

BC

FD-1457

JOSE LUÍS DE PAIVA

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA ABSORÇÃO  
DE ÓXIDOS DE NITROGÊNIO (NO<sub>x</sub>) EM  
SOLUÇÃO AQUOSA DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do  
Título de Mestre em Engenharia

São Paulo  
1993

JOSE LUIS DE PAIVA

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA ABSORÇÃO  
DE OXIDOS DE NITROGENIO (NO<sub>x</sub>) EM  
SOLUÇÃO AQUOSA DE PEROXIDO DE HIDROGENIO

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do  
Título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração:  
Engenharia Química

Orientador:  
Prof. Dr. George Cury Kachan  
Professor Titular do Departamento  
de Engenharia Química da EPUSP

São Paulo  
1993

Aos meus pais e avó;  
à Cristina;  
aos meus irmãos e amigos;  
ao mestre Ary Ferraz de Mello.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. George Cury Kachan, orientador, mestre e amigo, pela orientação valiosa e precisa e pelo incentivo transmitido

Ao Químico Mario Gelmetti, pelas frutuosas discussões dos aspectos químicos e operacionais relacionados a este trabalho, pela oportunidade e pela grande amizade.

À Prof<sup>a</sup> Dra. Priscila Aya Shimizu Gunther, pela importante orientação da minha vida profissional, além da sua grande amizade e incentivo.

Ao Prof.Dr. André Gonçalves Antunha, grande conselheiro e amigo.

Ao Prof. Dr. Cláudio Roberto de Freitas Pacheco, pelo grande apoio e amizade.

Ao Eng<sup>o</sup> Ricardo Ikeda, pela sua amizade e inestimável auxílio nas diferentes etapas, principalmente na realização dos experimentos.

Ao Químico Ricardo Barea, pela colaboração incansável na parte analítica deste trabalho.

À Companhia Nitro Química Brasileira, por ter permitido minha participação no Programa de Mestrado, em especial atenção aos Eng<sup>os</sup> Rubens Petri e Newton Yoshio Okada.

Aos colegas Valdir Apolinário de Freitas, Prof. Mauri Sergio Alves Palma e todos os amigos do DEQ/EPUSP que contribuíram de alguma forma na realização deste trabalho.

## SUMARIO

Lista de tabelas	
Lista de figuras	
Notação	
Resumo	
"Abstract"	
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>4</b>
2.1 Introdução .....	4
2.2 Óxidos de nitrogênio: aspectos químicos .....	5
2.2.1 Fase gasosa .....	5
2.2.2 Fase líquida .....	9
2.3 Absorção de óxidos de nitrogênio .....	10
2.3.1 Absorção de NO <sub>x</sub> em água .....	10
2.3.1.1 Absorção de tetróxido de dinitrogênio em água .....	10
2.3.1.2 Absorção de dióxido de nitrogênio em água ...	13
2.3.1.3 Absorção de trióxido de dinitrogênio em água .....	14
2.3.1.4 Decomposição do ácido nitroso na fase líquida .....	15
2.3.2 Absorção de NO <sub>x</sub> em soluções aquosas .....	22
2.3.3 Absorção de NO <sub>x</sub> em soluções de peróxido de hidrogênio .....	27
2.4 Absorção de óxidos de nitrogênio em colunas de pratos e recheada .....	29

2.5	Teoria da transferência de massa com reação química .....	40
2.5.1	Reação lenta .....	44
2.5.2	Reação rápida.....	45
2.5.3	Reação intermediária entre lenta e rápida .....	45
2.5.4	Coefficientes de transferência de massa e área interfacial de contato .....	46
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>50</b>
3.1	Sistema de abatimento por absorção - Processo da Cia. Nitro Química Brasileira .....	50
3.2	Descrição da coluna piloto .....	54
3.3	Descrição da coluna industrial .....	58
3.4	Amostragem e análise da fase gasosa .....	62
3.4.1	Método "rápido" .....	62
3.4.2	Método "E.P.A. modificado".....	66
3.4.3	Determinação do grau de oxidação do NO <sub>x</sub> na fase gasosa - Método do permanganato .....	67
3.5	Análise da fase líquida .....	68
3.6	Procedimento operacional .....	69
3.6.1	Estabilização das colunas de absorção .....	70
<b>4</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA DAS COLUNAS DE ABSORÇÃO DE NO<sub>x</sub> .....</b>	<b>72</b>
4.1	Introdução .....	72
4.2	Modelo matemático das colunas de absorção de NO <sub>x</sub> .....	72
4.2.1	Introdução .....	72
4.2.2	Primeiras considerações da modelagem .....	74
4.2.3	Modelo da fase gasosa .....	75

4.2.3.1	Composição da fase gasosa .....	75
4.2.3.2	Fluxos de transferência de massa na fase gás	79
4.2.4	Modelo da fase líquida .....	80
4.2.4.1	Fluxos de transferência de massa e reações na fase líquida - Absorção em solução diluída de HNO <sub>3</sub> .....	81
4.2.4.2	Fluxos de transferência de massa e reações na fase líquida - Absorção em solução diluída de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio ...	83
4.2.5	Balanco de massa na interface - Cálculo das composições interfaciais e dos fluxos de transferência de massa .....	85
4.2.5.1	Absorção em solução aquosa de ácido nítrico .	87
4.2.5.2	Absorção em solução aquosa de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio .....	88
4.2.6	Balanco de massa na coluna .....	90
4.3	Programa de computador "ABSORÇÃO" .....	94
<b>5</b>	<b>APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>97</b>
5.1	Introdução .....	97
5.2	Apresentação dos resultados experimentais .....	98
5.3	Apresentação dos resultados obtidos por simulação .....	105
5.4	Discussão dos resultados experimentais e dos obtidos por simulação .....	114
5.5	Estudo paramétrico .....	120
5.5.1	Influência da altura do leito recheado .....	122

5.5.2	Influência da vazão de gás .....	122
5.5.3	Influência do grau de oxidação do NO <sub>x</sub> .....	123
5.5.4	Influência da concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na fase líquida .....	124
5.5.5	Influência da vazão de líquido .....	126
5.5.6	Influência da concentração de oxigênio na corrente de gás .....	126
5.6	Simulação da absorção sem recirculação da fase líquida e isenta de peróxido de hidrogênio - Comparação com dados da literatura .....	133
5.7	Comparação entre as absorções de NO <sub>x</sub> em soluções de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio ..	136
5.8	Custos decorrentes das modificações e da operação da segunda coluna de absorção de NO <sub>x</sub> da CNQB ....	138
6	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES .....</b>	<b>140</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>146</b>



\*

## LISTA DE TABELAS

TABELA Nº	TÍTULO	PÁGINA
2.1	Principais óxidos e oxiácidos de nitrogênio	5
3.1	Concentrações de NO <sub>x</sub> na fase gasosa segundo os diferentes métodos. Análises de amostras padrão com 282 e 2840 ppm <sub>v</sub> de NO.....	64
5.1	Resumo das condições experimentais dos ensaios de absorção em coluna piloto (1P a 6P) e industrial (7I e 8I).....	99
5.2	Grau de oxidação do NO <sub>x</sub> alimentado à coluna	100
5.3	Concentração de HNO <sub>2</sub> na fase líquida.....	100
5.4	Resultados da absorção de NO <sub>x</sub> em coluna piloto, com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Ensaio 1P .....	101
5.5	Resultados da absorção de NO <sub>x</sub> em coluna piloto, sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Ensaio 2P .....	101
5.6	Resultados da absorção de NO <sub>x</sub> em coluna piloto, com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Ensaio 3P .....	102
5.7	Resultados da absorção de NO <sub>x</sub> em coluna piloto, sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Ensaio 4P .....	102
5.8	Resultados da absorção de NO <sub>x</sub> em coluna piloto, com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Ensaio 5P .....	103
5.9	Resultados da absorção de NO <sub>x</sub> em coluna piloto, sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Ensaio 6P .....	103
5.10	Resultados da absorção de NO <sub>x</sub> em coluna industrial, com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Ensaio 7I .....	104
5.11	Resultados da absorção de NO <sub>x</sub> em coluna industrial, sem H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - Ensaio 8I .....	104
5.12	Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 1P .....	106
5.13	Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 2P .....	107
5.14	Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 3P .....	108
5.15	Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 4P .....	109

TABELA Nº	TÍTULO	PÁGINA
5.16	Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 5P .....	110
5.17	Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 6P .....	111
5.18	Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 7I .....	112
5.19	Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 8I .....	113
5.20	Discriminação dos investimentos realizados para modificação da 2ª coluna de absorção da CNQB .....	139

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA Nº	TÍTULO	PAGINA
2.1	Resultados de absorção de $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ em água obtidos por Makohotkin; Shamsutdinov (1976)	18
2.2	Perfis das pressões parciais calculadas através do filme gás. Newman; Carta (1988)	26
2.3	Comparação entre as eficiências ( $X_{\text{NO}_2^*}$ ) medidas e previstas, para a absorção de $\text{NO}_2$ obtidas por Andrew; Hanson (1961) .....	32
2.4	Contribuição dos diferentes mecanismos na eficiência total de absorção ( $X_{\text{NO}_2^*}$ ). Dados de Andrew; Hanson (1961) .....	32
2.5	Mecanismo de absorção de $\text{NO}_x$ em água segundo Hoftyzer; Kwanten (1972) .....	33
2.6	Eficiência de absorção ( $X_{\text{NO}_x}$ ) em coluna de pratos, com recirculação da fase líquida, durante a aproximação da condição de regime permanente . Resultados experimentais obtidos por Counce; Perona (1979) .....	34
2.7	Eficiência de absorção ( $X_{\text{NO}_2^*}$ ) em função da concentração do $\text{NO}_2$ alimentado à coluna, contendo apenas um prato. Resultados obtidos experimentalmente e pela simulação segundo Counce; Perona (1980) .....	35
2.8	Fração molar de $\text{NO}_2^*$ na saída da coluna em função da fração molar na entrada , para diferentes vazões de gás . Resultados obtidos experimentalmente e pela simulação segundo Selby; Perona (1988) .....	39
2.9	Perfis de concentração do soluto A no líquido para os seguintes regimes de reações : lenta (1); intermediária entre lenta e rápida (2) e rápida (3) .....	46
3.1	Esquema dos sistema original de abatimento de $\text{NO}_x$ da Cia Nitro Química Brasileira ...	52
3.2	Esquema da coluna piloto para absorção de $\text{NO}_x$ .....	56

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
3.3	Esquema da coluna de absorção industrial para absorção de NO <sub>x</sub> em solução de peróxido de hidrogênio ( 2ª coluna da fig. 3.1 modificada) .....	60
4.1	Operação de absorção de gases com e sem reciclo de líquido, em contracorrente ..	73
4.2	Mecanismo de absorção de NO <sub>x</sub> em solução de HNO <sub>3</sub> diluído na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ....	76
4.3	Mecanismo de absorção de NO <sub>x</sub> em solução de HNO <sub>3</sub> diluído .....	76
4.4	Representação esquemática da coluna de absorção: elemento diferencial de volume	91
4.5	Diagrama de blocos simplificado do programa "ABSORÇÃO" .....	95
5.1	Comparação dos resultados experimentais de eficiência de absorção com as simulações - Ensaios 1P e 2P .....	115
5.2	Comparação dos resultados experimentais de eficiência de absorção com as simulações - Ensaios 3P e 4P .....	115
5.3	Comparação dos resultados experimentais de eficiência de absorção com as simulações - Ensaios 5P e 6P .....	116
5.4	Comparação dos resultados experimentais de eficiência de absorção com as simulações - Ensaios 7I e 8I .....	116
5.5	Influência da altura do leito recheado, l , na eficiência de absorção. Condições de operação : G = 2,13 m <sup>3</sup> /s ; T = 303 K; L = 0,055 m <sup>3</sup> /s; P = 101,3 kPa; GO = 0,6 e CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1400 gmol/m <sup>3</sup> .....	127
5.6	Perfis de concentrações ao longo do leito recheado , para P <sub>NO<sub>x</sub></sub> = 200 Pa. Condições de operação : G = 2,13 m <sup>3</sup> /s ; T = 303 K; L = 0,055 m <sup>3</sup> /s; P = 101,3 kPa; GO = 0,6 e CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1400 gmol/m <sup>3</sup> .....	127

FIGURA Nº	TÍTULO	PÁGINA
5.7	Influência da vazão de gás, $G$ , na eficiência de absorção. Condições de operação : $T = 303 \text{ K}$ ; $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ ; $P = 101,3 \text{ kPa}$ ; $GO = 0,6$ ; $l = 6,4 \text{ m}$ e $CH_2O_2 = 1400 \text{ gmol/m}^3$ .....	128
5.8	Influência da vazão de gás, $G$ , na eficiência de absorção ao longo do leito recheado, para $P_{NO_x} = 200 \text{ Pa}$ . Condições de operação : $T = 303 \text{ K}$ ; $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ ; $P = 101,3 \text{ kPa}$ ; $CH_2O_2 = 1400 \text{ gmol/m}^3$ e $GO = 0,6$ .....	128
5.9	Influência do grau de oxidação do $NO_x$ na entrada da coluna, $GO$ , na eficiência de absorção. Condições de operação: $l=6,4 \text{ m}$ ; $T = 303 \text{ K}$ ; $G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$ ; $P=101,3 \text{ kPa}$ ; $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ e $CH_2O_2 = 1400 \text{ gmol/m}^3$	129
5.10	Influência do grau de oxidação do $NO_x$ na entrada da coluna, $GO$ , na eficiência de absorção ao longo do leito recheado, para $P_{NO_x} = 200 \text{ Pa}$ . Condições de operação: $T = 303 \text{ K}$ ; $G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$ ; $P=101,3 \text{ kPa}$ ; $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ e $CH_2O_2 = 1400 \text{ gmol/m}^3$ ..	129
5.11	Influência do grau de oxidação do $NO_x$ na entrada da coluna, $GO$ , na eficiência de absorção ao longo do leito recheado, para $P_{NO_x} = 200 \text{ Pa}$ . Condições de operação: $T = 303 \text{ K}$ ; $G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$ ; $P=101,3 \text{ kPa}$ ; $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ e $CH_2O_2 = 0 \text{ gmol/m}^3$ .....	130
5.12	Influência da concentração de $H_2O_2$ , $CH_2O_2$ , na eficiência de absorção. Condições de operação : $G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$ ; $T = 303 \text{ K}$ ; $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ ; $l = 6,4 \text{ m}$ ; $P = 101,3 \text{ kPa}$ ; $CH_2O_2 = 1400 \text{ gmol/m}^3$ e $GO = 0,6$ .....	130
5.13	Influência da concentração de $H_2O_2$ , $CH_2O_2$ , na eficiência de absorção. Condições de operação : $G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$ ; $T = 303 \text{ K}$ ; $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ ; $l = 6,4 \text{ m}$ ; $P = 101,3 \text{ kPa}$ ; $CH_2O_2 = 1400 \text{ gmol/m}^3$ e $GO = 0$ .....	131

FIGURA Nº	TÍTULO	PAGINA
5.14	Influência da concentração de $H_2O_2$ , $CH_2O_2$ , na eficiência de absorção ao longo do leito recheado, para $P_{NO_x} = 200$ Pa. Condições de operação: $G = 2,13$ m <sup>3</sup> /s; $T = 303$ K; $L = 0,055$ m <sup>3</sup> /s; $G_0 = 0$ e $P = 101,3$ kPa .....	131
5.15	Influência da vazão de líquido, $L$ , na eficiência de absorção ao longo do leito recheado, para $P_{NO_x} = 200$ Pa. Condições de operação: $G = 2,13$ m <sup>3</sup> /s; $T = 303$ K ; $P = 101,3$ kPa e $CH_2O_2 = 1400$ gmol/m <sup>3</sup> .....	132
5.16	Influência da concentração de $O_2$ , $CO_2$ , na eficiência de absorção. Condições de operação: $G = 2,13$ m <sup>3</sup> /s ; $T = 303$ K; $L = 0,055$ m <sup>3</sup> /s ; $CH_2O_2 = 1400$ gmol/m <sup>3</sup> ; $P = 101,3$ kPa e $G_0 = 0$ e $0,6$ .....	132
5.17	Comparação da simulação com os resultados experimentais de Selby; Counce (1988) .....	135
5.18	Comparação da simulação com os resultados experimentais de Counce (1980) .....	136
5.19	Comparação entre as absorções de $NO_x$ em soluções de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio. Eficiências de absorção simuladas por Newman (1988) e pela presente dissertação .....	138

## NOTAÇÃO

- a - área interfacial efetiva por unidade de volume de recheio.
- $a_c$  - área interfacial específica por unidade de volume de recheio.
- $a_w$  - área interfacial molhada por unidade de volume de recheio.
- $B_1, B_2, \dots$  - parâmetros da equação (4.46).
- C - constante da equação (2.92).
- $C_j$  - concentração da espécie química j.
- $C_1, C_2, \dots$  - parâmetros da equação (4.40).
- CHO - concentração de  $H_2O_2$  na fase líquida.
- d - dimensão característica do recheio.
- $D_j$  - difusividade da espécie química j em água.
- $D_g, D_L$  - difusividades nas fases gás e líquida.
- $D_1, D_2, \dots$  - parâmetros da equação (4.41).
- E - "fator de aumento" definido pela equação (2.79).
- ev - fração de vazios do leito recheado.
- EF - eficiência de absorção definida pela equação (4.48).
- F - vazão molar total de gás.
- $F'$  - vazão molar de inertes.
- G - vazão volumétrica de gás, nas condições P e T.
- $G'$  - velocidade mássica de gás, em relação à secção transversal da coluna.
- H - constante da "lei" de Henry.

