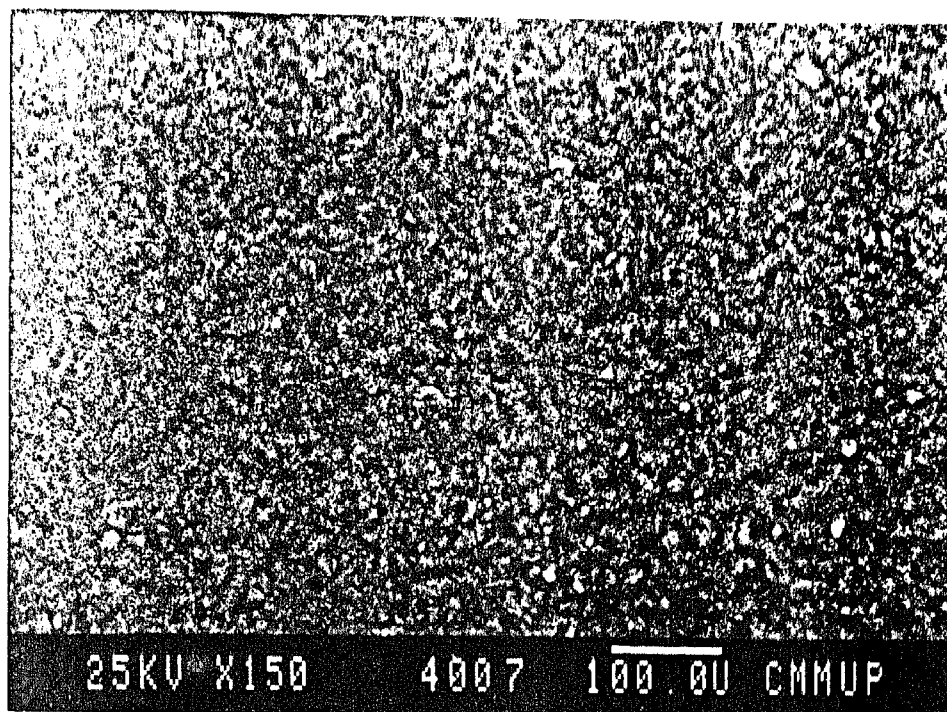
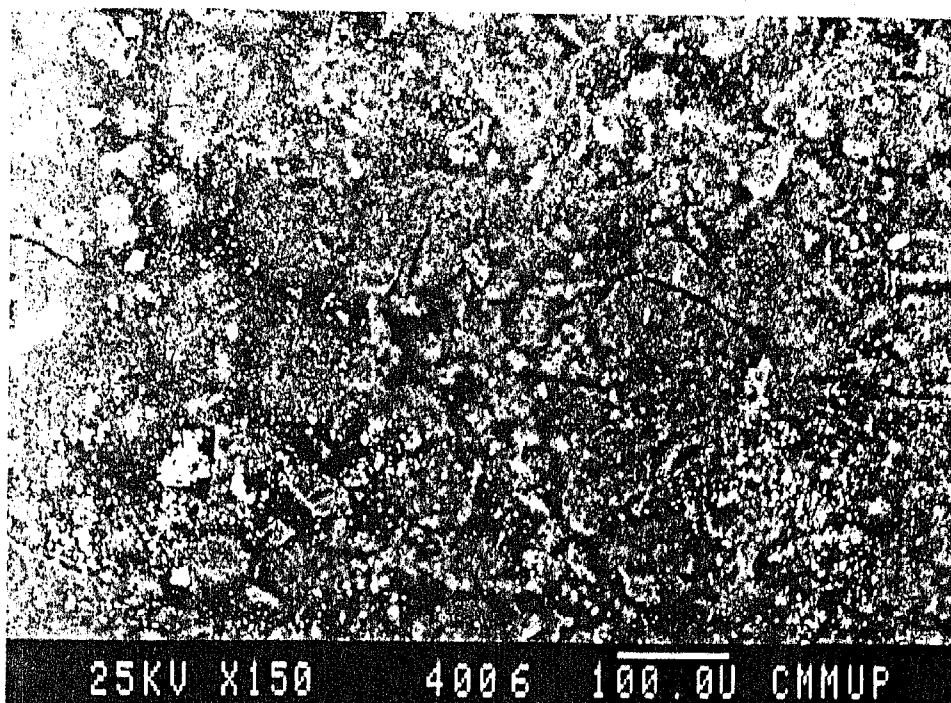


FIGURA 3.16 - Microanálise (EDAX) do coque, interface com o metal



A



B

FIGURA 3.17 - Imagens de electrões rectro difundidos, mostrando a distribuição dos metais no coque

- A. Interface com o metal
- B. Interface com o gás

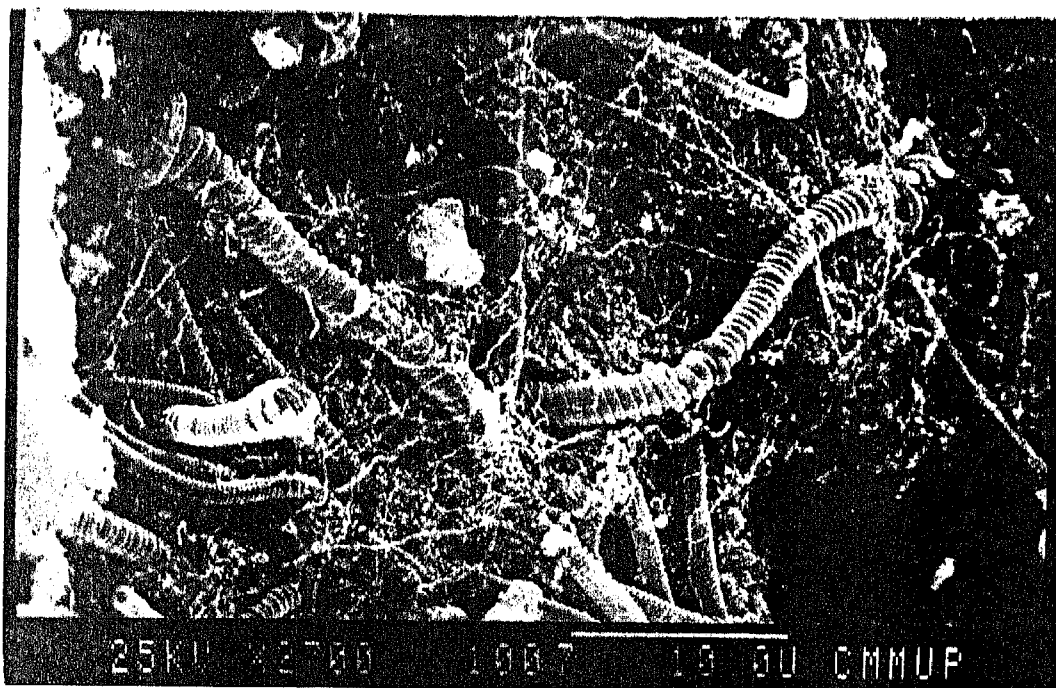
A face côncava, interface com o gás, apresenta uma textura filiforme, composta por uma malha de filamentos longos e muito finos ($d < 0,1 \mu\text{m}$); sobre esta estrutura observam-se frequentemente outros filamentos mais grossos (com cerca de $0,6 \mu\text{m}$) e enrolados sobre si próprios (figura 3.18A). Sobre esta face encontram-se partículas metálicas de maiores dimensões (cerca de $10 \mu\text{m}$), contendo ferro, crômio e níquel, com predomínio de ferro. A distribuição destas partículas é heterogênea, como pode observar-se na figura 3.17B.

Na figura 3.19 apresenta-se uma microanálise (EDAX) da amostra de coque, interface com o gás.