- $H_j$  - constante da "lei" de Henry para a espécie química  $j$  em água.
- $H_a$  - número de Hatta definido pela equação (2.88).
- $HDk_j$  - parâmetro cinético-difusivo de absorção com reação na fase líquida para a espécie química  $j$ .
- $K_i$  - constante de equilíbrio da reação  $i$  em termos de pressões parciais.
- $k_i$  - constante cinética da velocidade de reação  $i$ .
- $k_{mn}$  - constante cinética da velocidade de reação definida pela equação (2.83).
- $k_G, k_L$  - coeficientes de transferência de massa da fase gás e da fase líquida.
- $L$  - vazão volumétrica de líquido.
- $L'$  - velocidade mássica de líquido, em relação à secção transversal da coluna.
- $l$  - altura total do leito recheado.
- $M$  - massa molecular.
- $P$  - pressão total.
- $P_j$  - pressão parcial do componente  $j$ .
- $P_{NO_x}$  - parâmetro definido pela equação (4.3).
- $P_{NO_2^*}$  - parâmetro definido pela equação (4.1).
- $P_{NO^*}$  - parâmetro definido pela equação (4.2).
- $P_E$  - parâmetro definido pela equação (4.9).
- $PREC$  - critério de convergência.
- $R$  - constante universal dos gases.
- $R^*$  - relação entre o nº de moles de  $HNO_3$  formados e o nº de moles de  $HNO_2$  removidos da fase líquida.



- $R_j$  - fluxo molar da espécie química  $j$ .  
 $Re_1$  - número de Reynolds,  $Re_1 = du_1 \rho_1 / \mu_{1ev}$  .  
 $r_i$  - velocidade da reação  $i$ .  
 $S$  - área da secção transversal da coluna.  
 $T$  - temperatura.  
 $t$  - tempo  
 $u_1$  - velocidade superficial do líquido no leito recheado.  
 $V$  - volume do leito recheado.  
 $V_m$  - volume "morto" da coluna.  
 $x$  - variável independente nos equacionamentos matemáticos.  
 $Y_j$  - relação entre o nº de moles da espécie química  $j$  e o nº de moles de inertes,  $P_j/P_{IN}$ .  
 $z$  - altura genérica do leito recheado.  
 $\beta$  - "hold-up" de líquido na coluna.  
 $\delta$  - espessura do "filme" de difusão.  
 $\Delta z$  - incremento de altura.  
 $\Delta V$  - incremento de volume.  
 $\mu_g, \mu_l$  - viscosidades do gás e do líquido.  
 $\rho_g, \rho_l$  - densidades do gás e do líquido.  
 $\sigma$  - tensão superficial do líquido.  
 $\sigma_c$  - tensão superficial crítica do líquido para um material específico.  
 $\nu_{j,n}$  - coeficiente estequiométrico da espécie química  $j$  na reação  $n$ .

**índices inferiores**

- E - entrada da coluna.
- G, g - fase gás.
- L, l - fase líquida.
- S - saída da coluna.

**índices superiores**

- b - seio da fase gás ou líquida.
- i - interface gás-líquido.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de se melhorar as eficiências de absorção de  $\text{NO}_x$ , gerados em uma instalação de produção de nitrocelulose.

Com este objetivo, duas colunas recheadas foram construídas: uma coluna piloto e uma coluna industrial modificada. Foram empregadas soluções absorventes diluídas de ácido nítrico e de ácido nítrico com peróxido de hidrogênio.

Os resultados experimentais obtidos relacionam a eficiência de absorção com a concentração de  $\text{NO}_x$ , para as colunas piloto e industrial e para ambas as soluções absorventes.

Desenvolveu-se um modelo teórico e as curvas de eficiência de absorção previstas foram comparadas com os resultados experimentais, mostrando uma boa adaptabilidade do modelo, no caso da absorção com solução absorvente contendo peróxido de hidrogênio.

Baseado na confiabilidade do modelo desenvolvido, através de uma simulação paramétrica, verificaram-se as influências, na eficiência de absorção, dos seguintes parâmetros: altura do leito recheado, vazão de gás, vazão de líquido, grau de oxidação do  $\text{NO}_x$ , concentração de peróxido de hidrogênio na fase líquida e concentração de oxigênio na corrente de gás.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de se melhorar as eficiências de absorção de  $\text{NO}_x$ , gerados em uma instalação de produção de nitrocelulose.

Com este objetivo, duas colunas recheadas foram construídas: uma coluna piloto e uma coluna industrial modificada. Foram empregadas soluções absorventes diluídas de ácido nítrico e de ácido nítrico com peróxido de hidrogênio.

Os resultados experimentais obtidos relacionam a eficiência de absorção com a concentração de  $\text{NO}_x$ , para as colunas piloto e industrial e para ambas as soluções absorventes.

Desenvolveu-se um modelo teórico e as curvas de eficiência de absorção previstas foram comparadas com os resultados experimentais, mostrando uma boa adaptabilidade do modelo, no caso da absorção com solução absorvente contendo peróxido de hidrogênio.

Baseado na confiabilidade do modelo desenvolvido, através de uma simulação paramétrica, verificaram-se as influências, na eficiência de absorção, dos seguintes parâmetros: altura do leito recheado, vazão de gás, vazão de líquido, grau de oxidação do  $\text{NO}_x$ , concentração de peróxido de hidrogênio na fase líquida e concentração de oxigênio na corrente de gás.

As variáveis estudadas e suas respectivas faixas de variações foram a seguintes:

- coluna piloto

vazão de gás.....0,083 a 0,29  $\text{m}^3/\text{s}$

vazão de líquido.....0,00125 a 0,0028  $\text{m}^3/\text{s}$

pressão parcial de  $\text{NO}_x$  na entrada.....86,7 a 600 Pa

concentração de ácido nítrico.....1,16 a 1,88  $\text{kmol}/\text{m}^3$

concentração de peróxido de hidrogênio.....0 a 0,17  $\text{kmol}/\text{m}^3$

- coluna industrial

vazão de gás.....2,13  $\text{m}^3/\text{s}$

vazão de líquido.....0,0555  $\text{m}^3/\text{s}$

pressão parcial de  $\text{NO}_x$  na entrada.....38,3 a 460 Pa

concentração de ácido nítrico.....0,37 a 1,47  $\text{kmol}/\text{m}^3$

concentração de peróxido de hidrogênio.....0 a 2,4  $\text{kmol}/\text{m}^3$

## ABSTRACT

The main objective of this work was to improve the absorption efficiencies of a  $\text{NO}_x$  gas stream produced as a by-product of a nitrocellulose plant.

Two packed columns were built aiming at this objective, a pilot column and a modified industrial column. To accomplish this were used a dilute absorption nitric acid solution and a dilute nitric acid solution with hydrogen peroxide.

The obtained experimental data related the absorption efficiencies with  $\text{NO}_x$  concentration for the pilot and industrial columns and both solution types.

A theoretical model was developed and the theoretical curves obtained were compared with experimental data showing a good fit for absorption with nitric acid with hydrogen peroxide solution.

A parametric simulation based on the developed model allowed to analyse the influence of the following parameters in the absorption efficiency: package height, gas flow rate, liquid flow rate, degree of oxidation, hydrogen peroxide concentration and oxygen concentration in gas stream.

## ABSTRACT

The main objective of this work was to improve the absorption efficiencies of a  $\text{NO}_x$  gas stream produced as a by-product of a nitrocellulose plant.

Two packed columns were built aiming at this objective, a pilot column and a modified industrial column. To accomplish this were used a dilute absorption nitric acid solution and a dilute nitric acid solution with hydrogen peroxide.

The obtained experimental data related the absorption efficiencies with  $\text{NO}_x$  concentration for the pilot and industrial columns and both solution types.

A theoretical model was developed and the theoretical curves obtained were compared with experimental data showing a good fit for absorption with nitric acid with hydrogen peroxide solution.

A parametric simulation based on the developed model allowed to analyse the influence of the following parameters in the absorption efficiency: package height, gas flow rate, liquid flow rate, degree of oxidation, hydrogen peroxide concentration and oxygen concentration in gas stream. The analysed variables and their range were as follows:

- pilot column

gas flow rate.....0,083 to 0,29  $\text{m}^3/\text{s}$

liquid flow rate.....0,00125 to 0,0028  $\text{m}^3/\text{s}$

$\text{NO}_x$  partial pressure in the feed.....86,7 to 600 Pa

nitric acid concentration.....1,16 to 1,88  $\text{kmol}/\text{m}^3$

hydrogen peroxide concentration.....0 to 0,17  $\text{kmol}/\text{m}^3$

- industrial column

gas flow rate.....2,13  $\text{m}^3/\text{s}$

liquid flow rate.....0,0555  $\text{m}^3/\text{s}$

$\text{NO}_x$  partial pressure in the feed.....38,3 to 460 Pa

nitric acid concentration.....0,37 to 1,47  $\text{kmol}/\text{m}^3$

hydrogen peroxide concentration.....0 to 2,4  $\text{kmol}/\text{m}^3$

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

No últimos anos, os altos índices de emissão de óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), tanto de unidades industriais quanto de veículos automotores, têm preocupado a sociedade e conseqüentemente os órgãos de proteção ambiental.

Em termos de fontes de emissão industrial, tem-se, basicamente, a emissão de  $\text{NO}_x$  associada às caldeiras industriais e às indústrias de fertilizantes (fabricação de  $\text{HNO}_3$ ), tratamento de metais e as que envolvem reações de nitração.

Na maioria dos países industrializados as legislações existentes fixam limites máximos de emissão de  $\text{NO}_x$ , geralmente para plantas de fabricação de ácido nítrico, em função da capacidade de produção da planta industrial considerada. Nos Estados Unidos, a EPA (Environmental Protection Agency) estabeleceu, a partir de 1971, para as novas unidades de produção de ácido nítrico, o limite máximo de emissão de 1,4 kg de  $\text{NO}_x$  (expressos como  $\text{NO}_2$ ) por tonelada de ácido nítrico produzido, que equivale, aproximadamente, a uma concentração de 230 ppm (em volume) na chaminé [Freitas (1980)]. Na Alemanha, a agência de controle ambiental TA-Luft (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) estabelece como limite máximo de emissão aproximadamente 240 ppm [Wiegand et. al (1990)]. No Brasil ainda não há uma legislação específica fixando o limite de emissão de  $\text{NO}_x$ .

Particularmente, no estado de São Paulo, a CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) tem estabelecido os limites em função, principalmente, da localização e idade da planta industrial.

Para a unidade de fabricação de nitrocelulose da CNQB (Companhia Nitro Química Brasileira), localizada no distrito de São Miguel Paulista, São Paulo, a CETESB fixou, a partir de 1987, como limite máximo de emissão a concentração de 300 ppm de  $\text{NO}_x$ .

Até então, o processo de abatimento de  $\text{NO}_x$ , existente na CNQB, consistia de um sistema composto de duas colunas de absorção, nas quais realizava-se a lavagem da corrente de gás, proveniente do processo, empregando-se uma solução diluída de ácido nítrico, que era então parcialmente recuperado. A corrente de gás residual proveniente deste sistema apresentava concentrações de  $\text{NO}_x$  superiores a 1000 ppm.

A partir de uma sugestão da gerência da CNQB e de uma posterior consulta à Peróxidos do Brasil, decidiu-se pela realização de ensaios experimentais, para verificação da viabilidade técnica de um processo de absorção de  $\text{NO}_x$ , empregando-se uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio. A conveniência deste tipo de processo residia na possibilidade de adaptação do sistema de absorção já existente.

No presente trabalho estudou-se experimentalmente e teoricamente a absorção de uma corrente de gás, diluída em  $\text{NO}_x$ , em colunas recheadas, em escala piloto e industrial,



empregando-se soluções diluídas de ácido nítrico, com e sem dosagem de peróxido de hidrogênio, como solução de absorção.

A parte experimental se desenvolveu, inicialmente, em uma coluna recheada, construída em escala piloto, sendo determinadas as eficiências de absorção em função das concentrações de  $\text{NO}_x$  na entrada da coluna, para diferentes vazões de gás e líquido. A partir de 1990, com o início da operação da coluna industrial, adaptada para absorção de  $\text{NO}_x$  em solução de peróxido de hidrogênio, foram levantados dados operacionais e determinadas as eficiências de absorção de  $\text{NO}_x$ .

O estudo teórico compreendeu a elaboração de um modelo de absorção de  $\text{NO}_x$  em solução diluída de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio e a confecção de um programa de computador para simulação matemática, específico para este tipo de problema.

Comparam-se as previsões obtidas pelos estudos teóricos com os resultados experimentais. O intuito da elaboração de um modelo e programa de simulação foi, não só o de se analisar a instalação existente, em função da variação de alguns parâmetros operacionais, como, também, permitir uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos neste tipo de operação.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 Introdução

Nas décadas de 50 e 60 a absorção de óxidos de nitrogênio foi objeto de intensos estudos teóricos e experimentais, com o intuito de otimizar as unidades de produção de ácido nítrico, cujo processo inclui uma etapa de absorção de  $\text{NO}_x$ , em altas concentrações e pressão, em ácido nítrico diluído. Todavia, pouca ênfase foi dada aos estudos visando a minimização de emissões de  $\text{NO}_x$  para a atmosfera.

Na presente revisão, inicialmente, descrevem-se, no item 2.2, as principais reações dos óxidos de nitrogênio nas fases gás e líquida. No item 2.3 são apresentados diversos trabalhos experimentais, realizados em escala de laboratório, referentes à absorção destes óxidos em diferentes tipos de soluções aquosas, dos quais são obtidos importantes parâmetros cinético-difusivos da absorção. Os estudos de absorção, empregando-se colunas de pratos e recheadas, são apresentados no item 2.4.

No item 2.5 faz-se uma breve apresentação da teoria de absorção com reação química, de fundamental importância para compreensão da absorção de  $\text{NO}_x$  [Astarita (1967)].

## 2.2 Óxidos de nitrogênio: aspectos químicos

A denominação óxidos de nitrogênio engloba uma série de compostos (óxidos e oxiácidos). Na tabela 2.1 estão representados alguns deles.

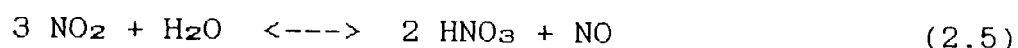
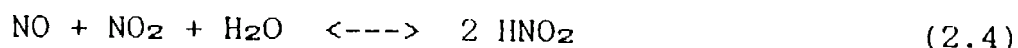
Segundo Sherwood et al. (1975), nos estudos de absorção de gases nitrosos os compostos nitrogenados a serem considerados são: NO; NO<sub>2</sub>; N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; HNO<sub>2</sub>; HNO<sub>3</sub>, genericamente denominadas de NO<sub>x</sub>.

TABELA 2.1 - Principais óxidos e oxiácidos de nitrogênio

FÓRMULA	Nº DE OXIDAÇÃO	NOME
N <sub>2</sub> O	+1	óxido nitroso
NO	+2	óxido nítrico
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+3	trióxido de dinitrogênio
HNO <sub>2</sub>	+3	ácido nitroso
NO <sub>2</sub>	+4	dióxido de nitrogênio
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	+4	tetróxido de dinitrogênio
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+5	pentóxido de dinitrogênio
HNO <sub>3</sub>	+5	ácido nítrico

### 2.2.1 Fase gasosa

Dos trabalhos de Hoftyzer; Kwanten (1972), Counce; Perona (1980), Joshi et al. (1985) conclui-se que no estudo da absorção de gases nitrosos as reações a serem consideradas na fase gasosa, na presença de água e oxigênio, são:



A reação de oxidação do NO foi inicialmente estudada por Bodenstein (1922) apud Counce (1980), para temperaturas variando de 0 a 90 °C e pressões parciais de NO de 0,08 a 0,14 atm. Nestas condições observou-se tratar-se de uma reação irreversível de 3ª ordem, cuja velocidade diminui com o aumento da temperatura. A equação cinética, proposta em termos de pressões parciais, é dada por:

$$r_1 = - d(\text{PNO})/dt = k_1 (\text{PNO})^2 \text{ P}_{\text{O}_2} \quad (2.6)$$

onde a constante cinética,  $k_1$ , é expressa por:

$$k_1 = 1,79 \times 10^{-11} \exp(1501/T) \quad (2.7)$$

Outros estudos cinéticos foram realizados, destacando-se o trabalho de England; Corcoron (1975) que estudaram a oxidação do NO em baixas concentrações ( $5 \times 10^{-5}$  a  $1,5 \times 10^{-4}$  atm) para temperaturas variando de 25 a 50 °C, confirmando-se a cinética de terceira ordem e a dependência negativa com a temperatura.

A reação de dimerização descrita pela equação (2.2), inicialmente estudada por Bodenstein (1916) apud Counce (1980), foi considerada de equilíbrio. Hoftyzer; Kwanten (1972), a partir de dados de Verhoek; Daniels (1931)

e de JANAF Thermochemical Tables (1971), propuseram a seguinte expressão para a constante de equilíbrio, sem restrições de temperatura:

$$K_2 = 6,98 \times 10^{-15} \exp(6866/T) \quad (2.8)$$

onde

$$P_{N_2O_4} = K_2 (P_{NO_2})^2 \quad (2.9)$$

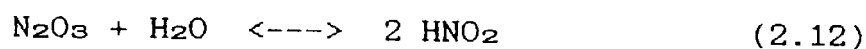
A reação descrita pela equação (2.3) é também assumida como sendo de equilíbrio. Newman; Carta (1988) recomendam a seguinte expressão para a constante de equilíbrio:

$$K_3 = 4,12 \times 10^{-13} \exp(4869/T) \quad (2.10)$$

onde

$$P_{N_2O_3} = K_3 P_{NO} P_{NO_2} \quad (2.11)$$

A formação de  $HNO_2$ , descrita pela equação (2.4), foi bastante estudada numa ampla faixa de concentrações. Wayne; Yost (1951) e England; Corcoron (1975) obtiveram dados cinéticos da reação direta (formação do  $HNO_2$ ) e inversa (decomposição do  $HNO_2$ ). Apesar dos resultados bastante discordantes ambos consideram que a reação expressa pela equação (2.4) ocorre em duas etapas: inicialmente com a rápida formação do  $N_2O_3$ , seguida de uma reação, mais lenta, do  $N_2O_3$  formado com a água, expressa pela equação (2.12).



Normalmente, para as condições práticas considera-se a reação de formação do  $HNO_2$  como de equilíbrio,

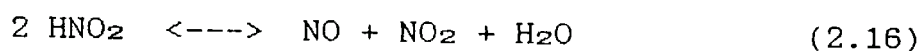
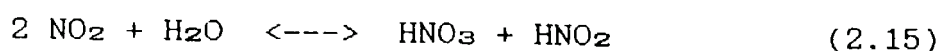
cuja constante recomendada por Hoftyzer; Kwanten (1972) é dada por:

$$K_4 = 1,825 \times 10^{-12} \exp(4723/T) \quad (2.13)$$

$$(P_{\text{HNO}_2})^2 = K_4 P_{\text{NO}} P_{\text{NO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.14)$$

Carta (1984), estudando a absorção de  $\text{NO}_x$  em soluções alcalinas, trabalhou com a cinética da reação de formação do  $\text{HNO}_2$ , não a considerando de equilíbrio. Nestes estudos observam-se altas taxas de absorção devidas: às reações na fase líquida, que consomem rapidamente o  $\text{HNO}_2$ , além das altas concentrações de  $\text{HNO}_2$  na fase gás. Assim, a absorção passa a ser controlada não só pela difusão na fase gasosa, mas também pela cinética da reação de formação do  $\text{HNO}_2$ .

England; Corcoron (1975) ainda estudaram a reação de formação de  $\text{HNO}_3$ , dada pela equação (2.5), para baixas concentrações de  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$  e temperaturas variando de 25 a 50 °C. Admitiram duas etapas para esta reação:



A primeira etapa [equação (2.15)] é a mais lenta e, assim, determina a cinética da reação global [equação (2.5)]. No entanto, para efeito prático, considera-se de equilíbrio a reação global, cuja constante, segundo Carta (1984), é dada por:

$$K_5 = 1,727 \times 10^{-14} \exp(4644/T) \quad (2.17)$$

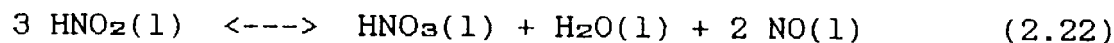
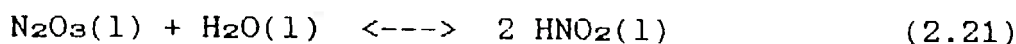
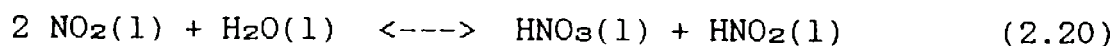
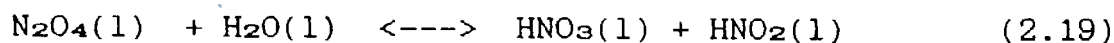
onde

$$(P_{\text{HNO}_3})^2 = K_B (P_{\text{NO}_2})^3 P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{NO}} \quad (2.18)$$

A constante de equilíbrio é pequena, de modo que a concentração de  $\text{HNO}_3$  é, geralmente, muito baixa.

### 2.2.2 Fase líquida

Nas absorções de  $\text{NO}_x$  em soluções aquosas as reações, na fase líquida, mais importantes são:



Depois da absorção na fase líquida o  $\text{N}_2\text{O}_4$  reage com água através de uma reação rápida de 2ª ordem, equação (2.19). No caso de soluções diluídas observa-se que a reação do  $\text{N}_2\text{O}_4$  pode ser tratada como irreversível e de pseudoprimeira ordem (concentração de água praticamente constante).

No caso do  $\text{N}_2\text{O}_3$  o comportamento é similar ao do  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; observa-se que a reação [equação (2.21)] também é rápida, irreversível e de pseudoprimeira ordem, para soluções aquosas diluídas.

Lee; Schwartz(1981) estudaram a reação do  $\text{NO}_2$  com água e concluíram tratar-se de uma reação lenta, irreversível e de pseudosegunda ordem, para soluções aquosas diluídas.

Segundo Counce; Perona (1986), o papel do  $\text{HNO}_2$  na absorção de gases nitrosos não é clara. De maneira simplificada a decomposição do  $\text{HNO}_2$  na fase líquida é expressa pela equação (2.22).

Existe uma grande dificuldade para a obtenção de dados cinéticos confiáveis para estas reações na fase líquida. Parâmetros referentes à reação-difusão na fase gasosa, solubilização e difusão na fase líquida, a princípio, devem ser conhecidos para um estudo dos aspectos cinéticos destas reações.

Diante de tal dificuldade normalmente são obtidos parâmetros combinados, do tipo cinético-difusivos, referentes à fase líquida, para sistemas onde a fase gasosa está equacionada. Isto, em parte, explica as discrepâncias normalmente observadas na literatura.

Assim, dados cinéticos da fase líquida serão considerados quando da abordagem da absorção de  $\text{NO}_x$ .

## **2.3 Absorção de óxidos de nitrogênio**

### **2.3.1 Absorção de $\text{NO}_x$ em água**

#### **2.3.1.1 Absorção de tetróxido de dinitrogênio em água**

Como já observado, a reação do  $\text{N}_2\text{O}_4$  em água é essencialmente irreversível, no caso de baixas concentrações de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HNO}_2$ .



A absorção e reação do  $N_2O_4$  foi extensivamente estudada, por diversos pesquisadores, devido à sua importância no processo de produção de ácido nítrico.

Dekker et al. (1959) estudaram a absorção de  $NO_2-N_2O_4$  em água empregando uma coluna de parede molhada, de modo a permitir um bom equacionamento do escoamento e uma boa definição da área de absorção. Foram medidas as velocidades de absorção para tempos de contato de 0,2 a 0,4 s, concentrações de  $NO_2-N_2O_4$  de 0,03 a 0,15 atm e temperaturas de 20 a 35 °C. Para análise matemática dos dados experimentais considerou-se o seguinte modelo:

a) na fase gasosa,  $NO_2$  e  $N_2O_4$  estão continuamente em equilíbrio.

b) somente o  $N_2O_4$  é absorvido pela água.

c) a difusão do  $N_2O_4$  no líquido é acompanhada por uma reação rápida de pseudoprimeira ordem do óxido com água.

Observou-se que a velocidade de absorção era proporcional à pressão parcial do  $N_2O_4$  no seio do gás e, embasados no estudo de Danckwerts (1950) sobre absorção com reação, propõem, para a velocidade de absorção  $R_{N_2O_4}$ , a equação:

$$R_{N_2O_4} = H(Dk_4)^{1/2} P_{N_2O_4} \quad (2.23)$$

onde H é a constante de Henry, D a difusividade em água e  $P_{N_2O_4}$  a pressão parcial do  $N_2O_4$  no seio do gás.

Os resultados obtidos para  $H(Dk_4)^{1/2}$  a 25 e 35 °C foram respectivamente  $1,09 \times 10^{-5}$  e  $0,99 \times 10^{-5}$   $gmol s^{-1} m^{-2} Pa^{-1}$ .

Kramers et al. (1961) empregaram jatos laminares para estudar a absorção de soluções puras de  $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$  com concentrações de 0,06 a 0,3 atm e temperaturas de 20 e 30 °C. A eliminação da resistência na fase gasosa, com emprego de óxidos puros, permitiu a obtenção de um melhor parâmetro cinético-difusivo,  $H(Dk_4)^{1/2}$ , para a equação (2.23). Os resultados obtidos a 20 e 30°C foram, respectivamente,  $0,76 \times 10^{-5}$  e  $0,88 \times 10^{-5}$   $\text{gmol s}^{-1}\text{m}^{-2}\text{Pa}^{-1}$ .

Hoftyzer; Kwanten (1972) também empregaram jatos laminares para a absorção de  $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$  com concentrações variando de 0,05 a 1,70 atm e temperaturas variando de 3 a 75 °C. Observou-se uma pequena dependência do parâmetro  $H(Dk_4)^{1/2}$  com a temperatura, justificada pela diminuição de H e aumento de  $k_4$  e D com o aumento da temperatura; este comportamento é expresso por:

$$H(Dk_4)^{1/2} = 0,002912 \exp(-1750/T) \quad (2.24)$$

Os autores ressaltam, ainda, que com o aumento da concentração de  $\text{HNO}_3$  tem-se a diminuição de  $H(Dk_4)^{1/2}$  causada por um decréscimo de H (que diminui com o aumento da força iônica) e um decréscimo de  $k_4$  (devido à diminuição da concentração de água).

Lefers; Van den Berg (1982) empregaram uma coluna de parede molhada para estudar a influência da concentração do  $\text{HNO}_3$  na absorção do  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Confirmou-se a validade da equação (2.23) com correções no parâmetro  $H(Dk_4)^{1/2}$  para concentrações (em massa) de 25 e 40% de  $\text{HNO}_3$ .

Weisweiler et al.(1990), também, estudaram a influência da concentração do  $\text{HNO}_3$ , através de uma pequena célula de contato líquido-gás, obtendo resultados em concordância com os de Lefers; Van den Berg (1982).

Dados cinéticos da reação de hidrólise do  $\text{N}_2\text{O}_4$  em água foram obtidos por Moll (1966) apud Hoftyzer; Kwanten (1972), através da injeção de  $\text{N}_2\text{O}_4$  numa corrente de água e medidas dos perfis de temperatura, na corrente, após o ponto de injeção. Confirmou-se o comportamento cinético de pseudoprimeira ordem para a reação (2.13), com a constante cinética, para temperaturas de 27 a 45 ° C, dada por:

$$k_4 = 1,32 \times 10^7 \exp(-3166/T) \quad (2.25)$$

#### 2.3.1.2 Absorção de dióxido de nitrogênio em água

Nos diversos trabalhos referentes à absorção de  $\text{N}_2\text{O}_4$ - $\text{NO}_2$ , em soluções aquosas, admite-se que o equilíbrio de ambos na fase gasosa é estabelecido rapidamente e que na fase líquida ocorre a absorção/reação apenas do  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Este mecanismo predomina a altas concentrações de  $\text{N}_2\text{O}_4$ - $\text{NO}_2$  na fase gasosa, em função da reação de dimerização (2.2) [Hoftyzer; Kwanten (1972)]. Esta condição é normalmente observada em processos de absorção para fabricação de  $\text{HNO}_3$ .

Para baixas concentrações a relação  $P_{\text{N}_2\text{O}_4}/P_{\text{NO}_2}$  torna-se menor; conseqüentemente, a absorção do  $\text{NO}_2$  deve também ser considerada. Dois outros aspectos devem ser abordados, além do equilíbrio na fase gasosa: a solubilidade dos óxidos em água e as velocidades de hidrólise dos mesmos.

Quanto à cinética da absorção de  $\text{NO}_2$  em água destaca-se o trabalho de Lee; Schwartz (1981), que a estudaram para baixas concentrações de  $\text{NO}_2$  ( $10^{-7}$  a  $8 \times 10^{-4}$  atm), empregando um pequeno reator cilíndrico contendo água, através do qual borbulhava-se o gás a ser absorvido. A velocidade da reação de hidrólise [equação (2.20)], monitorada pela observação da condutividade elétrica da solução líquida, exibe uma dependência com a concentração de  $\text{NO}_2$  caracterizando uma reação de segunda ordem, independente da concentração de água. Com base em dados da reação de dimerização do  $\text{NO}_2$  confirma-se a hipótese de hidrólise do  $\text{NO}_2$  em detrimento do  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Os valores da constante de Henry,  $H_{\text{NO}_2}$ , e da constante cinética,  $k_2$ , determinados a  $22^\circ\text{C}$ , foram respectivamente,  $6,9 \times 10^{-5} \text{ gmol m}^{-3}\text{Pa}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^5 \text{ m}^3\text{gmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Assim, para a expressão da velocidade de reação na fase líquida, tem-se:

$$r_2 = - d(\text{CNO}_2)/dt = k_2 (\text{CNO}_2)^2 \quad (2.26)$$

### 2.3.1.3 Absorção de trióxido de dinitrogênio em água

Poucos são os estudos de absorção de  $\text{N}_2\text{O}_3$  em água, pois em condições industriais típicas as pressões parciais deste óxido são muito baixas. No entanto, Corriveau (1971) apud Sherwood et al. (1975) observou que a reação de hidrólise do  $\text{N}_2\text{O}_3$ , dada pela equação (2.21), é extremamente rápida, mesmo para baixas concentrações de  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Corriveau (1971) apud Counce; Perona (1983) utilizou um absorvedor de laboratório de 5 esferas molhadas

por sobre as quais escoava água. A solução gasosa era obtida misturando-se NO, NO<sub>2</sub> e pequenas quantidades de N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e HNO<sub>2</sub>. A velocidade de absorção era, então, medida através das concentrações de HNO<sub>2</sub> e HNO<sub>3</sub> na fase líquida. A absorção de HNO<sub>2</sub> mostrou-se desprezível nos ensaios realizados e concluiu-se que a reação era rápida e de pseudoprimeira ordem, obtendo-se, assim, a seguinte expressão para a velocidade de absorção, R<sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>:

$$R_{N_2O_3} = H(Dk_3)^{1/2} P_{N_2O_3} \quad (2.27)$$

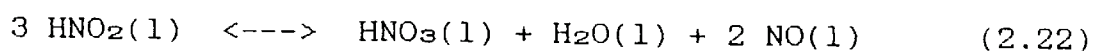
onde um valor de  $H(Dk_3)^{1/2}$  de  $1,57 \times 10^{-5} \text{ gmol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$  foi obtido a 25°C. Para a constante de Henry, H<sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>, e constante cinética, k<sub>3</sub>, obtiveram respectivamente,  $3,85 \times 10^{-3} \text{ gmol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$  e  $1,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

#### 2.3.1.4 Decomposição do ácido nitroso na fase líquida

Na absorção de NO<sub>x</sub> em soluções aquosas tem-se a formação dos ácidos nítrico e nitroso, conforme equações (2.19) a (2.21).

Counce; Perona (1983) ressaltam que apesar da extensa investigação, referente às reações e mecanismos de decomposição do HNO<sub>2</sub>, muitos pontos ainda não foram devidamente compreendidos.

O ácido nitroso é pouco estável e sua decomposição pode ser expressa pela equação (2.22):



O NO formado, que é praticamente insolúvel em água, desorve para a fase gasosa. Observa-se, também, que parte do  $\text{HNO}_2$ , presente na fase líquida, é desorvido para a fase gasosa antes de sua decomposição.

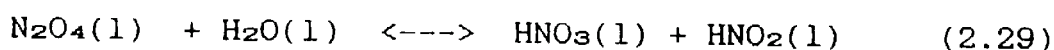
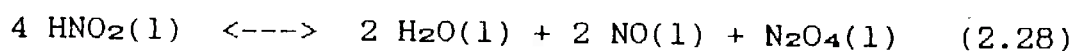
Lang; Aunis (1951) estudaram a remoção de  $\text{HNO}_2$  de soluções aquosas, sob agitação de 500 rpm e a  $25^\circ\text{C}$ . Correntes gasosas de  $\text{N}_2$ , ar e  $\text{O}_2$  eram inseridas nas soluções contendo  $\text{HNO}_2$ , por borbulhamento, ou apenas escoavam por sobre as mesmas. O objetivo era a obtenção da velocidade de remoção do ácido nitroso e observação da quantidade de  $\text{HNO}_2$  removido em relação à de  $\text{HNO}_3$  formado, nas diferentes condições experimentais.

Os autores definiram como  $R^*$  a relação molar entre o  $\text{HNO}_3$  formado e o  $\text{HNO}_2$  removido. Nos ensaios realizados sob agitação, mas na ausência de correntes gasosas, obteve-se  $R^*$  igual a 0,33, confirmando a decomposição do ácido nitroso segundo a estequiometria da reação (2.22)

Empregando-se vazões crescentes de gás, através das soluções mantidas sob agitação, observou-se um aumento na velocidade de remoção de  $\text{HNO}_2$ , sendo que para o  $\text{N}_2$  e o ar as velocidades foram praticamente iguais entre si, porém inferiores às obtidas para o  $\text{O}_2$ . A relação  $R^*$  mostrou-se independente das vazões empregadas, porém variou em função do tipo de gás. Os valores médios aproximados de  $R^*$  obtidos para  $\text{N}_2$ , ar e  $\text{O}_2$  foram respectivamente: 0,3; 0,5; 0,8.

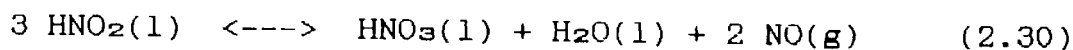
A maior velocidade de remoção do  $\text{HNO}_2$  com  $\text{O}_2$ , em relação ao  $\text{N}_2$  e ao ar, pode ser explicada pela oxidação do  $\text{HNO}_2$  na fase líquida, que seria um mecanismo adicional para a sua remoção, além da dessorção e decomposição. Um maior  $R^*$  para o ar em relação ao  $\text{N}_2$  indicaria uma oxidação do  $\text{NO}$  ou  $\text{HNO}_2$  na fase gasosa, com posterior absorção na fase líquida.

Num dos trabalhos pioneiros no estudo de absorção de  $\text{NO}_x$ , Andrew; Hanson (1961) realizaram ensaios, utilizando um prato perfurado, com recirculação de solução aquosa. O experimento foi realizado a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm e os dados levantados para a condição de regime permanente. Para a reação de decomposição do  $\text{HNO}_2$ , na fase líquida, Andrew; Hanson (1961) confirmaram o mecanismo proposto por Abel et al. (1928) :



Considera-se que o equilíbrio é estabelecido rapidamente na primeira reação, sendo a hidrólise do  $\text{N}_2\text{O}_4$  a reação limitante da decomposição do  $\text{HNO}_2$ .

A velocidade de dessorção do  $\text{NO}$  formado na fase líquida determina, também, a decomposição do  $\text{HNO}_2$ . Assim, a reação global de decomposição pode ser expressa por:



Counce; Perona (1986) apresentam alguns dados obtidos por Makohotkin; Shamsutdinov (1976), que ilustram muito bem a decomposição do  $\text{HNO}_2$ . No experimento realizado

uma corrente gasosa de  $N_2$  contendo 1% de  $NO_2-N_2O_4$  era borbulhada continuamente em um recipiente contendo água. Concentrações da corrente gasosa, na saída, e da fase líquida foram medidas ao longo do tempo; a figura 2.1 apresenta os resultados obtidos por Makohotkin; Shamsutdinov. Observa-se que no início do ensaio pouco NO é produzido provavelmente devido à baixa concentração de  $HNO_2$ . Com o decorrer do tempo a concentração de  $HNO_2$  tende a um valor constante e a relação molar entre o NO formado e o  $NO_2$  absorvido tende a 1/3, conforme a estequiometria das reações de hidrólise de  $NO_2$  [equação (2.20)] e de decomposição do  $HNO_2$  [equação (2.22)].