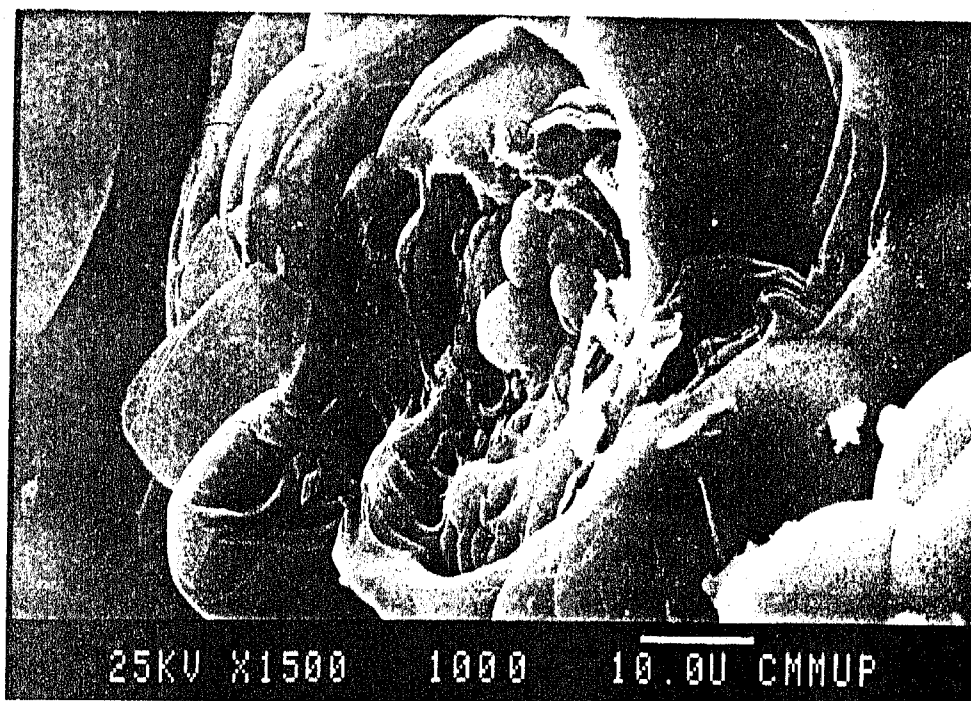
A observação, no microscópio electrónico, da amostra de coque proveniente do permutador TLE revela um aspecto bastante diferente da amostra anterior. Efectivamente, como pode observar-se na figura 3.18B, o coque do TLE é de natureza essencialmente pirolítica, globular, em contraste com o coque filamentar do "setam-cracker" (figura 3.18A).

TABELA 3.11. - Caracterização textural e reactividade do coque

Coque	S_{BET} (m^2/g)	H_g (g/cm^3)	Porosidade	$\kappa_{\text{gas}}(850^\circ\text{C})$ (s^{-1})	$\kappa_{\text{gas}}(950^\circ\text{C})$ (s^{-1})
TLE	4,1	1,82	0,195	$6,2 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{-4}$
	3,7	1,68	0,257	$1,4 \times 10^{-5}$	$3,9 \times 10^{-4}$
SC	2,5	1,88	0,168	$8,7 \times 10^{-5}$	$6,8 \times 10^{-4}$
	2,2	1,61	0,288	$4,3 \times 10^{-5}$	$6,6 \times 10^{-4}$
T-TLE	< 1	1,38	0,389	-	-



A



B

FIGURA 3.18 - Amostras de coque

- A. Coque do "steam-craker"
- B. Coque do permutador TLE

ESCALA: LINEAR E= 1.0

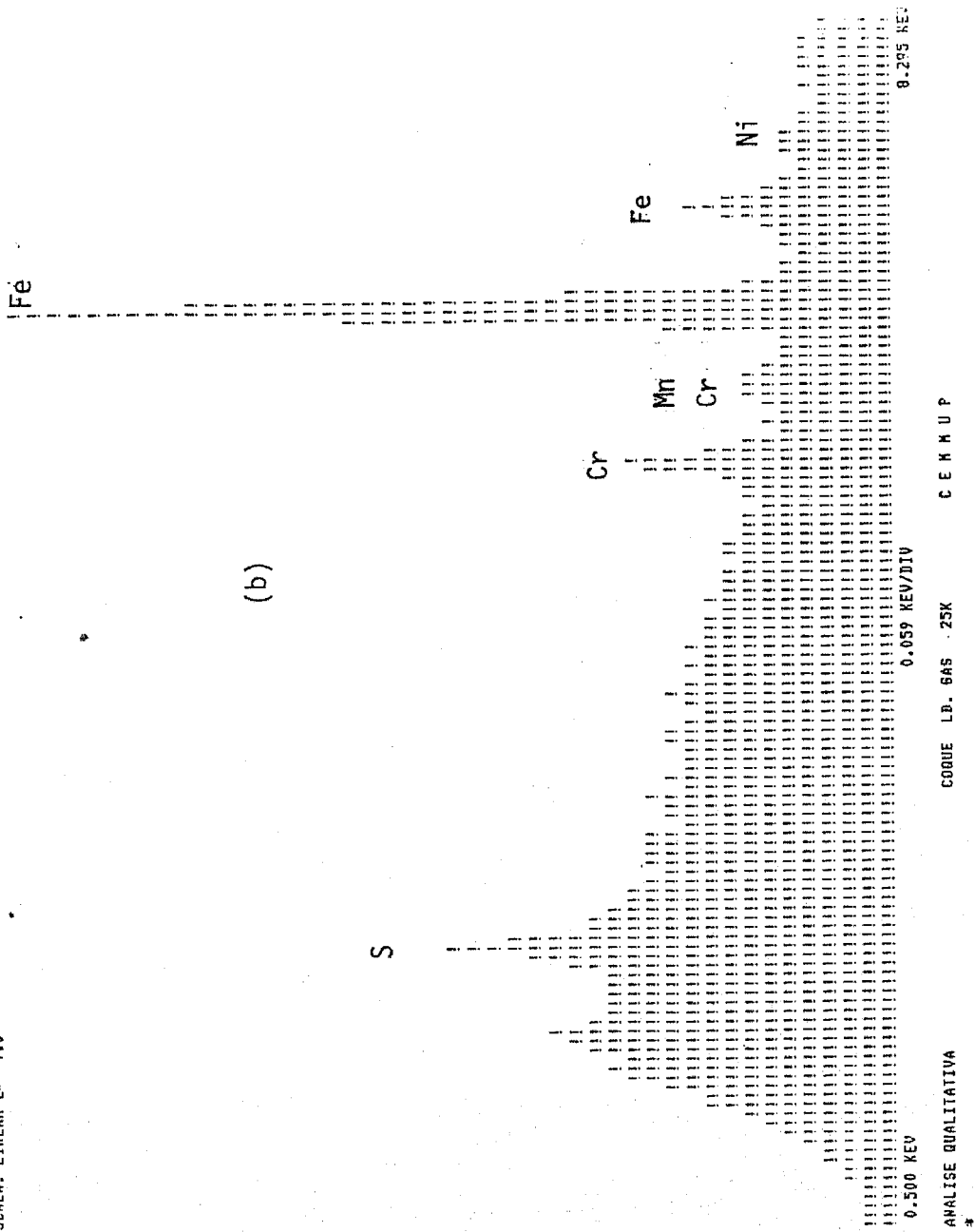


FIGURA 3.19 - Microanálise (EDAX) do coque, interface com o gás

3.4.3. GASIFICAÇÃO COM DIÓXIDO DE CARBONO

Sobre as amostras de coque efectuaram-se ensaios de gasificação com dióxido de carbono, sob diferentes condições experimentais, tendo-se verificado uma reprodutibilidade de resultados muito pobre, talvez explicada pela heterogeneidade das amostras.