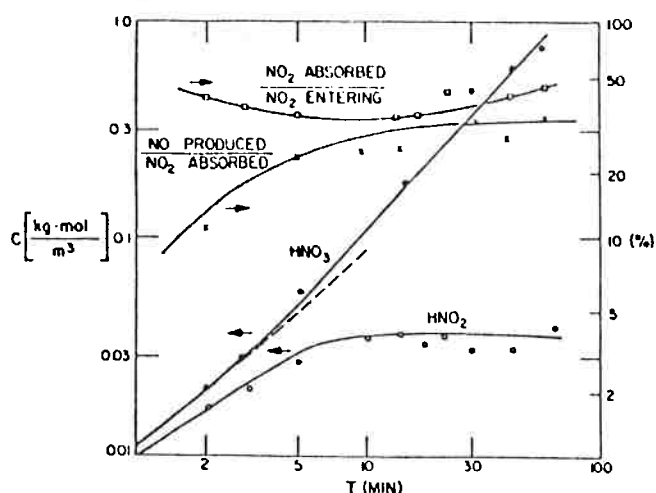
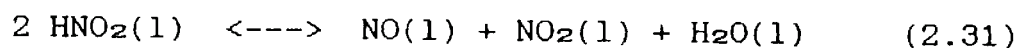
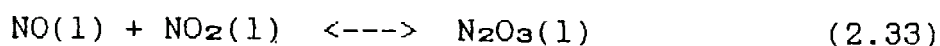
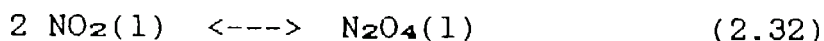


Figura 2.1 - Resultados de absorção de  $NO_2/N_2O_4$  em água obtidos por Makohotkin; Shamsutdinov (1976).

Joshi et al.(1985) consideram que a decomposição do  $HNO_2$  em solução aquosa ocorre de acordo com a seguinte sequência de reações, na fase líquida:

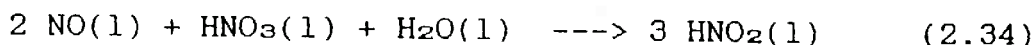




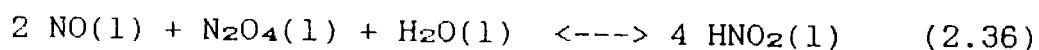
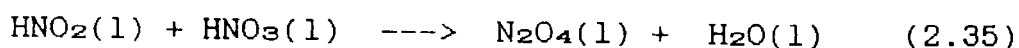


A velocidade de decomposição do  $\text{HNO}_2$  aumenta com a dessorção do  $\text{NO}$  e, também, do  $\text{NO}_2$ . Quando todo o  $\text{NO}_2$  sofre hidrólise, via  $\text{N}_2\text{O}_4$ , tem-se a estequiometria determinada pela reação global segundo a equação (2.22). No entanto, no caso de dessorção do  $\text{NO}_2$ , a equação (2.22) não se verifica.

Carta; Pigford (1983) mediram as velocidades de absorção e reação do  $\text{NO}$  em soluções aquosas de  $\text{HNO}_3$ , em concentrações de 10 a 35% (em massa), empregando um absorvedor de esferas com filme descendente. Concluíram que a reação global [equação (2.34)] é catalisada pelo próprio  $\text{HNO}_2$ :



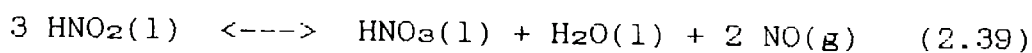
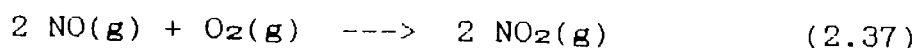
Como primeira etapa tem-se uma reação lenta de formação de  $\text{N}_2\text{O}_4$ , conforme equação (2.35). Na segunda etapa tem-se a reação rápida de consumo de  $\text{NO}$ , dada pela equação (2.36).



Com o objetivo de remoção de  $\text{NO}$  dos gases residuais, provenientes das colunas de absorção para produção de  $\text{HNO}_3$ , Bolme; Horton (1979) propuseram uma etapa de

absorção final de NO utilizando uma solução aquosa de HNO<sub>3</sub> com 25 a 30% de concentração (em massa).

No processo convencional de média pressão (6,6 atm) para fabricação de HNO<sub>3</sub>, as reações intervenientes no processo de absorção são:

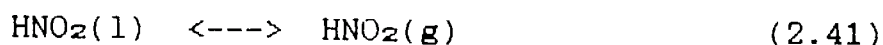
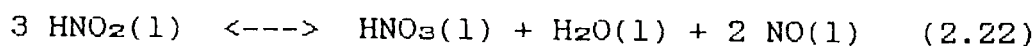


As velocidades das reações e absorções diminuem rapidamente quando as concentrações de NO<sub>x</sub> se aproximam de 0,5 %; a partir daí, segundo Bolme; Horton (1979), surgem os seguintes problemas: a) a reação de formação de NO<sub>2</sub> [equação (2.37)], que é de segunda ordem em relação à concentração de NO, torna-se muito lenta; b) apenas 2/3 do NO oxidado é convertido a HNO<sub>3</sub>, sendo o restante dessorvido de acordo com a equação (2.30) ; c) o NO dessorvido deve ser novamente oxidado em velocidade ainda menor. Trata-se de um problema típico do processo , sendo que para concentrações de NO de 0,1 % praticamente não mais ocorre conversão de NO em HNO<sub>3</sub>.

No processo Bolme, o NO residual é, então, lavado com uma solução de HNO<sub>3</sub>, de 25 a 30% de concentração, de modo a estabilizar o HNO<sub>2</sub> formado. Assim, o NO é removido não apenas após oxidação mas, principalmente, pela reação inversa, dada pela equação (2.30). Concentrações de HNO<sub>3</sub> superiores a 30 % tornam apreciável a reação inversa ,

segundo a equação (2.38). A solução absorvedora é, posteriormente, aquecida para recuperação do  $\text{NO}_x$  absorvido.

Crawford; Counce (1988) estudaram a remoção do  $\text{HNO}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm empregando colunas recheadas, com recirculação de solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HNO}_2$  em contracorrente com  $\text{N}_2$ . O mecanismo postulado para remoção de  $\text{HNO}_2$  da fase líquida considera a sua decomposição [equação (2.22)], seguida da dessorção de  $\text{NO}$  [equação (2.40)], e a dessorção do próprio  $\text{HNO}_2$  [equação (2.41)].



Como indicativo da importância de cada um dos dois mecanismos foram obtidos valores da relação  $R^*$ , que teoricamente está entre 0 (apenas dessorção de  $\text{HNO}_2$ ) e 0,33 (apenas decomposição e dessorção de  $\text{NO}$ ). Nos ensaios  $R^*$  variou de 0,22 a 0,30, observando-se que, quanto maior a relação entre a vazão de gás e a de líquido, menor o  $R^*$ .

Dos modelos propostos por Crawford; Counce (1988), o que melhor representou os dados experimentais considera a decomposição irreversível do  $\text{HNO}_2$  na fase líquida, dada pela equação:

$$d\text{CHNO}_2/dt = k_7 (\text{CHNO}_2)^4 / (\text{HNO} \text{ CNO})^2 \quad (2.42)$$

Com base nos trabalhos de Emig; Hoffmann (1979), Wiegand et al. (1990) recomendam para a equação (2.42) a seguinte constante cinética:

$$k_7 = 4,989 \times 10^{21} \exp(-14276/T) \quad (2.43)$$

### 2.3.2 Absorção de $\text{NO}_x$ em soluções aquosas

No estudo de Kameoka; Pigford (1977), as velocidades de absorção de  $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ , em água e em soluções aquosas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ , e  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , foram medidas para concentrações de  $\text{NO}_2$  variando de 0,0088 a 0,0184 atm. Os experimentos foram realizados a  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm utilizando-se um absorvedor de esferas com filme descendente. No modelo de absorção assumiu-se como etapa determinante a reação de hidrólise do  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Os resultados obtidos para a velocidade de absorção em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído (0,09 N) foram similares aos obtidos em água.

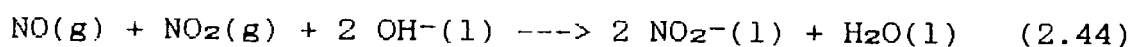
Para a absorção em  $\text{NaOH}$ , Kameoka; Pigford (1977) observaram que a solubilidade e difusividade do  $\text{N}_2\text{O}_4$ , na solução, decrescem com o aumento da concentração de  $\text{NaOH}$  e que a velocidade de absorção, em  $\text{NaOH}$  (0,2 N), foi 7% superior à em água. Segundo os autores, esta maior velocidade não foi observada por Chambers; Sherwood (1937) e Chilton; Knell (1972) que, empregando soluções de 2,7 a 34,1 % (em massa) de  $\text{NaOH}$ , obtiveram velocidades de absorção inferiores às obtidas em água. Em altas concentrações de  $\text{NaOH}$  o efeito de redução da difusividade e solubilidade do  $\text{N}_2\text{O}_4$  na solução

torna-se predominante em relação ao aumento de velocidade da reação.

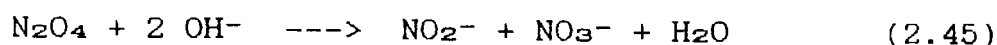
Aoki et al. (1982) investigaram a absorção de  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}$ , em soluções de  $\text{NaOH}$ , numa ampla faixa de concentrações de  $\text{NO}_2$  ( $5 \times 10^{-6}$  a  $2 \times 10^{-3}$  atm) e  $\text{NO}$  ( $6,6 \times 10^{-4}$  a  $1,2 \times 10^{-2}$  atm). Verificou-se que a velocidade de absorção era proporcional à concentração de  $\text{NO}_2$ , para uma dada concentração fixa de  $\text{NO}$ , num indício da absorção do  $\text{N}_2\text{O}_3$ , formado a partir do  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ .

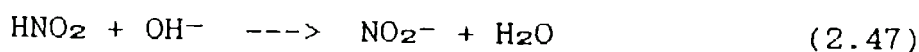
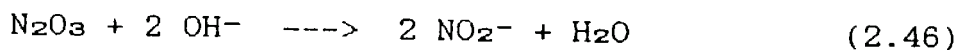
Da investigação da influência da temperatura Aoki et al. (1982) confirmaram o  $\text{N}_2\text{O}_3$ , e não o  $\text{HNO}_2$ , como espécie efetivamente absorvida, pois, com o aumento da temperatura, as velocidades de absorção diminuíram sensivelmente, apesar da maior pressão parcial da água e, conseqüentemente, do  $\text{HNO}_2$ .

Sugeriu-se como mecanismo predominante a absorção do  $\text{N}_2\text{O}_3$ , em equilíbrio com  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ , seguida da reação de neutralização, na fase líquida, conforme equação (2.40):



Carta (1984) simulou teoricamente a absorção de  $\text{NO}_x$ , em soluções aquosas de  $\text{NaOH}$ , em uma coluna recheada, com objetivo de otimizar a produção de nitrito, com alta seletividade em relação ao nitrato, também formado. No modelo desenvolvido consideraram-se as seguintes reações, na fase líquida:





Sendo o  $\text{HNO}_2$  bastante solúvel em água, e a sua reação de neutralização praticamente instantânea, o processo de absorção tende a ser controlado pela resistência na fase gasosa. Carta (1984) pondera que esta resistência pode ser diminuída, pois a rápida formação de  $\text{HNO}_2$  no filme gás, a partir de  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , aumentaria a difusão para a interface.

Newman; Carta (1988) investigaram a absorção de  $\text{NO}_x$  em solução aquosa de  $\text{NaOH}$  a 24%, para diferentes concentrações de  $\text{NO}$  ( $4 \times 10^{-3}$  a  $5 \times 10^{-2}$  atm) e  $\text{NO}_2$  ( $2 \times 10^{-3}$  a  $1,5 \times 10^{-2}$  atm). Empregando-se um pequeno reator de contato gás-líquido mediram-se as velocidades de absorção a diferentes concentrações de  $\text{NO}_x$ , variando-se as condições de transferência de massa em ambas as fases.

Baseados nos mecanismos propostos por Carta (1984), no trabalho anterior, e adotando-se o modelo do filme, para a fase gasosa, os autores consideram as seguintes equações de transferência de massa, para as espécies químicas  $i$ :

$$(D_i/RT)(d^2P_i/dx^2) + \sum_n (v_{i,+n} r_{+n} + v_{i,-n} r_{-n}) = 0 \quad (2.48)$$

onde  $r_{+n}$  e  $r_{-n}$  são as velocidades das reações diretas e inversas e  $v_i$  os coeficientes estequiométricos, segundo as equações (2.2), (2.3) e (2.4). As espécies químicas consideradas são:  $\text{NO}$ ;  $\text{NO}_2$ ;  $\text{N}_2\text{O}_3$ ;  $\text{N}_2\text{O}_4$  e  $\text{HNO}_2$ .

Na fase líquida as reações de neutralização, segundo as equações (2.45) e (2.46), são assumidas como sendo rápidas e de pseudoprimeira ordem. Assim, os fluxos molares de  $N_2O_3$  e  $N_2O_4$  são dados por:

$$R_{N_2O_3} = H(Dk_3)^{1/2}P_{N_2O_3}^1 \quad (2.49)$$

$$R_{N_2O_4} = H(Dk_4)^{1/2}P_{N_2O_4}^1 \quad (2.50)$$

Os fluxos do lado do filme gás devem ser igualados, na interface, aos do lado líquido para obtenção das pressões parciais interfaciais das espécies químicas consideradas. No filme gás assumem-se as reações de formação de  $N_2O_3$  e  $N_2O_4$  como de equilíbrio, eliminando-se, assim, duas das seis equações de transferência de massa (2.48), através do rearranjo das mesmas. No seio gás consideram-se as pressões parciais de  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $H_2O$ , e  $HNO_2$  como condições de contorno das equações (2.48). Na interface duas condições de contorno são dadas pelos fluxos, conforme equações (2.49) a (2.52); para as outras duas condições de contorno admite-se a pressão parcial do  $HNO_2$  nula na interface (devido à velocidade instantânea de consumo de  $HNO_2$ , na fase líquida) e a pressão parcial da  $H_2O$  igual à de equilíbrio para a solução considerada.

$$R_{N_2O_3} = (D_{N_2O_3}/RT)(dP_{N_2O_3}/dx)_{x=0} + (D_{NO}/RT)(dP_{NO}/dx)_{x=0} \quad (2.51)$$

$$R_{N_2O_3} + 2 R_{N_2O_4} = 2 (D_{N_2O_4}/RT)(dP_{N_2O_4}/dx)_{x=0} + (D_{NO_2}/RT)(dP_{NO_2}/dx)_{x=0} + (D_{N_2O_3}/RT)(dP_{N_2O_3}/dx)_{x=0} \quad (2.52)$$

A figura 2.2 ilustra os perfis de concentração calculados, através do filme de gás, das diferentes espécies químicas. Os dados referem-se a concentrações de 0,049 atm de NO e 0,01 atm de NO<sub>2</sub> e  $k_g$  igual a  $1,5 \times 10^{-6} \text{ gmol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ . A não linearidade do perfil de concentração do HNO<sub>2</sub> revela um aumento na difusão desta espécie na fase gasosa.

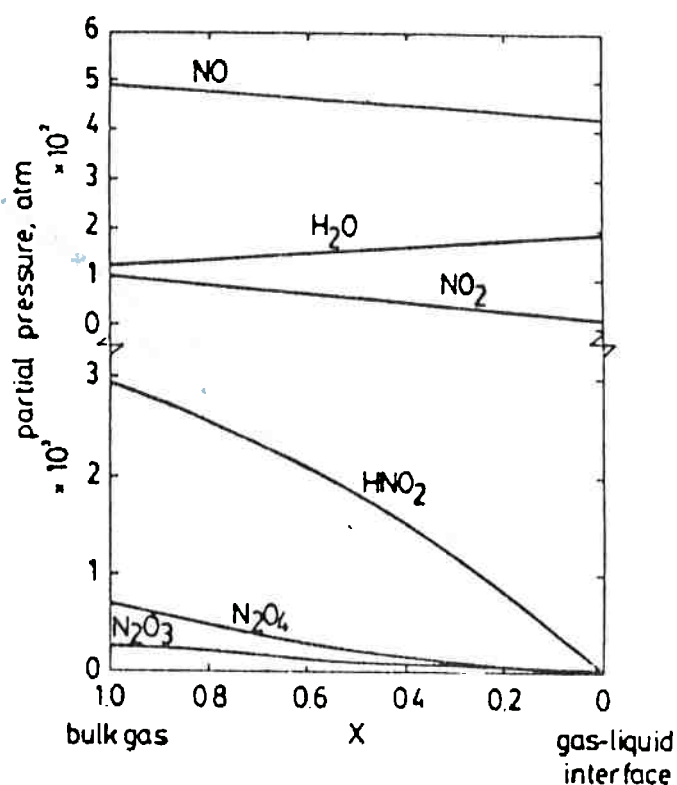


Figura 2.2 - Perfis das pressões parciais calculadas através do filme de gás. Newman; Carta (1988).

Newman; Carta (1988) propuseram um 2º modelo de transferência de massa, mais simplificado, onde a formação de HNO<sub>2</sub>, no filme gás, não era considerável. Assume-se, também, que as difusividades na fase gás, das diferentes espécies,



são iguais à difusividade do NO<sub>2</sub>. Assim, as equações de transferência de massa são simplificadas para:

$$R_{NO*} = (D/\delta RT) (P_{NO*}^b - P_{NO*}^i) \quad (2.53)$$

$$R_{NO2*} = (D/\delta RT) (P_{NO2*}^b - P_{NO2*}^i) \quad (2.54)$$

onde o fluxo de "nitrogênio divalente" é dado por:

$$R_{NO*} = R_{NO} + R_{N2O3} \quad (2.55)$$

e o fluxo de "nitrogênio tetravalente" é dado por:

$$R_{NO2*} = R_{NO2} + R_{N2O3} + 2 R_{N2O4} \quad (2.56)$$

as pressões parciais P<sub>NO\*</sub> e P<sub>NO2\*</sub> são dadas por:

$$P_{NO*} = P_{NO} + P_{N2O3} \quad (2.57)$$

$$P_{NO2*} = P_{NO2} + 2 P_{N2O4} + P_{N2O3} \quad (2.58)$$

e, finalmente, para a espessura do filme gás :

$$\delta = D_{NO2}/k_g RT \quad (2.59)$$

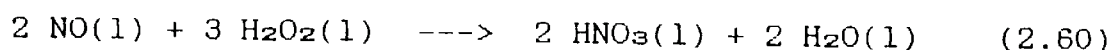
Os resultados obtidos por Newman; Carta (1988), através das duas modelagens, para a predição das velocidades de formação de nitrito e nitrato, mostraram-se em boa concordância com os dados experimentais.

### 2.3.3 Absorção de NO<sub>x</sub> em soluções de peróxido de hidrogênio

As informações referentes à absorção de NO<sub>x</sub>, em soluções aquosas de peróxido de hidrogênio, são bastante escassas e de difícil acesso na literatura aberta. Counce; Perona (1980) destacam um importante trabalho de absorção de gases nitrosos, em solução de peróxido de hidrogênio, empregando-se uma coluna de pratos, escala piloto, realizado

por Kogler (1978) ; o estudo foi publicado apenas na forma de relatório interno pela Rockwell Hanford Operations.

Baveja et al. (1979) estudaram a cinética de oxidação do NO com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em fase líquida, segundo a reação global , expressa pela equação (2.60).



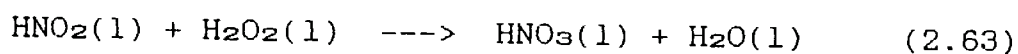
Os ensaios foram realizados, a pressão atmosférica, em um pequeno reator de contato líquido-gás, nas seguintes condições : concentrações de NO de 0,07 a 0,24 atm; temperaturas de 15 a 30°C; concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 107 a 566 gmol m<sup>-3</sup>. Concluíram , os autores, tratar-se de uma reação rápida de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes (NO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Assim, obtiveram para a velocidade de reação a expressão:

$$-dC_{\text{NO}}/dt = k_s C_{\text{NO}} C_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (2.61)$$

e para a constante cinética, com temperaturas variando de 15 a 30°C :

$$k_s = 6,43 \times 10^9 \exp(-6900/T) \quad (2.62)$$

A oxidação do HNO<sub>2</sub> pelo peróxido de hidrogênio foi investigada por Karlsson (1983). Os experimentos foram realizados para concentrações de HNO<sub>2</sub> , na fase líquida, variando de 115 a 920 gmol m<sup>-3</sup>. Os resultados revelaram a existência de diversas reações intermediárias, sendo a reação global dada por:

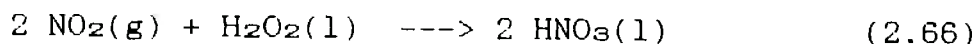
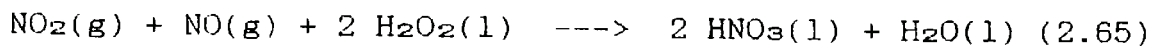


Os resultados experimentais obtidos, por Karlsson (1983), mostraram que as ordens de reação em relação ao  $H_2O_2$  e  $HNO_2$  eram  $2/3$  e  $4/3$ , respectivamente, e que a velocidade de reação era expressa por:

$$- dCHNO_2/dt = k_5 CHNO_2^{4/3} CH_2O_2^{2/3} \quad (2.64)$$

com a constante cinética  $k_5 = 1,56 \times 10^{-3} \text{ gmol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Segundo um boletim informativo da Peróxidos do Brasil (1987), os óxidos de nitrogênio são oxidados, pelo peróxido de hidrogênio, conforme as reações globais expressas pelas equações (2.65) e (2.66). Ressalta-se, também, que a oxidação do  $HNO_2$  pelo  $H_2O_2$ , na fase líquida, impediria a sua decomposição e conseqüente dessorção de  $NO$  para a fase gasosa.



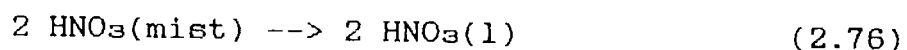
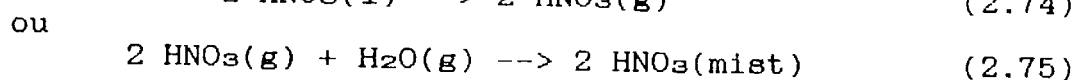
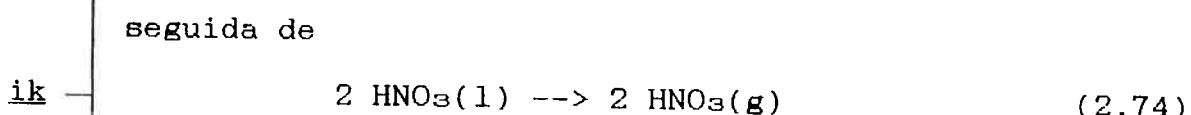
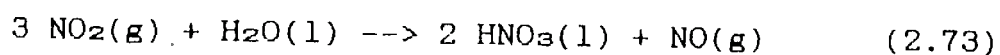
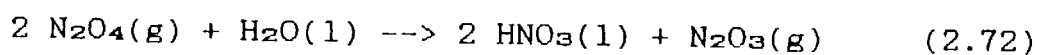
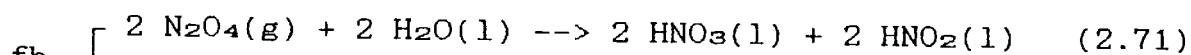
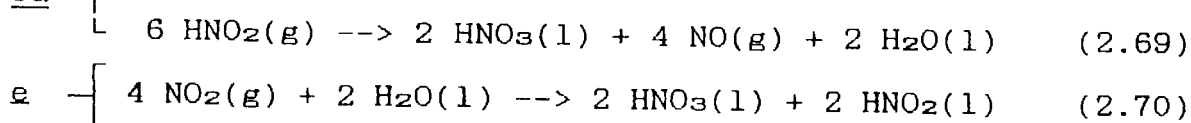
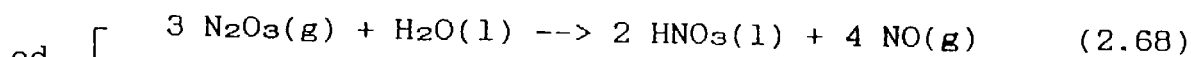
#### 2.4 Absorção de óxidos de nitrogênio em colunas de pratos e recheadas

Andrew; Hanson (1961) estudaram a absorção de  $NO_x$ , em  $HNO_3$  diluído, usando um pequeno prato perfurado com recirculação da corrente ácida. A concentração total de óxidos superiores,  $NO_2^*$ , também denominado " $NO_2$  químico", foi definida por:

$$P_{NO_2^*} = P_{NO_2} + 2 P_{N_2O_4} + P_{N_2O_3} + 1/2 P_{HNO_2} \quad (2.67)$$

Definiu-se, também, uma eficiência de prato, para absorção de  $\text{NO}_x$ , dada pela relação entre os óxidos superiores absorvidos e os alimentados ao prato. As concentrações de  $\text{NO}_2^*$  foram variadas numa ampla faixa até 0,1 atm e, em alguns casos, com a presença de óxidos inferiores,  $\text{NO}^*$ . Os dados levantados, para o cálculo das eficiências, foram obtidos na condição de regime permanente, caracterizada pela concentração constante de  $\text{HNO}_2$  no líquido recirculado.

Para o cálculo das eficiências téóricas foram desenvolvidos, por Andrew; Hanson, quatro importantes mecanismos de absorção/reacção (cd, e, fh e ik), cujas reacções globais, expressas pelas equações (2.68) a (2.76), tinham como características comuns a formação de  $\text{HNO}_3$  e, ainda, a transferência total de óxidos superiores para a fase líquida, que era igual a três vezes a transferência de óxidos inferiores para a fase gás.



No mecanismo (cd) foram consideradas limitantes a reação de decomposição do  $\text{HNO}_2$ , na fase líquida, e a dessorção do NO para a fase gasosa. A difusão do  $\text{NO}_2$ , cuja solubilidade é baixa, determinaria a velocidade de absorção no mecanismo (e). Para baixas concentrações de  $\text{NO}_2$ ,  $P_{\text{NO}_2^*} < 0,012$  atm, os autores observaram que o mecanismo predominante, de absorção, era função do grau de oxidação do  $\text{NO}_x$ , ou seja da relação  $P_{\text{NO}}/P_{\text{NO}_2}$ , na fase gasosa. Quando esta relação era inferior a 0,5 predominava o mecanismo (e) e quando superior a 5 predominava o mecanismo (cd). Para altas concentrações de  $\text{NO}_x$ ,  $P_{\text{NO}_2^*} > 0,012$  atm, independentemente do grau de oxidação, predominava o mecanismo (fh), que considerava a rápida reação de hidrólise do  $\text{N}_2\text{O}_4$ , cuja etapa limitante era a difusão na fase gasosa. Não se caracterizou a etapa limitante do mecanismo (ik). Admitiu-se a reação de formação do  $\text{HNO}_3$  homogênea, na fase gasosa, com a possível formação de névoa e conseqüente retenção no líquido. Os resultados obtidos, para as eficiências de absorção, através da consideração dos mecanismos relatados e os resultados experimentais, estão ilustrados na figura 2.3. As contribuições dos diferentes mecanismos na eficiência global de absorção, em função das concentrações de  $\text{NO}_2^*$ , podem ser observadas na figura 2.4.

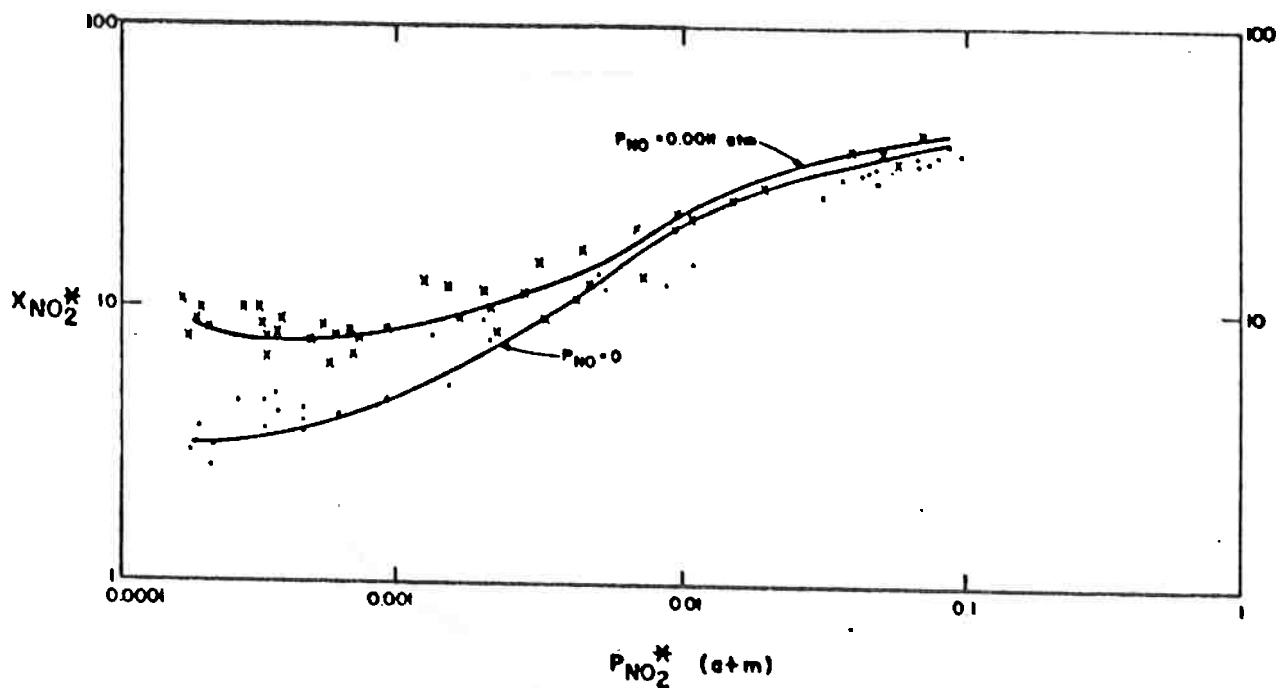


Figura 2.3 - Comparação entre as eficiências ( $X_{NO_2^*}$ ) medidas e previstas, para a absorção de  $NO_2$  obtidas por Andrew ; Hanson (1961).

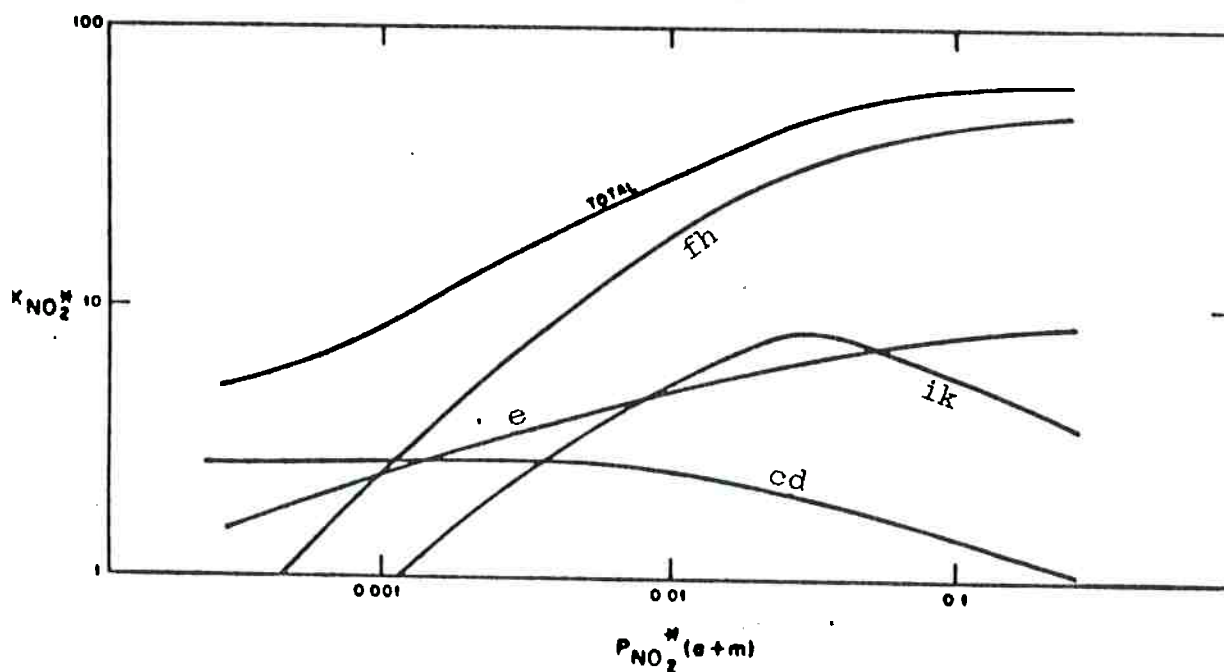


Figura 2.4 - Contribuição dos diferentes mecanismos na eficiência total de absorção ( $X_{NO_2^*}$ ). Dados de Andrew; Hanson (1961)

Hoftyzer; Kwanten (1972) propuseram um modelo de absorção, esquematizado na fig 2.5, no qual considerou-se a transferência de óxidos superiores do seio gás para a interface, através das difusões de  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$  no filme gás, e para a transferência da interface para o seio líquido assumiu-se a hidrólise do  $\text{N}_2\text{O}_4$  e difusão do  $\text{HNO}_2$ , cuja decomposição, segundo equação (2.30), seria controlada pela dessorção do  $\text{NO}$ .

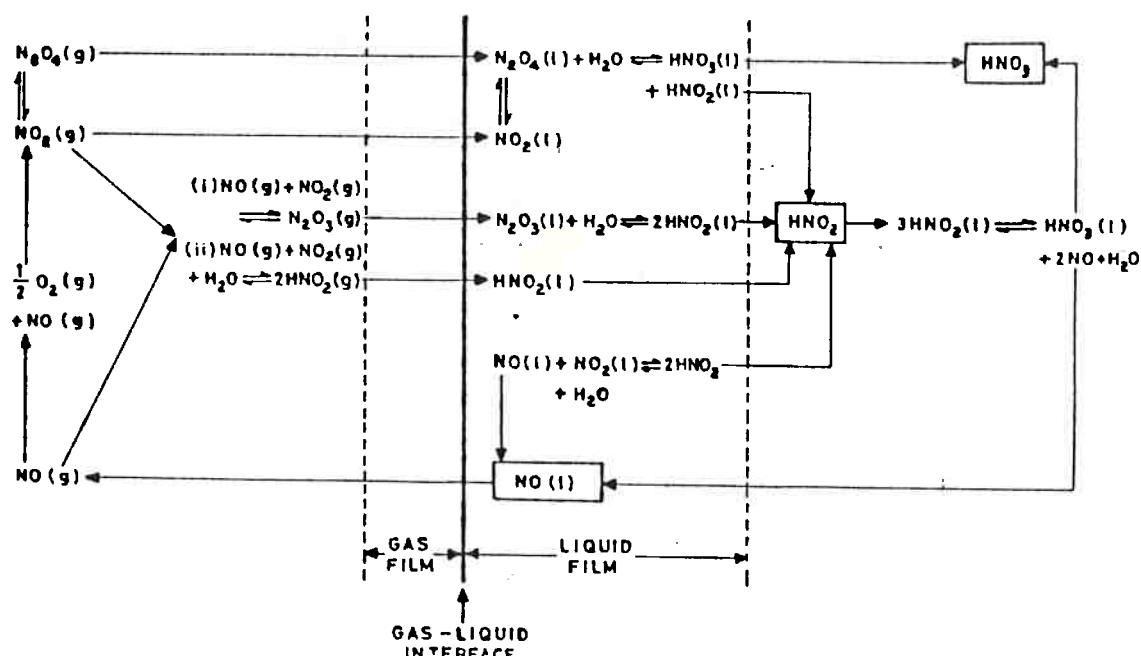


Figura 2.5 - Mecanismo de absorção de  $\text{NO}_x$  em água segundo Hoftyzer e Kwanten (1972).