Os resultados apresentam-se na Tabela 3.11.

No intervalo de temperatura de : 800 - 900 °C determinaram-se energias de activação de 147 e 170 KJ/mol para o coque dp permutador TLE e do "steam-cracker" (SC), respectivamente.

	PÁG.
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS, CONCLUSÕES	98
4.1. DEPOSIÇÃO DE CARBONO	98
4.2. GASIFICAÇÃO DOS DEPÓSITOS	105
4.3. CICLOS DE DEPOSIÇÃO-GASIFICAÇÃO	111
4.4. AMOSTRAS DE COQUE	113
4.5. CONCLUSÕES	114

4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

O presente estudo incidiu sobre a reacção de pirólise de hidrocarbonetos que, a altas temperaturas e a par de produtos de fase gasosa (olefinas leves) e de fase líquida (alquil - aromáticos) conduz à formação de depósitos carbonosos que se acumulam nas paredes dos equipamentos.

A investigação foi dirigida fundamentalmente às condições de deposição de carbono e gasificação dos depósitos obtidos sobre superfícies metálicas.

4.1. DEPOSIÇÃO DE CARBONO

A deposição de carbono sobre provetes metálicos, a partir da pirólise de propileno apresenta-se, como seria previsível, com características bastante distintas, nas gamas de temperaturas de 500-600°C e 810 - 900°C.

Assim, nos ensaios efectuados a baixas temperaturas (500 - 600°C) sobre provetes da liga Mauraite 36 XS (27,3% Cr; 37,5% Fe e 35,1% Ni) verifica-se que as velocidades de deposição são muito baixas (0,28 - 2,2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2.\text{min}$) e o depósito de carbono apresenta uma estrutura tipicamente filamentar (figura 3.7), característica de deposição catalítica [34-36,72]. A adição de hidrogénio à alimentação acelera a deposição de carbono, o que está de acordo com outros estudos [72-78].

Segundo o mecanismo originalmente proposto por Lobo et al.[76] para explicar a formação dos filamentos de carbono, o hidrocarboneto é adsorvido na superfície do metal sofrendo reacções de desidrogenação e hidrogenólise e produzindo átomos de carbono. Os átomos de carbono dissolvem-se e difundem através do metal para regiões de crescimento preferencial, como as fronteiras de grão, onde se processa o desenvolvimento dos filamentos de carbono. O hidrogénio, quando presente na alimentação, tem a função de manter a superfície limpa, gasificando

espécies carbonosas e impedindo a formação de carbono "encapsulante". Além disso, no caso da deposição sobre superfícies metálicas, o hidrogénio pode enfraquecer as fronteiras de grão, facilitando a libertação de cristalites que originam o carbono filamentar [73].

A pirólise do propileno a temperaturas na gama de 810 - 900^oC resulta na formação de quantidades significativas de um depósito carbonoso, "coque", uma mistura de carbono e polímeros de elevado peso molecular, que se deposita quer na superfície dos provetes metálicos quer nas paredes do reactor.

Nestas condições, as velocidades de deposição de carbono são mais elevadas do que na gama de temperaturas anterior e, em cada ensaio, verifica-se que a velocidade se mantém praticamente constante ou seja, a reacção de deposição de carbono apresenta uma cinética linear.

Pode também observar-se que as velocidades de deposição, em estado estacionário, sobre a liga Manaurite 36 XS bem como sobre provetes de níquel e cobre (metal considerado praticamente inerte para a deposição de carbono [39,78,79], apresentam valores muito semelhantes, conforme se pode observar na figura 3.1. Este facto leva a supôr que todas estas superfícies são inertes relativamente à deposição de carbono, nesta gama de temperaturas.

Se a superfície tivesse actividade catalítica para a deposição de carbono, seria de esperar uma velocidade inicial (r_i) maior, que diminuiria gradualmente para um valor final (r_f), à medida que a superfície fosse ficando recoberta com carbono. É, aliás, o que se verifica nos ensaios de deposição efectuados sobre provetes de ferro; efectivamente, os resultados obtidos ($r_i > r_f$) apontam para um curto período de deposição catalisada mas, após a cobertura de toda a superfície por uma camada de carbono, esse efeito desaparece e a velocidade final observada é semelhante à verificada nos restantes ensaios (tabela 3.2), ou seja $r_f(Fe) \sim r_f(Ni) \sim r_f(36 XS) \sim r_f(Cu)$ correspondente à deposição de carbono sobre carbono.

Estes resultados ($\mu \equiv \mu_s$) parecem permitir concluir que o carbono formado nestas condições é essencialmente pirolítico, o que pode ser, também, confirmado por observação microestrutural.

De facto, os depósitos carbonosos obtidos sobre qualquer um destes substratos metálicos (mesmo sobre o cobre, metal inerte), no intervalo de temperaturas designado, são constituídos exclusivamente por formações globulares (figura 3.8), típicas de carbono pirolítico, conforme o referido por diversos autores [44,58,80].

Na gama de temperaturas estudadas, verifica-se então que o processo é essencialmente determinado pelas reacções que ocorrem em fase gasosa.

Diversas teorias procuram explicar a formação de carbono de fase gasosa e sua deposição em superfícies.

Segundo o modelo proposto por Tesner [82], o carbono forma-se através de uma reacção química do hidrocarboneto original na superfície. A decomposição directa é favorecida energeticamente e, por isso, torna-se o processo dominante durante a pirólise, desde que exista uma área suficiente para evitar que a supersaturação na fase gasosa alcance o nível necessário para a nucleação homogênea do carbono (fuligem). Este modelo de Tesner consegue explicar bastante bem os resultados obtidos por diversos investigadores [81,83,84] apesar de desprezar qualquer efeito das reacções homogêneas de pirólise.

Uma outra teoria, desenvolvida por Lahaye [85] para a formação de carbono pirolítico considera que o hidrocarboneto inicial se decompõe, produzindo macromoléculas (compostos aromáticos policíclicos) devido a reacções de polimerização radicalar em fase gasosa. A concentração das macromoléculas aumenta e, atingido o ponto de saturação, ocorre a nucleação e subsequente crescimento de gotículas que originam, por pirólise, um material sólido e este colidindo com a superfície, deposita-se.

Este modelo explica os resultados obtidos por diversos investigadores [44,80,86,87] especialmente quando é estudada a formação de carbono a partir de pirólise de hidrocarbonetos aromáticos e cíclicos mas, em outros casos, revela-se insatisfatório.

Finalmente, um outro modelo proposto por La Cava [39] considera a decomposição do hidrocarboneto inicial na fase gasosa, produzindo intermediários aromáticos, que podem crescer ou adsorver-se na superfície, onde sofrem reacções de desidrogenação produzindo uma camada de carbono. Esta camada pode adsorver mais intermediários, continuando a crescer. Este modelo não requer que a pressão parcial dos intermediários atinja o ponto de saturação e o mecanismo proposto considera que o carbono é produzido por reacções homogêneas seguida de uma reacção heterogênea na superfície, que pode ser, na maior parte dos casos, carbono.

Conhecendo alguns mecanismos possíveis para a formação de carbono pirolítico vão analisar-se os resultados obtidos no actual estudo procurando, se possível, enquadrá-los nos modelos propostos.

A cinética da formação de carbono foi estudada sobre provetes de Maurite 36 XS verificando-se que a reacção de deposição é de ordem 1 relativamente à concentração do hidrocarboneto, propileno, com uma energia de activação de 235 KJ/mol.

Estes valores estão de acordo com os resultados obtidos por Hoffmann et al [81], na pirólise de propileno, para a deposição de carbono sobre substratos de carbono grafítico.