Counce; Perona (1979) estudaram a absorção de  $\text{NO}_x$ , em ácido nítrico diluído, empregando-se uma coluna de laboratório composta de três pratos perfurados. A corrente de ar alimentada à coluna era incorporado vapor de água e  $\text{NO}_2^*$ , com concentrações variando de 0,14 a 0,40 atm. Os seguintes parâmetros foram investigados: concentração do  $\text{NO}_2^*$ , 0,14 a

0,4 atm; vazão de líquido,  $9 \times 10^{-6}$  a  $3,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; vazão de ar,  $1,22 \times 10^{-4}$  a  $2,16 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  e vazão de vapor, 0 a  $1,09 \times 10^{-3} \text{ kg s}^{-1}$ . Na condição de regime permanente, caracterizada pela concentração constante de  $\text{HNO}_2$  na fase líquida, as concentrações de  $\text{NO}_x$  eram medidas na entrada e saída da coluna e, assim, calculavam-se as eficiências de absorção. Observou-se aumento na eficiência de absorção do  $\text{NO}_x$  com o aumento da vazão de líquido, diminuição da vazão de gás, diminuição da concentração de  $\text{HNO}_3$  na fase líquida e aumento da vazão de vapor de água (até um dado limite).

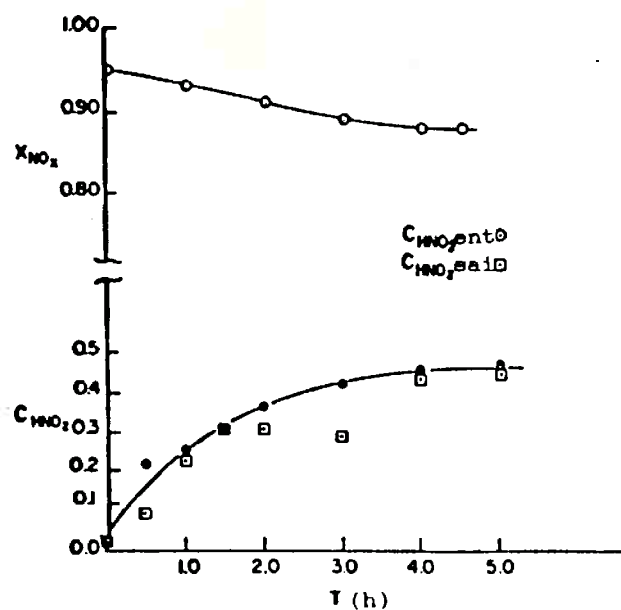


Figura 2.6 - Eficiência de absorção ( $X_{\text{NO}_x}$ ) em coluna de pratos, com recirculação da fase líquida, durante a aproximação da condição de regime permanente. Resultados experimentais obtidos por Counce; Perona (1979)

Os autores constataram, também, que a presença de  $\text{HNO}_2$  na fase líquida diminui a eficiência de absorção do  $\text{NO}_x$ ,



que tende a um valor constante na condição de regime permanente, como pode ser observado na figura 2.6. Quando o líquido em recirculação foi aerado e agitado observou-se uma melhoria na eficiência de absorção, provavelmente provocada pelo decréscimo da concentração de  $\text{HNO}_2$  na fase líquida.

Num trabalho subsequente, Counce; Perona (1980) desenvolveram um modelo para absorção de  $\text{NO}_x$  em coluna de pratos. Nesta modelagem as reações consideradas foram:

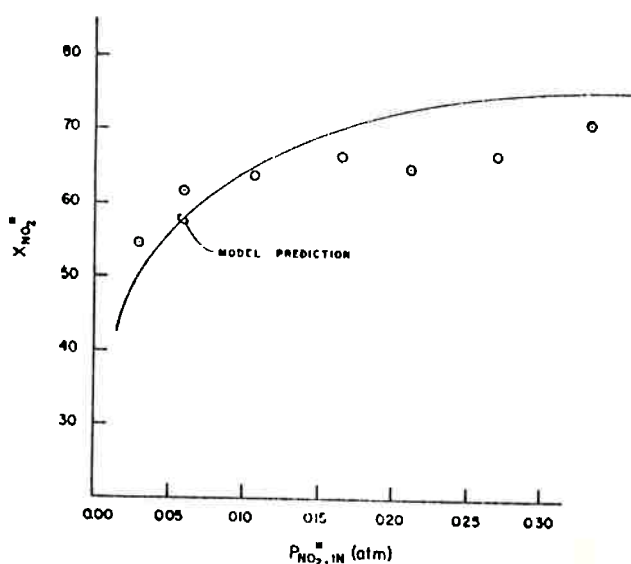
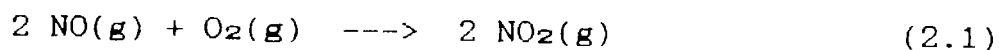
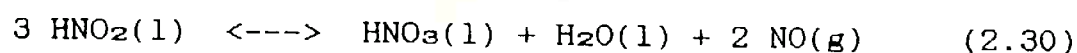
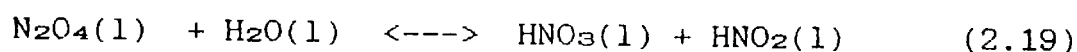
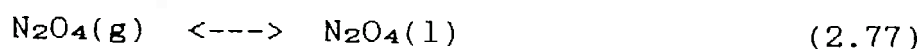
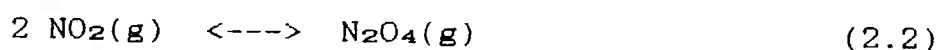
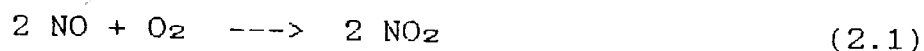


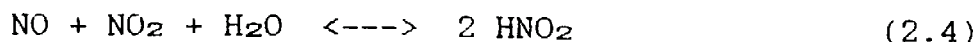
Figura 2.7 - Eficiência de absorção ( $X_{\text{NO}_2^*}$ ) em função da concentração do  $\text{NO}_2$  alimentado à coluna, contendo apenas um prato. Resultados obtidos experimentalmente e pela simulação segundo Counce; Perona (1980)

As simulações das eficiências de absorção revelaram-se compatíveis com os resultados obtidos experimentalmente, como pode ser observado na figura 2.7, no caso da absorção em um prato, sem recirculação da corrente líquida.

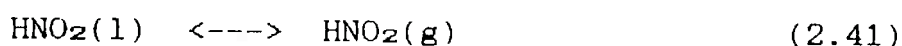
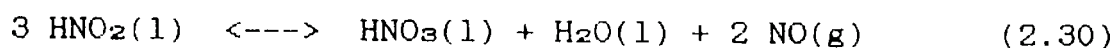
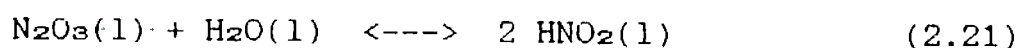
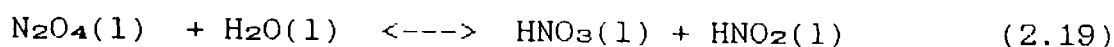
Counce; Perona (1983) continuaram realizando experimentos de absorção de  $\text{NO}_x$ , porém empregando colunas recheadas, com diâmetros internos de 0,076 e 0,102 m, contendo selas Intalox de 6 e 13 mm. Os seguintes parâmetros foram investigados: concentração de  $\text{NO}_x$  na alimentação, 0,01 a 0,1 atm; vazão de líquido,  $1,8 \times 10^{-5}$  a  $7,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; vazão de gás,  $1,5 \times 10^{-3}$  a  $5,16 \times 10^{-3} \text{ Nm}^3 \text{ s}^{-1}$ ; concentração de  $\text{HNO}_3$  na fase líquida, 0 a 2100  $\text{gmol m}^{-3}$  e grau de oxidação do  $\text{NO}_x$  na alimentação, 0,5 a 1. Eficiências de absorção de 55 a 97% foram obtidas para as diferentes condições experimentais e o efeito mais pronunciado nestas foi produzido pela variação do grau de oxidação do  $\text{NO}_x$ . Com o aumento da concentração de  $\text{NO}_x$  na alimentação, constatou-se, novamente, um aumento da eficiência, que também ocorreu com a diminuição da vazão de gás, provavelmente devido à maior velocidade de oxidação do NO em consequência do maior tempo de residência.

Baseado nos coeficientes de transferência de massa e nas cinéticas das reações químicas, desenvolveu-se um modelo para colunas recheadas no qual, para a fase gasosa, consideravam-se as seguintes reações como de equilíbrio, com exceção da oxidação do NO:





Na fase líquida foram consideradas as reações de hidrólise do  $\text{N}_2\text{O}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}_3$ , a absorção física do  $\text{NO}_2$  e as dessorções do  $\text{NO}$  e  $\text{HNO}_2$ , expressas abaixo:



Assim, através dos balanços de massa diferenciais de  $\text{NO}_2^*$  e  $\text{NO}^*$ , ao longo da coluna, contendo os parâmetros cinéticos e de equilíbrio, Counce; Perona (1983) simularam as eficiências de absorção, nas diferentes condições experimentais. Devido à predominância da hidrólise do  $\text{N}_2\text{O}_4$ , na velocidade de absorção do  $\text{NO}_2^*$ , verificou-se a grande sensibilidade do modelo ao parâmetro  $H(\text{Dk}_4)^{1/2}$ ; assim, optaram os autores pelo valor obtido por Dekker et al.(1959),  $H(\text{Dk}_4)^{1/2} = 1,09 \times 10^{-5} \text{ gmol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ , que proporcionou uma ótima concordância com os resultados experimentais. Para o caso da alimentação de  $\text{NO}_x$  apenas parcialmente oxidado as eficiências obtidas pela simulação foram de 10 a 16% inferiores às obtidas experimentalmente.

Num dos primeiros trabalhos de investigação da absorção de  $\text{NO}_x$  a baixas concentrações, Selby; Counce (1988) empregaram uma coluna piloto de 0,1 m de diâmetro, contendo 0,8 m de altura de recheio plástico estruturado (Koch Sulzer). A absorção foi realizada em água escoando em contracorrente, sem recirculação, com ar contendo  $\text{NO}_2^*$ , em concentrações variando de  $1,25 \times 10^{-4}$  a  $2,5 \times 10^{-3}$  atm. Trabalhou-se com diferentes vazões de gás,  $1,1 \times 10^{-3}$  a  $3,5 \times 10^{-2}$   $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ , e de líquido,  $1,4 \times 10^{-5}$  a  $4,2 \times 10^{-5}$   $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Observaram os autores, nos níveis de concentrações investigados, a significativa contribuição do  $\text{NO}_2$  como espécie absorvida. Assim, no modelo desenvolvido, assumiu-se a absorção do  $\text{N}_2\text{O}_4$  e do  $\text{NO}_2$  e as respectivas hidrólises na fase líquida, no caso do  $\text{NO}_2$  considerada lenta. A decomposição do  $\text{HNO}_2$  e a oxidação do  $\text{NO}$  foram desprezadas em função do pequeno tempo de residência de ambas as fases na coluna e da não recirculação da água. O coeficiente de transferência de massa na fase líquida,  $k_L$ , assim como a área interfacial de contato,  $a$ , do recheio empregado, foram obtidos de modo a minimizar as diferenças entre os dados experimentais e os obtidos pela simulação, para  $H(Dk_4)^{1/2} = 0,82 \times 10^{-5}$   $\text{gmol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ . Na figura 2.8 estão apresentados os resultados experimentais e os obtidos pela modelagem e simulação

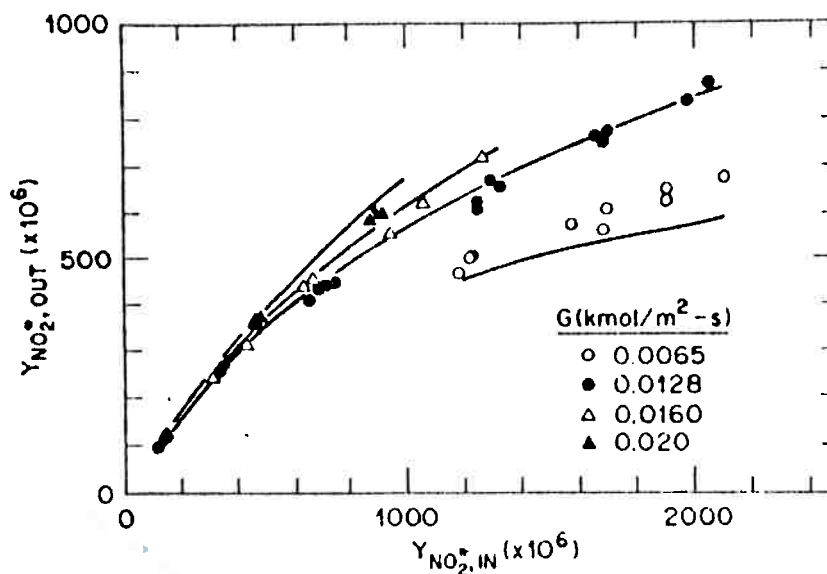


Figura 2.8 - Fração molar de  $\text{NO}_2^*$  na saída da coluna em função da fração molar na entrada, para diferentes vazões de gás. Resultados obtidos experimentalmente e pela simulação segundo Selby; Perona (1988)

Suchak et al.(1991) estudaram a recuperação de  $\text{NO}_x$ , gerado na fabricação de ácido oxálico, através da absorção em três colunas recheadas em série, duas com diâmetro interno de 0,25m e 6 m de altura e a terceira com 0,8 m de diâmetro e 3 m de altura. Soluções ácidas contendo 40% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e 3-10%  $\text{HNO}_3$  eram recirculadas em contracorrente com o gás contendo  $\text{NO}_x$  (0,20 - 0,23 atm). Realizaram-se, também, experimentos em um pequeno reator líquido-gás para a obtenção de  $H(Dk)^{1/2}$  para o  $\text{N}_2\text{O}_4$  em soluções ácidas, contendo os ácidos nítrico e sulfúrico, a diferentes concentrações. No modelo desenvolvido, para absorção em colunas recheadas, assumiu-se a condição de equilíbrio na interface líquido-gás, e na fase gás envolvendo  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_2$  e  $\text{HNO}_3$ , além da reação irreversível de oxidação do  $\text{NO}$ . Na fase

líquida levou-se em consideração a redução nas velocidades de absorção em função das concentrações, não desprezíveis, de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Num aperfeiçoamento do modelo considerou-se o balanço de energia que propiciou a comparação entre sistemas admitidos como isotérmicos e adiabáticos. Com a aplicação do modelo proposto os resultados de eficiência de absorção, previstos pela simulação, apresentaram uma ótima concordância com os resultados experimentais. Da simulação da influência dos diferentes parâmetros, intervenientes na eficiência de absorção, concluiu-se que:

- a eficiência de absorção cresceu com o aumento do grau de oxidação do  $\text{NO}_x$

- a consideração de operação adiabática ou isotérmica forneceu diferentes resultados de eficiência de absorção, no caso de altas concentrações de  $\text{NO}_x$ .

- para concentrações de  $\text{HNO}_3$  superiores a 15% se observou sensíveis reduções nas velocidades de absorção.

## 2.5 Teoria da transferência de massa com reação química

Inicialmente, consideremos a absorção física em um sistema diluído, onde um gás se dissolve na fase líquida sem reagir. Na modelagem do processo de transferência de massa admite-se a existência de uma resistência na fase gasosa e uma na fase líquida, desprezando-se a resistência na interface. O fluxo molar do componente A (soluto), que é transferido do gás para o líquido, é dado por [Sherwood et al. (1975)]:

$$R_A = k_G (P_A^b - P_A^1) = k_L (C_A^1 - C_A^b) \quad (2.78)$$

onde  $P_A^b$  e  $P_A^1$  são as pressões parciais de A no seio do gás e na interface,  $C_A^1$  é a concentração do gás dissolvido em equilíbrio com  $P_A^1$ ,  $C_A^b$  é a concentração do gás dissolvido no seio do líquido,  $k_G$  é o coeficiente de transferência de massa do lado gás e  $k_L$  é o coeficiente de transferência de massa do lado líquido.

No caso da ocorrência de reação química na fase líquida, com consumo do gás dissolvido, dois efeitos distintos determinam a velocidade de absorção. Um efeito é a diminuição da concentração do gás dissolvido no seio do líquido, proporcionando uma maior força motriz e, conseqüentemente, uma maior velocidade de absorção. No outro efeito, para uma mesma diferença de concentração, o sistema com reação proporciona uma maior velocidade de absorção que um sistema sem reação; no caso de reações extremamente rápidas a resistência à transferência de massa na fase líquida torna-se desprezível.

Para uma mesma diferença de concentração na fase líquida, a relação entre a velocidade de absorção com reação e a velocidade de absorção física (sem reação) é denominada "fator de aumento" E. O fluxo,  $R_A$ , é expresso por:

$$R_A = E k_L (C_A^1 - C_A^b) \quad (2.79)$$

Resumidamente, o fenômeno da absorção de um soluto com reação química, na fase líquida, pode ser analisado em função das seguintes etapas [Astarita (1967)]:

a) difusão do soluto do seio da fase gás para a interface gás-líquido, onde assume-se a condição de equilíbrio

b) difusão do soluto da interface para o seio do líquido.

c) reação química do soluto com os reagentes presentes na fase líquida

d) difusão dos reagentes e dos produtos de reação através da fase líquida de acordo com os gradientes de concentração determinados pelas reações químicas.

As etapas (b), (c) e (d) podem ocorrer simultaneamente e são mutuamente interferentes; o fenômeno global resultante das etapas (b), (c) e (d) ocorre em série com a etapa (a). Se esta etapa (a) for a limitante, a velocidade do processo global de absorção não será influenciada pela reação na fase líquida.

A equação de conservação para cada uma das espécies químicas que reagem e difundem numa fase líquida diluída pode ser escrita na seguinte forma, para cada espécie  $j$ :

$$\partial C_j / \partial t + v \cdot \nabla C_j = \nabla^2 C_j + r_j \quad (2.80)$$

$r_j$  corresponde ao termo de produção referente às reações da espécie química  $j$  na fase líquida.

A "teoria de dois filmes" proposta por Lewis; Whitman (1924) supõe a existência de dois filmes estagnados, um na fase gás e outro na líquida, juntos à interface, nos quais ocorrem os processos de transferência de massa apenas por difusão, em regime permanente; assim, tem-se  $v=0$  e



$\partial C_j / \partial t = 0$ . Deste modo no caso unidimensional pode-se escrever :

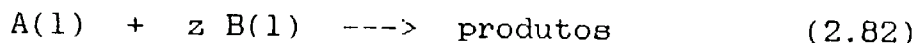
$$d^2 C_j / dx^2 + r_j = 0 \quad (2.81)$$

onde  $x$  é a direção normal à interface líquido-gás.

Desconsiderando-se a resistência na fase gasosa, a resolução da equação (2.81), para as espécies químicas presentes na fase líquida, pressupõe o conhecimento das condições de contorno e das equações cinéticas, permitindo, assim, a determinação do perfis de concentração e, conseqüentemente, a velocidade de absorção da espécie química,  $j$ .

Como vimos, esta velocidade de absorção pode ser expressa em termos do "fator de aumento",  $E$ , que é função dos parâmetros cinéticos e difusivos intervenientes no processo de transferência de massa com reação, tais como: concentrações, constantes cinéticas, difusividades e coeficientes de transferência de massa.

Consideremos uma reação irreversível na fase líquida [equação (2.82)], na qual um soluto  $A$  absorvido reage com uma espécie química  $B$ , não volátil e presente em excesso.



A equação cinética é dada por:

$$r_A = k_{mn} C_A^m C_B^n \quad (2.83)$$

Dependendo das velocidades relativas de reação e difusão, na fase líquida, o sistema descrito é, usualmente,

classificado conforme os seguintes regimes de reação: muito lenta, lenta, rápida e instantânea.

Com base nos trabalhos de Danckwerts (1970), Astarita (1986) e na revisão de Charpentier (1981), a seguir, são apresentados os equacionamentos para as reações lenta, rápida e intermediária entre lenta e rápida, para o sistema definido pelas equações (2.82) e (2.83).

### 2.5.1 Reação lenta

Neste regime o processo é essencialmente de absorção física, seguido de reação no seio do líquido e com velocidade controlada pela difusão de A no líquido; praticamente não há reação no filme líquido e a concentração de A no seio do líquido é praticamente zero (figura 2.9). A condição para uma baixa concentração de A no seio do líquido é dada por:

$$k_L a C_A^1 \ll \beta k_m n (C_A^1)^m (C_B^1)^n \quad (2.84)$$

onde  $a$  é a área interfacial de contato líquido-gás por unidade de volume do sistema,  $\beta$  é o "holdup" de líquido que caracteriza a relação entre o volume de líquido e o volume do sistema e  $k_L$  é o coeficiente de transferência de massa da fase líquida.

Por outro lado, a condição para que praticamente não ocorra reação no filme líquido, que caracteriza a reação lenta, é dada por:

$$0,02 < Ha < 0,3 \quad (2.85)$$

onde  $Ha$  é o número de Hatta, definido por:

$$Ha = (1/k_L) \{ [2/(1+m)] k_{mn} D_A C_A^{m-1} C_B^n \}^{1/2} \quad (2.86)$$

o fluxo molar de A, que representa a velocidade de absorção, é expresso por:

$$R_A = k_L C_A^1 \quad (2.87)$$

### 2.5.2 Reação rápida

Neste caso, a reação é rápida o suficiente para que A reaja completamente no filme líquido. A concentração de A no seio do líquido é nula (figura 2.9). A condição a ser satisfeita é :

$$Ha > 3 \quad (2.88)$$

nesta condição o fluxo molar de A é independente de  $k_L$  e expresso por:

$$R_A = Ha C_A^1 = \{ [2/(1+m)] k_{mn} D_A C_A^{m-1} C_B^n \}^{1/2} C_A^1 \quad (2.89)$$

Para este tipo de reação recomenda-se uma alta área interfacial de contato; situação típica de colunas recheadas e de pratos

### 2.5.3 Reação intermediária entre lenta e rápida

A reação é rápida o suficiente para que uma parte substancial de A reaja no filme e a concentração no seio do líquido seja quase nula. (figura 2.9). A área interfacial de contato passa a ser, também, determinante na velocidade de absorção. Logicamente, a condição a ser satisfeita é intermediária entre as das reações lenta e rápida:

$$0,3 < Ha < 3 \quad (2.90)$$

Uma boa aproximação para expressar o fluxo molar é [Doraiswamy; Sharma (1983)]:

$$R_A = [Ha/\tanh(Ha)] C_A^i \quad (2.91)$$

que para  $Ha > 3$ , satisfaz a equação (2.89).

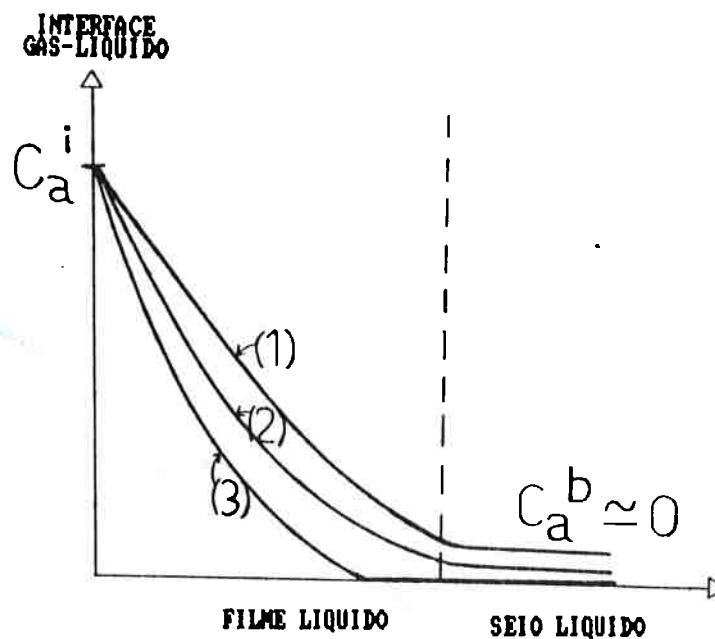


Figura 2.9 - Perfis de concentrações do soluto A no líquido para os seguintes regimes de reações: lenta(1); intermediária entre lenta e rápida (2) e rápida (3).

#### 2.5.4 Coeficientes de transferência de massa e área interfacial de contato

Neste item serão apresentadas as correlações específicas para colunas recheadas para as determinações dos seguintes parâmetros: área interfacial efetiva de contato líquido-gás,  $a$ , "holdup" de líquido,  $\beta$ , e os coeficientes de transferência de massa,  $k_L$  e  $k_G$ .

Para um mesmo diâmetro de recheio, os anéis do tipo Pall têm uma maior área interfacial, sendo que os de materiais plásticos são bastante empregados, devido aos menores peso e custo; no entanto apresentam uma menor área interfacial efetiva em relação aos anéis metálicos e cerâmicos, devido à baixa molhabilidade.

Para o cálculo do coeficiente de transferência de massa da fase gás em leitos recheados, recomenda-se a seguinte correlação [Danckwerts (1970)], que apresenta desvios de  $\pm 30\%$ :

$$k_G P / G' = (C/M)(a_c d)^{-1.7} (G' d / \mu_g)^{-0.3} (\mu_g / \rho_g D_g)^{-0.5} \quad (2.92)$$

onde P é a pressão total, M é a massa molecular da fase gás, G' é a vazão mássica de gás por área de secção da coluna, d é o diâmetro nominal do anel,  $a_c$  é a área superficial do recheio por volume do mesmo,  $\mu_g$  é a viscosidade do gás,  $\rho_g$  é a densidade do gás,  $D_g$  é a difusividade do soluto e  $C=2,3$  para  $d < 1,5$  cm e  $C=5,23$  para  $d > 1,5$  cm

Segundo Charpentier (1983), a correlação mais representativa para o coeficiente de transferência de massa da fase líquida é a que segue e apresenta desvios de  $\pm 20\%$ :

$$k_L a = 25 \times 10^{-4} [(g \rho_l / a_c \mu_l)^{0.68} (g^2 \rho_l / \mu_l)^{1/9} (\mu_l L'^3 a_c^3 / g^2 \rho_l^4)^{0.25} (\mu_l / \rho_l D_l)^{-0.5}] \quad (2.93)$$

onde L' é a vazão mássica de líquido por área de secção da coluna, a é a área interfacial efetiva por volume de recheio,  $\rho_l$  é a densidade do líquido,  $\mu_l$  é a viscosidade do líquido e  $D_l$  é a difusividade do soluto no líquido.

A área interfacial efetiva de contato gás-líquido,  $a$ , difere da área molhada,  $a_w$ , que compreende regiões onde há uma intensa renovação de líquido e regiões nas quais o líquido está praticamente estagnado ou em lenta renovação. No caso da absorção física, a região estagnada fica saturada, não contribuindo efetivamente para a absorção. Segundo Novella et al. (1992), para recheios de baixa molhabilidade, a área molhada praticamente coincide com a área efetiva, devido às poucas regiões de estagnação de líquido. No caso da ocorrência de reação na fase líquida, as áreas interfaciais, efetiva e molhada, também coincidem devido à não saturação das regiões estagnadas. Puranik; Vogelpohl (1974) propuseram a seguinte correlação, que apresenta desvios de  $\pm 20\%$ :

$$a/a_c = 1,05(L'/a_c\mu_1)^{0,04}(L'^2/\rho_1\sigma a_c)^{0,133}(\sigma/\sigma_c)^{-0,182} \quad (2.94)$$

onde  $\sigma$  é a tensão superficial do líquido e  $\sigma_c$  é a tensão superficial crítica dos materiais do recheio.

Niranjan et al. (1983) obtiveram a seguinte correlação, válida para diferentes recheios, que permite uma estimativa do "holdup" de líquido:

$$\beta = [1,53 \times 10^{-4} + 2,9 \times 10^{-5} Re_1^{0,66} (\mu_1/\mu_w)^{0,75}] d^{-1,2} \quad (2.95)$$

onde  $\mu_w$  é a viscosidade da água e  $Re_1$  é o número de Reynolds do líquido, definido como  $Re_1 = d u_1 \rho_1 / \mu_1$ , com  $u_1$  sendo a velocidade superficial do líquido baseado na secção transversal da coluna. A equação (2.95) não é muito precisa,

pois desconsidera as diferentes molhabilidades dos materiais dos recheios.

As difusividades dos óxidos de nitrogênio, nas fases gás e líquida, podem ser estimadas de acordo com as equações sugeridas por Reid et al. (1977).

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo tem como objetivo apresentar técnicas e procedimentos adotados na execução desta dissertação. Assim, faz parte dele um item inicial 3.1, relativo à emissão e ao abatimento de gases nitrosos ( $\text{NO}_x$ ), provenientes da fábrica de Nitrocelulose da Cia. Nitro Química Brasileira, gases estes cuja absorção justificou esta dissertação.

Os itens 3.2 e 3.3 apresentam, respectivamente, as colunas pilotos e industrial utilizadas, assim como seu procedimento operacional; as técnicas de amostragem e analíticas são descritas nos itens 3.4 e 3.5, sendo que no item 3.6 se relata o procedimento operacional.

#### 3.1 Sistema de abatimento por absorção - Processo da Cia.

##### Nitro Química Brasileira

O processo de fabricação de nitrocelulose da Companhia Nitro Química Brasileira compreende, basicamente, as seguintes etapas:

- a) Reação de solução sulfonítrica ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) com celulose de línter, obtendo-se, assim, uma suspensão de nitrocelulose em solução de ácidos residuais.
- b) Separação da nitrocelulose da suspensão ácida.



- c) Estabilização e ajuste da viscosidade da nitrocelulose.
- d) Centrifugação e alcoolização da nitrocelulose para obtenção do produto a ser comercializado.
- e) Recuperação de ácido nítrico da solução de ácidos residuais, via destilação.
- f) Sistema de abatimento dos gases nitrosos residuais do processo, com recuperação na forma de ácido nítrico.

Nas etapas de reação e recuperação de ácido nítrico ocorrem emissões de gases nitrosos, que são captados por um sistema de exaustão e enviados para o processo de abatimento. Originalmente, o sistema de abatimento era o esquematizado na figura 3.1, composto de duas colunas de 18 m de altura e 3 m de diâmetro. Os gases eram enviados à primeira coluna, contendo três estágios de absorção, compostos de leitos de 0,5 m de altura de anéis Pall de 1", cada um com circulação, em contracorrente, de uma solução aquosa de ácido nítrico a uma vazão de 50 m<sup>3</sup>/h, cuja concentração atingia 40% (em massa) no estágio inferior. Devido ao caráter exotérmico deste processo de absorção, as correntes líquidas eram resfriadas externamente com água gelada, por três trocadores de calor.

Os gases provenientes desta primeira coluna eram enviados à segunda, coluna contendo dois estágios de absorção. O primeiro consistia de um leito de 0,9 m de altura de um recheio estruturado, fornecido pela "Croll Reynolds",

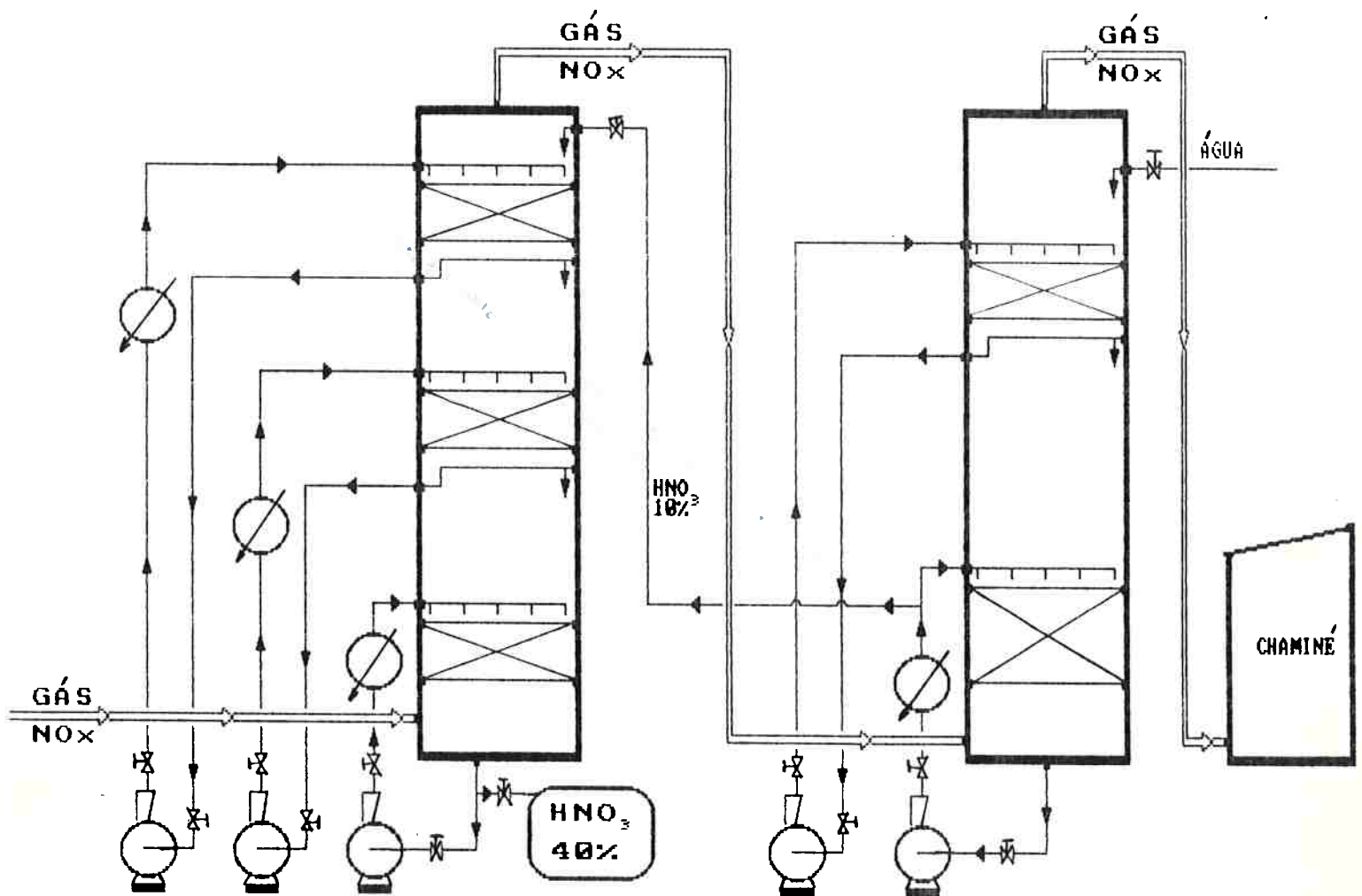


Figura 3.1 - Esquema do sistema original de abatimento de NO<sub>x</sub> da Cia Nitro Química Brasileira.

com circulação de solução diluída de ácido nítrico a 5-10% (em massa), também com resfriamento externo por um trocador de calor. O segundo estágio era, originalmente, semelhante aos da primeira coluna, excetuando-se a condição da corrente líquida, que era bastante diluída e não era resfriada.

O gás residual, proveniente do sistema de absorção, era enviado para uma chaminé de, aproximadamente, 80 m de altura que os dispersava para a atmosfera.

No sistema originalmente em operação as emissões de NO<sub>x</sub> eram da ordem de 1000-2000 ppm<sub>v</sub>, bastante superiores ao padrão de 300 ppm<sub>v</sub>, estabelecido pela CETESB. Dentre as possíveis alternativas para a redução de emissão de NO<sub>x</sub>, buscou-se uma que implicasse em pequenas modificações no sistema existente. Os vários contatos com firmas de projeto e consultoria indicavam a necessidade de significativas modificações no sistema em operação e, conseqüentemente, altos investimentos.

A partir de sugestão e orientação da gerência da fábrica, iniciou-se estudo da viabilidade de uma operação de absorção de NO<sub>x</sub> em solução de peróxido de hidrogênio, que exigiria menores investimentos para a adaptação das colunas existentes. Efetuaram-se, então, contatos com a empresa Peróxidos do Brasil (1987), que apresentou sugestões para modificação das duas colunas existentes. Para uma melhor avaliação, optou-se pela construção de uma coluna piloto, que permitisse avaliar as eficiências de absorção em solução de peróxido de hidrogênio e a obtenção de dados para posterior

especificação de modificações nas colunas industriais. Assim, neste trabalho foram realizados ensaios de absorção de NOx em soluções diluídas de ácido nítrico com e sem dosagem de peróxido de hidrogênio, em duas colunas recheadas, sendo uma piloto e outra industrial.