Aliás, estes resultados são razoavelmente semelhantes aos obtidos em outras investigações, conduzidas em idênticas condições de temperatura, e usando diversos hidrocarbonetos, como pode observar-se na Tabela 4.1., onde pode verificar-se também, que a formação de coque a partir da pirólise de determinado tipo de naftas apresenta energias de activação e ordem de reacção semelhantes às obtidas neste estudo [10,50].

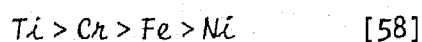
TABELA 4.1. - Energias de activação para a formação de coque, na gama de temperaturas de 700 a 900^oC

Alimentação	Substrato	$E_a, KJ/mol$	Referência
Benzeno/hidrogénio	Cobre	209	80
Acetileno	Níquel	209	74
Propileno/V.Água/Azoto	Liga Fe-Ni-Cr	268	60
n - Hexano	Sílica	221	44
Propileno	Carbono	238	81
Etano	Incoloy 800	272	49
Nafta	Aço	238	10
Nafta	Aço	222	50

Procurou estudar-se também o efeito do pré-tratamento das superfícies de Manganese 36 XS com dióxido de carbono, hidrogénio e vapor de água sobre o regime de deposição de carbono pirolítico. Observando os resultados obtidos, verifica-se que nos ensaios com pré-tratamento efectuado com dióxido de carbono a velocidade de deposição se mantém praticamente constante desde o início ($r_i \cong r_s$) e não apresenta valores substancialmente diferentes dos obtidos sobre provetes não tratados.

Contudo, quando se efectua pré-tratamento com hidrogénio ou vapor de água, verifica-se uma actividade catalítica da superfície num curto período inicial ($r_i > r_s$), evoluindo rapidamente para um regime de deposição constante, também com velocidade semelhante à habitual, ou seja, correspondente à deposição de carbono sobre carbono.

No primeiro caso, a passivação da superfície poderá ser explicada pela existência de uma película contínua e estável de óxido de crómio, (figura 3.9) formada após segregação do crómio da liga para a superfície. De facto, sabe-se que em condições oxidantes a altas temperaturas se verifica a migração de alguns componentes metálicos para a superfície, de preferência os que tendem a formar óxidos mais estáveis, ou seja, por ordem decrescente de estabilidade

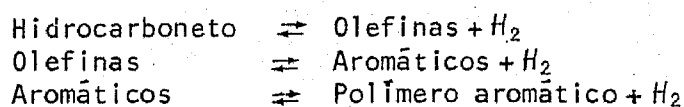


A película contínua de óxido de crómio formada, impede a dissolução do carbono na liga, evitando a sua carburização e a formação de carbono filamentar, igualmente nocivo pois, para além de constituir um filtro que retém o carbono pirolítico e alcatrões, provoca a desagregação da liga. O silício presente na liga tem a mesma função protectora [51,52,63]. A película de óxido de crómio não é destruída pelo tratamento com dióxido de carbono, mas é afectada pelos restantes tratamentos. Sobretudo em presença de vapor de água, formam-se cristais de óxido de Ferro (FeO) e agulhas ricas em silício e crómio (fig.3.36), não se observando uma película contínua a proteger a superfície. Acresce que o FeO , por redução, origina uma superfície particularmente activa para a formação de carbono filamentar [93]. Daí que, inicialmente, a superfície catalise a deposição de carbono e $r_c > r_d$; este efeito cessa logo após o recobrimento da superfície com carbono, pelo que as velocidades finais são análogas em qualquer caso.

Neste estudo procurou também verificar-se a acção de adição de gases, como dióxido de carbono e hidrogénio, ao hidrocarboneto inicial, propileno. Genericamente, observa-se que a sua adição se traduz na diminuição da velocidade de deposição de carbono, embora esse efeito se faça sentir com maior acuidade no caso do hidrogénio. O efeito de adição de qualquer um destes gases pode ser explicado, em primeira análise pela diminuição da concentração do hidrocarboneto; contudo, no caso do hidrogénio, a sua acção pode ser mais complexa afectando as reacções em fase gasosa.

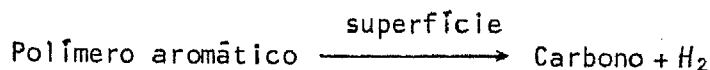
O efeito do hidrogénio pode ser atribuído a dois factores [39]:

- a) a cadeia de reacções que conduzem à formação de intermediários envolve passos de desidrogenação, na forma



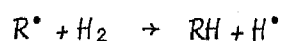
onde, em cada reacção, o hidrogénio pode inibir o caminho para a formação de carbono.

No caso de se verificar a reacção

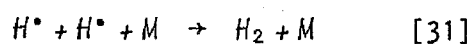


ela pode, também, ser afectada pela presença de hidrogénio.

- b) o hidrogénio pode reagir com radicais livres intermediários da formação de coque (R^\bullet) produzindo radicais livres de baixo peso molecular



que podem ser desactivados facilmente por colisão com as superfícies, por exemplo



Das diversas teorias propostas para explicar a formação de carbono em fase gasosa, os resultados obtidos no presente estudo parecem indicar que na deposição de carbono sobre diferentes superfícies metálicas, na gama de temperaturas de 810 a 900°C, se pode aplicar a "teoria da condensação" de Lahaye [85].

De facto todo o carbono depositado durante a pirólise de propileno, nas referidas condições, consiste em agregados de partículas esféricas, conforme se pode observar na figura 3.8. Estes depósitos devem, então, resultar do impacto na superfície do substrato de gotículas mais ou menos viscosas formadas na fase gasosa; as gotículas viscosas solidificam devido a reacções de desidrogenação e, como a altas temperaturas estas reacções se processam muito rapidamente, as partículas sólidas resultantes conservam a forma esférica das primitivas gotículas e aparecem em aglomerados.

Outro dado importante é o facto de estes depósitos não conterem partículas metálicas, o que se confirma por microanálise EDAX.

Como se referiu, o regime de deposição de carbono é semelhante em todos os substratos metálicos, com excepção do ferro ou da liga Manaurite 36 XS quando a película de óxido de crómio que a reveste se apresenta descontínua; em tais circunstâncias, a deposição verifica-se com uma velocidade inicial superior ($k_i > k_d$), o que pode derivar do facto de a superfície de ferro actuar como catalisadora da formação de carbono.

Esta teoria pode também explicar o efeito verificado por adição de hidrogénio (diminuição da velocidade de deposição) se considerarmos que este gás, reagindo com os radicais livres que formam as macromoléculas, faz diminuir a velocidade de produção dos intermediários do coque.

4.2. GASIFICAÇÃO DOS DEPÓSITOS DE CARBONO

A cinética da gasificação de carbono tem alguns aspectos especiais que devem ser mencionados:

- a gasificação é uma reacção heterogênea entre um gás e uma fase sólida, que é consumida continuamente;
- a reactividade do depósito de carbono depende do número de centros disponíveis para ataque químico ("centros activos"). Durante a gasificação, o carbono está a ser removido e, conseqüentemente, tanto a sua porosidade como a área específica exposta à fase gasosa, podem variar. O número de centros activos pode, então, variar continuamente dificultando a descrição cinética do processo [89-90].

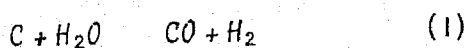
os depósitos carbonosos são, geralmente, materiais heterogêneos, contendo diversos tipos de carbono e constituintes minerais que, caso existam, podem ter influência catalítica nas reacções de gasificação [91].

No estudo da gasificação dos depósitos de carbono obtidos sobre provetes de Manaurite 36 XS utilizaram-se, como agentes de oxidação, dióxido de carbono, vapor de água e ar.

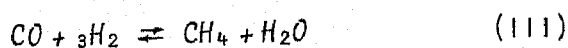
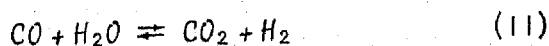
A reactividade absoluta do carbono face a estes gases, depende de diversos factores (conteúdo em metais, condições de pirólise, área específica total, etc), como se viu na secção 1.3.1., verificando-se que aumenta significativamente com a presença de alguns metais, especialmente metais alcalinos, alcalino-terrosos ou de transição [64,67,91,92]. Assim, a reacção de gasificação pode ser catalisada se o teor em metais o justificar. Os depósitos carbonosos obtidos no actual estudo são, essencialmente, de carbono pirolítico, não apresentando portanto vestígios significativos de metais, pelo que a sua gasificação pode ser considerada não catalisada.

4.2.1. GASIFICAÇÃO NÃO CATALISADA, COM DIÓXIDO DE CARBONO OU VAPOR DE ÁGUA

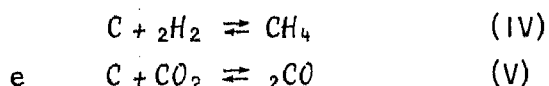
A reacção química de oxidação de carbono com vapor de água é, como se sabe:



Verificando-se contudo a existência de duas reacções secundárias, gás-gás:



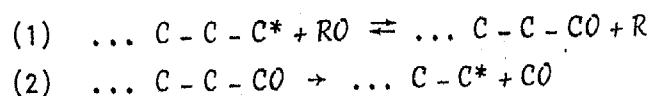
O hidrogénio e dióxido de carbono produzidos nas reacções I-III podem ainda reagir directamente com o carbono, nas reacções de gasificação:



A análise da reacção primária (I) é, portanto, complicada pelas numerosas reacções secundárias referidas, das quais são duas são independentes, enquanto que a reacção de oxidação de carbono com dióxido de carbono é bastante mais fácil de estudar visto envolver apenas uma reacção (V).

O facto de as energias de activação das reacções (I) e (V) serem bastante semelhantes (360 e 335 KJ/mol, respectivamente) e também as suas velocidades apresentarem valores não muito distintos ($r_{H_2O} \approx r_{CO_2}$) sugere um mecanismo semelhante para ambas [65,95].

Um dos modelos cinéticos propostos [65,95,96] para estas reacções e que se considera descrever adequadamente resultados experimentais, distingue dois passos:



em que $R \equiv H_2$ na reacção $C-H_2O$
 $R \equiv CO$ na reacção $C-CO_2$

ou seja, em (1) a dissociação da molécula de RO num centro activo $-C^*$, libertando uma molécula de R e formando na superfície um complexo carbono-oxigénio. A gasificação do carbono ocorre de facto em (2), com a dissociação do complexo $-CO$ do carbono da matriz, o que leva à formação de uma molécula de monóxido de carbono, CO.

A equação de velocidade proposta é:

$$r = \frac{k_1 P_{RO}}{1 + k_2 P_{RO} + k_3 P_R}$$

em que $R \equiv CO$ ou H_2

Nas condições experimentais usadas, sem adição de R à alimentação e com reactor diferencial, o termo $k_3 P_R$ é desprezável. A equação resultante pode ser aproximada a uma lei cinética do tipo

$$r = k P_{R0}^n \quad \text{com} \quad 0 \leq n \leq 1 \quad [97]$$

numa gama estreita de temperaturas.

A. Gasificação com dióxido de carbono

Os resultados experimentais obtidos no presente estudo mostram que a gasificação dos depósitos de carbono pirolítico com dióxido de carbono é uma reacção de ordem 1/2, com uma energia de activação de 359 KJ/mol, na gama de temperaturas de 950 - 990°C.

Estes resultados estão dentro dos valores referidos na literatura [94,99,102,103].

Verificou-se ainda que a velocidade máxima de gasificação é independente da massa inicial de depósito, sendo apenas dependente da área da superfície de carbono exposta ao gás. Estes resultados podem ser explicados pelo facto do carbono pirolítico globular não apresentar porosidade apreciável e, conseqüentemente, a área específica S_a , de que depende a reactividade ($r_N \sim S_a \cdot \lambda$) coincidir com a área do provete metálico.

Observando as curvas de gasificação obtidas (fig.3.11) pode verificar-se que a velocidade inicial de oxidação decai rapidamente o que pode derivar da rápida diminuição de λ , concentração de centros activos na superfície, ou da área específica, S_a .

Realizaram-se ainda ensaios de gasificação sobre depósitos carbonosos, submetidos previamente a um tratamento a 860°C, em atmosfera de azoto, durante algumas horas; verifica-se que este pré-tratamento provoca a diminuição da reactividade dos depósitos (fig.3.14). Este efeito do "envelhecimento" dos depósitos pode, talvez, ser explicado pelo desaparecimento de defeitos estruturais, perda de actividade dos centros activos e, ainda, pela diminuição da área específica [67]. De

facto, o aquecimento prolongado, a elevadas temperaturas, influencia fortemente o número total de centros activos ($N_T = S_a \cdot \lambda$) e os efeitos provocados são, habitualmente, traduzidos por uma só equação [100]

$$N_T \sim \exp(-E_d/RT_p)$$

em que E_d = energia de desactivação (KJ/mol)
 T_p = temperatura do pré-tratamento (K)

que, embora empírica, tem sido utilizada com bons resultados [98].

De facto, a diminuição de N_T com o aumento da temperatura do pré-tratamento pode, potencialmente, resultar de diminuição de S_a (área específica) e/ou diminuição da concentração de centros activos, λ . Na gasificação dos depósitos de carbono pirolítico, é talvez mais provável que o decréscimo da reactividade derive da diminuição de λ , visto o carbono ser, logo de início, muito pouco poroso.

Ao longo destes ensaios verifica-se também que a conversão de carbono se situa entre 65 e 80%.

A gasificação dos depósitos, obtidos em superfícies previamente tratadas com vapor de água a temperaturas elevadas, apresenta-se bastante mais rápida do que a gasificação do carbono pirolítico obtido em condições normais (Tabela 3.5), podendo verificar-se também que a percentagem de carbono convertido é superior (85-86%). Estes resultados podem ser interpretados em termos de uma deposição de carbono catalisada inicialmente pela superfície, pelo que os depósitos podem, então, conter pequenas partículas metálicas que actuam como catalisadores da reacção de gasificação.

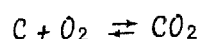
A superfície metálica, observada no microcôscpio electrónico após a oxidação do depósito de carbono, aparece coberta por uma película muito rica em crómio e de estrutura tão fina que dificilmente se conseguem distinguir os seus contornos.

B. Gasificação com vapor de água

Os resultados experimentais obtidos no actual estudo indicam que a reacção de gasificação com vapor de água é de ordem 1 e a energia de activação (na gama de temperaturas de 950-995°C) é de 382 KJ/mol, valor semelhante ao obtido na oxidação com dióxido de carbono. Estes resultados são próximos de valores referidos na literatura para gasificação não catalisada [71,101], o que está de acordo com a natureza pirolítica dos depósitos (sem partículas metálicas).

As velocidades de gasificação dos depósitos de carbono pirolítico com vapor de água apresentam-se comparáveis às determinadas na gasificação com dióxido de carbono, o que aliás, era previsível. Contudo, a conversão de carbono é inferior à obtida, em condições idênticas, com dióxido de carbono, não ultrapassando os 68%, à temperatura máxima de 994°C.

4.2.2. GASIFICAÇÃO COM AR



A reactividade de qualquer tipo de carbono face ao oxigénio é bastante superior à apresentada com os dois gases anteriores, pelo que a gasificação em que o agente oxidante é o ar se processa de forma mais rápida, com conversão completa, a temperaturas significativamente mais baixas [31,52,64].

Segundo Walker et al. [65], as velocidades relativas das reacções de gasificação não catalítica de carbono são:

$$r(O_2) \gg r(H_2O) \approx r(CO_2) \gg r(H_2)$$

Os resultados experimentais obtidos estão basicamente de acordo com estas relações, o que se justifica, uma vez que os depósitos são essencialmente pirolíticos e não contêm metais, pelo que a sua gasificação não é catalisada.

Na gama de temperaturas entre 600 e 860°C determinou-se uma ordem de reacção de 1/2 e energia de activação de 75 KJ/mol. Os valores que se encontram na literatura para a gasificação de carbono com ar são sistematicamente superiores, da ordem dos 150 KJ/mol [102, 105]. Conforme se referiu na secção 3.3.3., as velocidades de gasificação foram, neste caso, provavelmente afectadas por limitações difusionais.

4.3. CICLOS DE DEPOSIÇÃO-GASIFICAÇÃO

Realizaram-se séries de ensaios de deposição-gasificação sobre um mesmo provete metálico, mantendo constantes as condições de deposição e gasificando os depósitos com vapor de água (1ª série), dióxido de carbono (2ª série) e ar (3ª série).

A partir dos valores apresentados nas Tabelas 3.8 a 3.10 pode verificar-se:

A. Deposição de carbono

A deposição de carbono no 1º ciclo de cada série processa-se com uma velocidade constante ($r_i = r_d$), como seria de esperar na formação de carbono pirolítico.

No 2º ciclo, após gasificação com vapor de água ou dióxido de carbono (1ª e 2ª séries) observa-se um efeito catalítico da superfície sobre a velocidade de deposição, de tal modo que $r_i > r_d$, agravando-se este efeito no 3º ciclo.

Estes resultados indicam-nos que a película de óxido de crómio, protectora de superfície, após gasificação com dióxido de carbono ou com vapor de água se rompe, tornando-se descontínua, o que permite a acção catalítica da superfície. Este efeito é mais acentuado na 1ª série pois, observando-se a superfície metálica após gasificação com vapor de água verifica-se a presença de formas cristalinas de óxido de ferro bem como agulhas ricas em crómio e silício.

Na 3ª série de ensaios, em que a gasificação foi efectuada com 40% de ar a 860°C, não se verifica qualquer efeito catalítico na reacção de deposição ($\nu_i = \nu_d$). A observação microscópica indica que a superfície metálica apresenta um teor em crómio muito elevado; a difusão do crómio para a superfície é, efectivamente, muito mais rápida do que a de qualquer outro componente da liga [52, 63], aparecendo sob a forma de óxido, quer sobre a superfície quer em placas destacadas desta (figura 3.15A). Como se viu já, a película de óxido de crómio passiva a superfície, impedindo a carburização do metal e a formação de carbono filamental.

B. Gasificação dos depósitos

Apenas se mediu a velocidade de gasificação na 2ª e 3ª séries de ensaios, verificando-se que os valores apresentados não são substancialmente diferentes dos habituais.

Nos ensaios em que se utilizou ar como agente oxidante pode observar-se que a superfície do provete se apresenta fortemente picada sob as placas de óxido de crómio, o que indica que a corrosão da superfície se deve, principalmente, à difusão do crómio.

4.4. AMOSTRAS DE COQUE

As amostras de coque estudadas apresentam uma estrutura muito heterogênea, o que justifica a escassa reprodutibilidade dos resultados cinéticos.

A partir dos ensaios de gasificação com dióxido de carbono, na gama de temperaturas de 820 - 900°C, determinaram-se energias de activação de 147 e 170 KJ/mol para o coque do permutador TLE e do "steam-cracker" respectivamente. Verifica-se que estes valores são bastante inferiores aos apresentados pelos depósitos carbonosos obtidos no laboratório a partir da pirólise de propileno, bem como a valores referidos na literatura para a oxidação, com vapor de água, de depósitos de coque retirados de uma instalação de pirólise de etileno (238 KJ/mol) [71].

As velocidades de gasificação com dióxido de carbono (100%), de qualquer uma destas amostras são bastante mais elevadas do que as referidas para os depósitos de carbono laboratoriais, em idênticas condições. Por exemplo, a 964°C, amostras de coque com massas entre 3,2 e 4,8 mg apresentam velocidades de gasificação no intervalo 0,131 - 0,189 mg/min, enquanto que, à mesma temperatura, depósitos de carbono de 2,5 - 5,0 mg são gasificados a velocidades de 0,071 a 0,064 mg/min, conforme valores apresentados na Tabela 3.5.

Por observação da amostra proveniente do "steam-cracker" distinguem-se duas camadas (conforme o referido em 3.4.2.) verificando-se a existência de partículas metálicas em ambas; contudo, é na camada correspondente à interface com o gás que se distinguem partículas metálicas de maiores dimensões, contendo ferro, crômio e níquel, com predomínio do ferro. Esta camada é, ainda, de natureza filamentar, como se pode observar na figura 3.18A, pelo que a sua gasificação deve ser catalisada, explicando os resultados cinéticos obtidos.

Os valores de energias de activação obtidos (147 e 170 KJ/mol) estão, aliás, mais de acordo com resultados referidos por Figueiredo et al [106] para a gasificação, com dióxido de carbono, de carbono filamentar em substratos de níquel e ferro (170 e 204 KJ/mol,

respectivamente) do que com o valor de 238 KJ/mol apresentado por Bennett et al. [71] para a oxidação de um coque com uma espessa camada de carbono pirolítico, contendo impurezas metálicas, especialmente níquel e ferro.

A maior reactividade observada nas amostras de coque em estudo deve, portanto, derivar essencialmente da natureza filamentar do carbono da camada mais espessa, correspondente à interface com o gás.

4.5. CONCLUSÕES

O carbono depositado sobre a liga Manaurite 36 XS na gama de temperaturas estudada ($810 - 900^{\circ}\text{C}$) é de carácter exclusivamente pirolítico, desde que a superfície metálica se apresente protegida por uma película contínua de óxido de crómio. Quando esta película protectora é destruída, total ou parcialmente, em reacções de pirólise posteriores verifica-se a dissolução de carbono no metal com conseqüente carburização da liga e formação de carbono filamentar. A formação deste tipo de carbono provoca, a curto prazo, a desagregação da liga.

A gasificação dos depósitos de carbono pirolítico com vapor de água ou dióxido de carbono exigem, como seria de esperar, temperaturas cerca de 200 a 300°C mais elevadas do que a gasificação com ar. Para além disso, a gasificação nunca é completa enquanto que, na oxidação com ar, se efectua rapidamente a conversão total do carbono.

Verifica-se ainda que a oxidação do carbono com vapor de água, principalmente, destrói a película protectora de óxido de crómio existente sobre a superfície e fomenta o aparecimento de formas cristalinas de óxido de ferro bem como de agulhas de crómio e silício que, em posteriores reacções de deposição de carbono actuam como catalisadores, favorecendo a formação de carbono filamentar.

Em contrapartida, quando a gasificação é efectuada com ar, a superfície enriquece em crómio ficando recoberta de placas de óxido de crómio. Em posterior reacção de deposição verifica-se a formação de carbono exclusivamente pirolítico.

Em face dos resultados obtidos e considerando o interesse de, na prática corrente, se efectuarem ciclos de deposição de carbono-gasificação, parece que o processo de gasificação mais adequado será o que utiliza ar pois, para além de efectuar conversão total e rápida, não desgasta tanto o material dos tubos.

Como a reactividade dos depósitos de carbono tende a diminuir com o tempo, parece, ainda, aconselhável proceder-se à sua gasificação com períodos relativamente curtos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Mc Connell, C.F. and Head, B.D. in "Pyrolysis Theory and Industrial Practice", (Eds. L.F. Albright, B.L. Crynes and W.H. Corcoran), Academic Press, New York, p.25, 1983
- 2 Mearns, A.M., "Chemical Engineering Process Analysis", Oliver & Boyd, Edinburgh, 1973
- 3 Rebick, C. in "Pyrolysis Theory and Industrial Practice", (Eds. L.F. Albright, B.L. Crynes and W.H. Corcoran), Academic Press, New York, p.69, 1983
- 4 Rice, F.O. and Herzfeld, K.F., J. Am. Chem. Soc. 56, 284, 1934
- 5 Kossia Koff, A. and Rice, F.O., J. Am. Chem. Soc. 65, 590, 1943
- 6 Davis, H.G. and Williamson, K.D. in "Thermal Hydrocarbon Chemistry", Advances in Chemistry Series, vol 183, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1979
- 7 Fabuss, B.M., Smith, J.O. and Satterfield, C.N., Adv. Pet. Chem. Refin. 9, 156, 1964
- 8 Babash, V.V., Mulchina, T.N. and Aerov, M.E., Khim Tekhnol. Topl. Masel 10, 9, 1974
- 9 Zdonik, S.B. in "Pyrolysis Theory and Industrial Practice", (Eds. L.F. Albright, B.L. Crynes and W.H. Corcoran), Academic Press, New York, p.378, 1983
- 10 Newsome, D.S. and Leftin, H.P., Chem. Eng. Progress, 76, May 1980
- 11 Albright, L.F. and Tsai, T.C. in "Pyrolysis Theory and Industrial Practice", (Eds. L.F. Albright, B.L. Crynes and W.H. Corcoran), Academic Press, New York, p.233, 1983
- 12 Doue, F. and Guiochon, G., Can. J. Chem. 47, 3477, 1969
- 13 Ross, L. in "Pyrolysis Theory and Industrial Practice" (Eds. L. F. Albright, B.L. Crynes and W.H. Corcoran), Academic Press, New York, p. 327, 1983

- 14 Novak, S. and Grünschel, H. in "Pyrolysis Theory and Industrial Practice" (Eds. L.F. Albright, B.L. Crynes and W.H. Corcoran), Academic Press, New York, p. 277, 1983
- 15 Ibarra, S. in "Pyrolysis Theory and Industrial Practice" (Eds. L. F. Albright, B.L. Crynes and W.H. Corcoran), Academic Press, New York, p. 427, 1983
- 16 Mol, A. in "Pyrolysis Theory and Industrial Practice" (Eds. L. F. Albright, B.L. Crynes and W.H. Corcoran), Academic Press, New York, p. 451, 1983
- 17 Mol A. and Westenbrink, J.J., Hydrocarbon Processing, Febr. 1974
- 18 Ibarra, S., Met. Prog. Feb., 1980
- 19 Kane, R.H., Corrosion 1981, 37, Int. Corros. Forum, Chicago
- 20 Schillmoller, C.M., "Furnace alloys up date", Hydrocarbon Processing 55, Dec 1984
- 21 Schillmoller, C.M., Chem. Eng., 83, Jan. 1986
- 22 Schillmoller, C.M., Hydrocarbon Processing, 101, Sept. 1985
- 23 Marek, J.C. and Albright, L.F., Symposium of "Coke Formation on Catalysts or in Pyrolysis Furnaces", Am. Chem. Soc. Meet. New York, 1981
- 24 Long, R.H., Sze, M.C. and Unger, H., Met. Prog. 107, 52, 1975
- 25 Albright, L.F., Mc Connell, C.F. and Welther, K. in "Thermal Hydrocarbon Chemistry", Am. Chem. Soc. Washington DC, 1979
- 26 "Manaurite XA: the alloy" - Hydrocarbon Processing, 136, March 1980
- 27 "Introducing the Most Creep Resistant Alloy", Hydrocarbon Processing, 114, Nov 1985
- 28 Zdonik, S.B., Green, E.J. and Hallee, L.P., Oil Gas J. 66, 91, 1968
- 29 Heiman, J.C. in "Pyrolysis Theory and Industrial Practice" (Eds. L.F. Albright, B.L. Crynes and W.H. Corcoran) Academic Press, New York, p. 365, 1983

- 30 Figueiredo, J.L., Fuel 65, 1377, 1986
- 31 Trimm, D.L., Chem. Eng. Proces. 18, 137, 1984
- 32 Trimm, D.L. in "Pyrolysis Theory and Industrial Practice", (Eds.L.F. Albright, B.L. Crynes and W.H. Corcoran), Academic Press, New York, p.203, 1983
- 33 Trimm, D.L. in "Progress in Catalyst Deactivation" (Eds.J.L.Figueiredo) NATO ASI Séries E: 54, Martinus Nijhoff, The Hague, p.31, 1982
- 34 Baker, R.T.K., Barber, M.,Harris,P.,Feates, F. and Waite, R,J.Catal. 26, 51, 1972
- 35 Rostrup-Nielsen, J.R. and Trimm, D.L., J. Catal. 48, 1 55, 1977
- 36 Trimm, D.L., Catalysis 4, 210, 1981
- 37 Conroy, J.S., Slysh, R.S., Murphy, D.B. and Kinney, C.R., Proc. Carbon Conf. 3rd, London, 1957
- 38 Froment, G.F. in "Fouling of Heat Transfer Equipment" (Eds E F C Somerscales, J.G. Knudsen), Mc Graw Hill, New York, p.411, 1981
- 39 La Cava, A.I., Ph. D. Thésis, Univ. of London, London, 1977
- 40 Gray, I.D., Kistiakowsky, G.B., Michael, J.V. and Niki, H., J. Chem. Phys. 43, 1720, 1965
- 41 Sakai, T. Soma, K. Sasaki, Y.,Tominaga, H. and Kunugi, T.,Adv. Chem. Ser. 97, 68, 1970
- 42 Virk, P.S., Chambers, L.E. and Woebcke, H.N., Adv. Chem. Ser. 131 237, 1974
- 43 Bennett, M. J., Price J.B., J. Mater. Sci. 16, 170, 1981
- 44 Lahaye, J.,Badie, P. and Ducret, J., Carbon 15, 87, 1977
- 45 La Cava, A.I., Bernardo, C.A. and Trimm, D.L.,Carbon 20, 219,1982
- 46 Sundaram, K.M. and Froment, G.F., Chem. Eng. Science 34, 635, 1979

- 47 Trimm, D.L. and Turner, C.J., J. Chem. Tech. Biotechnol. 31, 285, 1981
- 48 Albright, L.F. and Yu, Y.H.C., in "Thermal Hydrocarbon Chemistry", (Eds. A.G. Oblad, H.G. Davis, R.T. Eddinger) Advances in Chemistry Séries, Am. Chem. Soc., Washington DC, p.193, 1979
- 49 Albright, L.F. and Mc Connell, C.F. in "Thermal Hydrocarbon Chemistry" (Eds. A.G. Oblad, H.G. Davis, R.T. Eddinger), Washington DC, p. 205 1979
- 50 Kumar, P. and Kunzru, D., Can. J. Chem. Eng. 63, August 1985
- 51 Holmen, A., Lindvaag, O.A., Trimm, D.L. in "Coke Formation on Metal Surfaces", (Eds. L.F. Albright and R.T.K. Baker), ACS Symposium Séries: 202, Am. Chem. Soc. Washington, DC, p.45, 1982
- 52 Marek, J.C. and Albright, L.F. in "Coke Formation on Metal Surfaces", (Eds. L.F. Albright and R.T.K. Baker), ACS Symp. Séries: 202, Am. Chem. Soc. Washington, DC, p.123, 1982
- 53 Trimm, D.L., in "Carbon and Coal Gasification", (Eds. J.L.Figueiredo J.A. Moulijn), NATO ASI Series E: 105, Martinus Nijhoff, Dordrecht, p. 523, 1986
- 54 Mol, A., Hydrocarbon Process 59, 105, 1974
- 55 Zdonik, S.B., Green, E.J. and Hallee, C.P., Petroleum Publishing Corp, 1970, Tulsa, Oklahoma
- 56 Tsai, C.H. and Albright, L.F. in "Industrial and Laboratory Pyrolysis" (Eds. L.F. Albright and B.L. Crynes), ACS Symp. Series: 32, Am. Chem. Soc., Washington, DC, p.274, 1976.
- 57 Ghaly M.A. and Crynes, B.L. in "Industrial and Laboratory Pyrolysis", (Eds. L.F. Albright and B.L. Crynes), ACS Symp. Series: 32, Am. Chem. Soc., Washington DC, p.218, 1976
- 58 Brown, D.E., Clark, J.T.K., Foster, A.I., Mc Carroll, J.J. and Sims, M.L. in "Coke Formation on Metal Surfaces" (Eds. L.F. Albright and R.T.K. Baker), ACS Symp. Series: 202, Am. Chem. Soc., Washington DC, p.23, 1982
- 59 Dunkleman, J.J. and Albright, L.F. in "Industrial and Laboratory Pyrolysis" (Eds. L.F. Albright and B.L. Crynes), ACS Symp. Series: 32, Am. Chem. Soc., Washington DC, p.241, 1976

- 60 Figueiredo, J.L., Orfão, J.J.M., Holmen, A., Lindvaag, O.A. and Trimm D.L., Actas do CHEMPOR'81, Póvoa do Varzim, 1981
- 61 Bennett, M.J., Chaffey, G.H., Myatt, B.L. and Silvester, D.R.V. in "Coke Formation on Metal Surfaces" (Eds. L.F. Albright and R.T.K. Baker), ACS Symp. Series: 202, Am. Chem. Soc., Washington DC, p.223, 1982
- 62 Albright, L.F., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17, 377, 1978
- 63 Brown, S.M. and Albright, L.F. in "Industrial and Laboratory Pyrolysis", (Eds. L.F. Albright and B.L. Crynes), ACS Simp. Series: 32, Am. Chem. Soc. Washington DC, p.296, 1976
- 64 Kapteijn, F. and Moulijn, J.A., in "Carbon and Coal Gasification", (Eds. J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn), NATO Asi Series E: 105, Martinus Nijhoff, Dordrecht, p.291, 1986
- 65 Walker Jr., P.L., Rusinko Jr., F. and Austin, L.G., in "Advances in Catalysis" (Eds. D.D. Eley, P.W. Selwood and P.B. Weisz), Vol.XI, Academic Press, New York, p.133, 1959
- 66 Trimm, D.L. in "Carbon and Coal Gasification", (Eds. J.L. Figueiredo J.A. Moulijn), NATO ASI Series E: 105, Martinus Nijhoff, Dordrecht, p. 543, 1986
- 67 Jenkins, R.G., Nandi, S.P. and Walker Jr., P.L., Fuel 52, 288, 1973
- 68 Trimm, D.L., Cat. Rev. Sci, Eng. 16, 155, 1977
- 69 Rostrup-Nielsen, J.R., "Steam Reforming Catalysts", Teknisk Forlag A/S, Copenhagen, 1975
- 70 Bennett, M.J., Price, J.B., "Behaviour in Simulated Cracker Environments of HK 40 Steel, Sílica and ESC - Tube Coke", 14th Biennial American Carbon Conference, Ext. Abstract Progr. p.137, 1979
- 71 Bennett, M.J. and Price, J.B. in "Coke Formation on Metal Surfaces", (Eds. L.F. Albright and R.T.K. Baker), ACS Symp. Series: 202, Am. Chem Soc., Washington DC, p.59, 1982
- 72 Figueiredo, J.L., Ph. D. Thésis, Univ. of London, London, 1974

- 73 Figueiredo, J.L. in "Progress in Catalyst Deactivation", (Ed. J.L. Figueiredo), NATO Asi Series E: 54, Martinus Nijhoff, The Hague, p.45 1982
- 74 Lobo, L.S., Trimm, D.L., Nature 234, 15, 1971
- 75 Lobo, L.S., Trimm, D.L., J. Catal. 29, 15, 1973
- 76 Lobo, L.S., Trimm, D.L., Figueiredo, J.L., Proc. 5th Int. Congr. Catal. 1972, 2, 1125, 1973
- 77 Bernardo, C.A., Ph. D. Thésis, University of London, London, 1977
- 78 Nishiyama, Y., Tamai, Y.J., Catal. 33, 98, London, 1974
- 79 Lobo, L.S., Ph. D. Thésis, University of London, London, 1971
- 80 La Cava, A.I., Fernandez - Raone, E.D., Caraballo, M. in "Coke Formation on Metal Surfaces", (Eds. L.F. Albright and R.T.K. Baker) ACS Symp. Series: 202, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., p.109, 1982
- 81 Hoffmann, W.P., Vastola, F.J., Walker, Jr., P.L., Carbon 23, 151, 1985
- 82 Tesner, I.A., Symp. Faraday Soc., No 7, 104, 1973
- 83 Murthy, P.S., Edge, R.F., Inst. Gas Eng. J. 3 459, 1963
- 84 Ehrburger, P., Lahaye, J., Bourgeois, C., Carbon, 19, 7, 1981
- 85 Lahaye, J., Prado, G., Donnet, J.B., Carbon 12, 27, 1974
- 86 Graff, M.J., Albright, L.F., Carbon 20, 319, 1982
- 87 Gridale, R.O., J. Appl. Phys. 24, 1082, 1953
- 88 Horsley, G.W., Cairns, J.A., Applications of Surface Science 18, 273 1984
- 89 Boudart, M., Djéga - Mariadassou, G., in "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions", Princeton University Press, Princeton N.J., 1984

- 90 Fromment, G.F., Bischoff, K.B., "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley and Sons, New York, 1979
- 91 Davidson, R.M., IEA Report ICTIS/TR22, London, 1983
- 92 Moulijn, J.A., Kapteijn, F. in "Carbon and Coal Gasification", (Eds. J.L. Figueiredo and J.A. Moulijn), NATO Asi Series E: 105, Martinus Nijhoff, Dordrecht, p.181, 1986
- 93 Baker, R.T.K., Alonzo, J.R., Dumesic, J.A., Yates, D.J.C., J.Catal. 77, 74, 1982
- 94 Reif, A.E., J. Phys. Chem. 56, 778, 1952
- 95 Holstein, W.L., Bourdart, M., J. Catal. 75, 337, 1982
- 96 Lewis, J.B., in "Modern Aspects of Graphite Technology", (Ed.L.C.F. Blackman) p.129, Academic Press, New York/London, 1970
- 97 Blakely, J.P., Overholser, L.G., Carbon 3, 269, 1965
- 98 Johnson, J.L., in "Chemistry of Coal Utilization", (Ed.M.A.Elliot), John Wiley and Sons, New York, ch.23, 1979
- 99 Strange, J.F., Walker, P.L., Jr, Carbon 14, 345, 1976
- 100 Blackood, J.D., McCarthy, D.J., Cullis, B.D., Austr. J. Chem. 20 1561, 1967
- 101 Long, F.J., Sykes, K.W., J.Chim. Phys. 47, 361, 1950
- 102 Golovina, E.S., Carbon, 18, 197, 1980
- 103 Marsh, H., Adair, R.R., Carbon 13, 327, 1975
- 104 Marsh, H., Taylor, D.A., Lander, J.R., Carbon 19 , 375, 1981
- 105 Satterfield, C.N., in "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", M.I.T. Press, p. 225, 1970
- 106 Figueiredo, J.L., Bernardo, C.A., Orfão, J.J.M. in "Carbon and Coal Gasification" (Eds. J.L.Figueiredo, J.A. Moulijn), NATO Asi Séries E: 105, Martinus Nijhoff, Dordrecht, p.269,1986