Inicialmente, procederam-se aos ensaios preliminares na coluna piloto com o objetivo de observar o comportamento do sistema, testar os métodos analíticos, estabelecer os procedimentos experimentais e efetuar adaptações no sistema de absorção. Realizaram-se, então, os ensaios definitivos, na coluna piloto, com o objetivo de verificar a influência do peróxido de hidrogênio na eficiência da absorção, assim como determinar os parâmetros necessários para a posterior especificação e adaptação da coluna industrial.

Posteriormente, foram levantados os dados experimentais da coluna industrial, em operação, para verificação da eficiência de absorção.

### **3.2 Descrição da coluna piloto**

O equipamento utilizado foi construído empregando-se material existente no almoxarifado da fábrica, de modo a tornar rápida a realização dos ensaios.

O sistema montado para absorção em coluna piloto, mostrado na figura 3.2, consiste, essencialmente, de: tanque de recirculação de líquido (a); bomba de recirculação (b); válvula para controle de vazão de líquido (c);

alimentador/distribuidor de líquido na coluna (d); leito recheado (e); suporte do leito (f); sistema de dosagem de peróxido de hidrogênio (g); "make-up" de água de processo (h); pontos para amostragem de gás na entrada (i) e saída (j) da coluna; tubulação de alimentação de gás (k) e sua válvula (l) e, finalmente, uma pequena chaminé (m).

A coluna foi construída com um duto , em aço AISI 304L, de 0,5 m de diâmetro interno e 17 m de altura; em ensaios preliminares trabalhou-se com uma altura de coluna de 6 m, porém as concentrações de NOx na saída foram bastante superiores às desejadas, daí a opção por uma maior altura de leito. As características do leito recheado são:

- altura de 15 m.
- diâmetro interno da coluna de 0,5 m.
- leito recheado com anéis "Pall" de 38 mm, em polipropileno.
- relação da área superficial pelo volume de recheio  $a = 130 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .
- fração de vazios do leito seco  $\epsilon_v = 0,91$ .

O alimentador/distribuidor de líquido é composto de um disco perfurado, soldado a uma redução, que, por sua vez, está soldada à tubulação de alimentação de líquido, de 1", proveniente da descarga da bomba. O suporte do leito é, também, composto de um disco perfurado, porém de diâmetro maior, fixado à coluna por meio de duas flanges. Todos os itens descritos são em aço 304L.

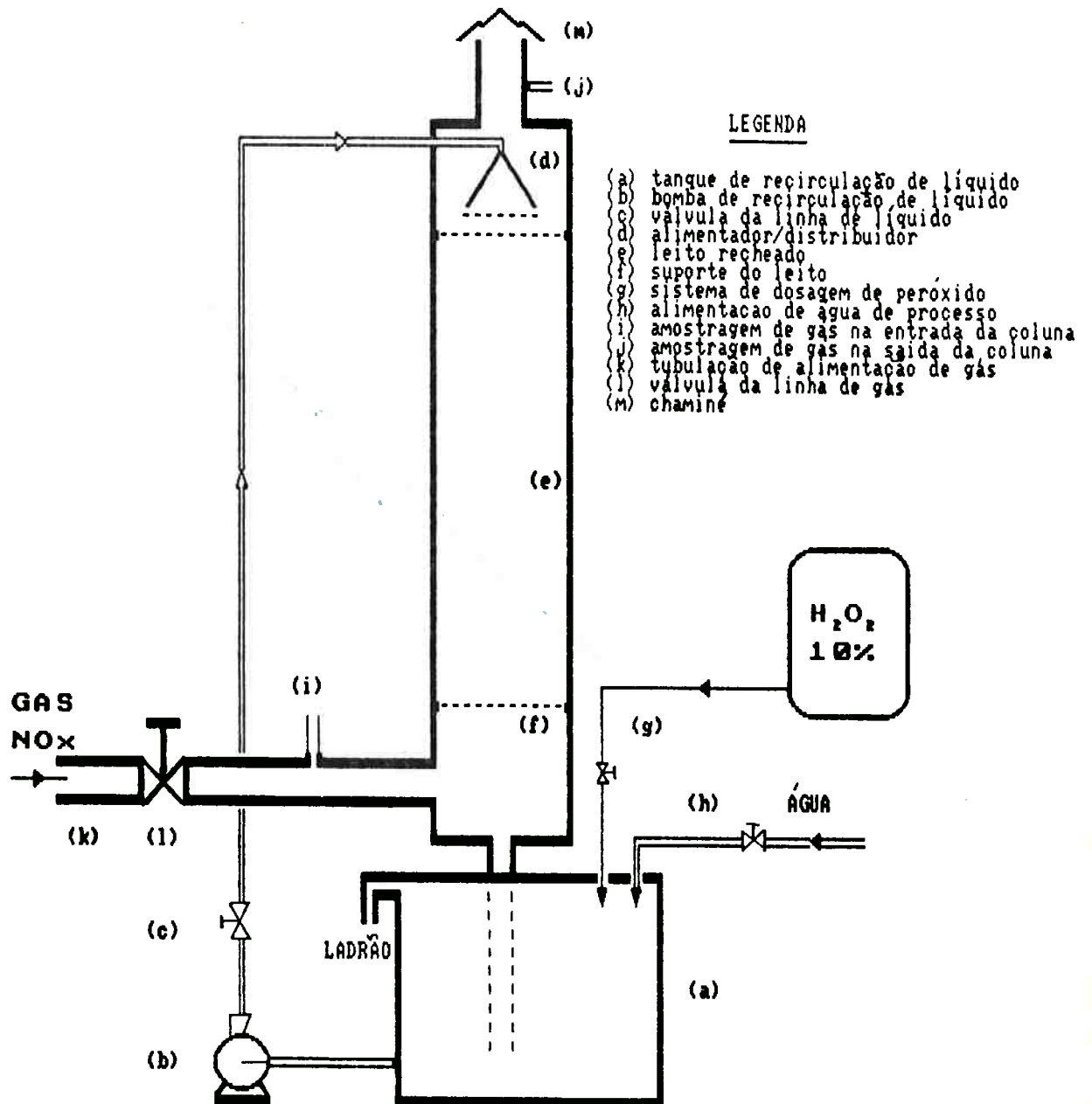


Figura 3.2 - Esquema da coluna piloto para absorção de  $\text{NO}_x$ .

A circulação da corrente líquida é efetuada por uma bomba centrífuga de capacidade nominal de 15 m<sup>3</sup>/h e pressão de 30 m de coluna de água, cuja sucção está diretamente ligada à saída do tanque. A vazão da bomba é controlada pela válvula situada na descarga da mesma.

No tanque de recirculação é feita a dosagem de peróxido de hidrogênio e o "make-up" de água de processo, sendo o volume de líquido, no tanque, mantido em 0,55 m<sup>3</sup>, através de um ladrão que descarrega o excedente de líquido para o esgoto químico. A dosagem de peróxido é efetuada através de uma pequena válvula, de laboratório, conectada a uma mangueira plástica proveniente de um recipiente plástico graduado, contendo solução de peróxido de hidrogênio a 10% em massa. O controle de "make-up" de água de processo é realizado através de um rotâmetro e sua válvula.

O gás a ser absorvido é alimentado à coluna por meio de uma tubulação, em PVC, com 9 m de comprimento total e diâmetro interno de 0,136 m, que está conectada à linha principal do sistema de exaustão. O ponto para amostragem localiza-se a 7 m, aproximadamente, da entrada da coluna e consiste de um tubo de 1/8", em aço, fixado à tubulação através de uma pequena flange.

Instalou-se na saída da coluna um pequeno trecho de tubulação, em PVC, com 1 m de comprimento e diâmetro interno de 0,186 m. Fixou-se um pequeno "chapéu" cônico nesta tubulação, esboçando-se, assim, uma pequena chaminé. O ponto

para amostragem , na saída, foi instalado neste trecho de tubulação, de maneira similar ao ponto de entrada.

### 3.3 Descrição da coluna industrial.

Conforme exposto no item 3.1, o sistema de absorção industrial foi alterado de modo a incorporar , na segunda coluna, uma etapa de absorção em solução de peróxido de hidrogênio.

Na figura 3.3 está esquematizado o sistema de absorção , em peróxido de hidrogênio, da coluna industrial atualmente em operação, basicamente constituído de: alimentador de líquido (a); distribuidor de líquido (b); limitador de leito (c); leito recheado (d); suporte de leito (e); prato coletor de líquido (f); tanque de recirculação (g) e válvula de amostragem de líquido (h); bomba de recirculação (i); válvula para controle de vazão de líquido (j); tanque de armazenagem de peróxido (k); bomba dosadora de peróxido (l); válvulas da linha de peróxido (m); rotâmetro e válvula do "make-up" de água de processo (n); pontos para amostragem de gás na entrada (o) e saída (p) da coluna; tubulação de alimentação de gás (q); tubulação de saída de gás da coluna (r); ventilador (s); chaminé (t) e ladrão do prato coletor (u). Todos os componentes descritos são em aço AISI 316L, com exceção do recheio e de trecho da tubulação de saída de gás da coluna. O estágio inferior da coluna, contendo o recheio estruturado, não será considerado no presente estudo, pois os



dados experimentais foram obtidos com o mesmo fora de operação.

As características do leito recheado são:

- altura de 6,4 m.
- diâmetro interno da coluna de 3,0 m.
- leito recheado com anéis Pall de 25 mm, em polipropileno.
- relação da área superficial pelo volume de recheio  $a = 205 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .
- fração de vazios do leito seco  $e_v = 0,90$ .

Os internos da coluna, com exceção do coletor de líquido, foram fornecidos por fabricante nacional, de acordo com especificações de processo. Os internos são fixados por meio de parafusos a anéis metálicos, que são soldados ao longo de todo perímetro interno da coluna. O coletor de líquido foi reaproveitado da configuração anterior da coluna; no entanto, foi necessária a instalação do tanque de recirculação em função da maior vazão de líquido.

A bomba de circulação tem uma capacidade nominal de  $200 \text{ m}^3/\text{h}$  e pressão de 50 metros de coluna de água e a sua sucção está ligada à saída do tanque de recirculação por meio de uma linha de 0,2 m de diâmetro, também contendo uma válvula. A jusante da bomba tem-se uma válvula para ajuste da vazão do líquido que é alimentado à coluna por meio de uma tubulação de 0,15 m de diâmetro.

## LEGENDA

- (a) alimentador de líquido
- (b) distribuidor de líquido
- (c) limitador do leito
- (d) leito recheado
- (e) suporte do leito
- (f) prato coletor de líquido
- (g) tanque de recirculação
- (h) válvula de amostragem do tanque
- (i) bomba de recirculação
- (j) válvula da linha de líquido
- (k) tanque de peróxido de hidrogênio
- (l) bomba dosadora de peróxido
- (m) válvulas da linha de peróxido
- (n) válvula da alimentação de água
- (o) amostragem de gás na entrada da coluna
- (p) amostragem de gás na saída da coluna
- (q) tubulação de alimentação de gás à coluna
- (r) tubulação de saída de gás da coluna
- (s) ventilador
- (t) chaminé
- (u) ladrao do prato coletor

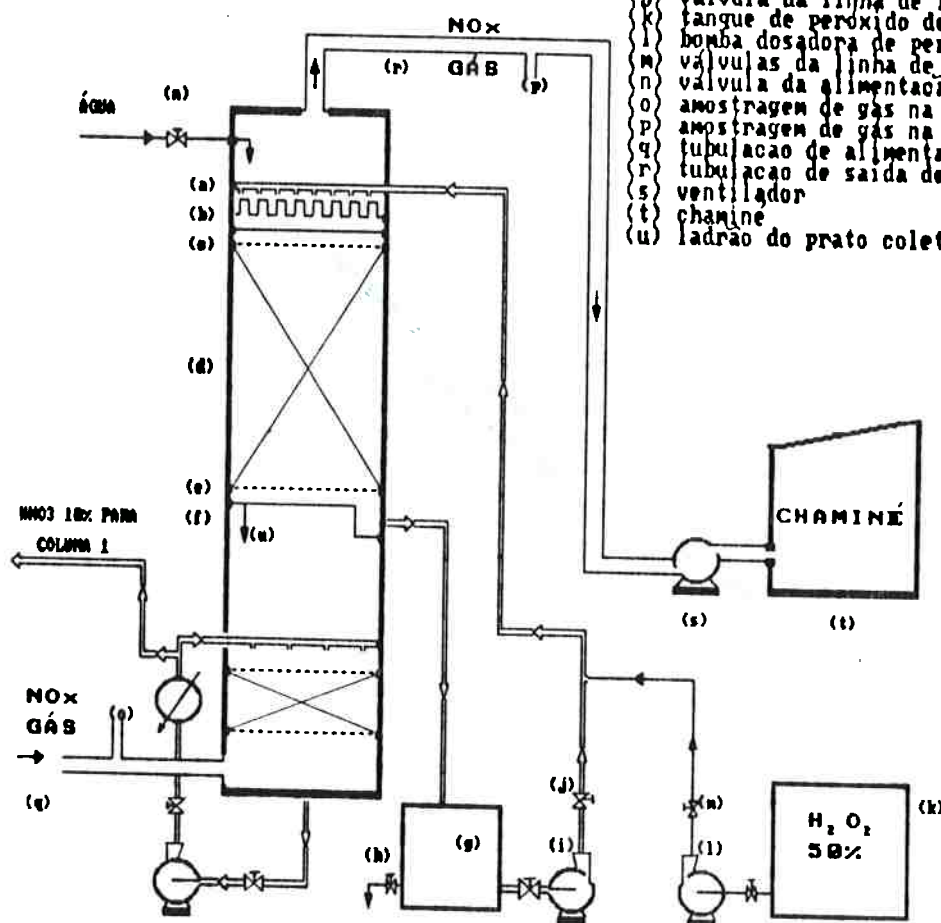


Figura 3.3 - Esquema da coluna de absorção industrial para absorção de  $\text{NO}_x$  em solução de peróxido de hidrogênio (2ª coluna da figura 3.1 modificada).

O líquido proveniente do prato coletor é enviado, por gravidade, ao tanque de recirculação, que contém uma pequena válvula para amostragem de líquido, localizada a 20 cm do fundo do mesmo. O excedente de líquido é enviado ao estágio inferior através do ladrão do prato coletor.

A água de processo é admitida na coluna através de uma tubulação localizada pouco acima da alimentação de líquido circulante e a sua vazão é controlada por um rotâmetro.

O sistema de dosagem de peróxido de hidrogênio consiste de um tanque com capacidade de 34 m<sup>3</sup>, para estocagem de peróxido de hidrogênio, e duas bombas dosadoras, cada uma com capacidade máxima de 180 l/h, sendo uma reserva. A dosagem é efetuada na tubulação, a jusante da bomba de circulação, em virtude da necessidade de uma contrapressão para a operação confiável da bomba dosadora.

A corrente de gás, proveniente da primeira coluna de absorção, é alimentada à segunda coluna através de uma tubulação de 0,5 m de diâmetro. Neste trecho de tubulação foi instalado um ponto para amostragem de gás, similar ao instalado na coluna piloto.

O gás que sai desta segunda coluna é enviado à chaminé por meio de uma longa tubulação de 0,5 m de diâmetro, que contém um ponto para amostragem de gás.

A exaustão é propiciada por um ventilador localizado após as colunas de absorção, de modo que as mesmas operam com pressões inferiores à atmosférica.

### 3.4 Amostragem e análise da fase gasosa

A inexistência de uma norma técnica brasileira para a determinação de concentrações de  $\text{NO}_x$  em emissões de fontes estacionárias, faz com que a CETESB recomende o método nº 7 da E.P.A. (Environmental Protection Agency). Este método caracteriza-se pela confiabilidade [Environmental Protection Agency (1977)] e por tediosos procedimentos de amostragem e análise.

Com o objetivo de agilizar as análises das amostras obtidas na coluna piloto adotou-se um método mais simples para amostragem e análise, cuja confiabilidade pode ser observada nos dados constantes da tabela 3.1, obtidos de análises de uma amostra padrão. No caso dos ensaios em coluna industrial optou-se por um procedimento similar ao método nº 7 da E.P.A.; os resultados obtidos das análises da amostra padrão (tabela 3.1) ilustram a qualidade deste procedimento analítico. Doravante denominar-se-ão método "rápido" e método "E.P.A. modificado" os procedimentos empregados, respectivamente, nos ensaios em coluna piloto e industrial.

#### 3.4.1 Método "rápido"

Em unidades de fabricação de ácido nítrico, normalmente, efetuam-se amostragens e análises da fase gasosa para determinação da concentração de  $\text{NO}_x$  em diferentes etapas do processo. O método "rápido" foi baseado em um destes procedimentos e está descrito a seguir:

- a) preparar bulbos de Gaillard de 500 ml adicionando-se 20 ml de água destilada.
- b) evacuar o bulbo durante dois minutos . Fechar a torneira e inverter o bulbo a fim de verificar eventuais vazamentos.
- c) pesar o bulbo em balança com precisão de 1 mg.
- d) para a coleta da amostra conecta-se uma pequena mangueira de borracha entre o ponto de amostragem e o tubo capilar de entrada do bulbo. A torneira do mesmo deve ser acionada de modo a abrir e fechar o frasco rapidamente, mantendo-o levemente evacuado. No caso da presença de condensado na mangueira ou no tubo capilar a amostra deve ser desconsiderada.
- e) pesar o bulbo e adicionar 20 ml de solução de peróxido de hidrogênio a 5%, sem permitir a entrada ou saída de gás.
- f) manter o bulbo em agitação durante 5 minutos.
- g) transferir o conteúdo do bulbo e a água de lavagem do mesmo para um frasco. Determinar a acidez da solução através de titulação com NaOH 0,1 N, empregando-se como indicador o vermelho de metila. Paralelamente, realizar uma prova em branco para comparação com a solução em análise e, assim, determinar o ponto de equivalência.
- h) da acidez da solução calcula-se a massa de  $\text{NO}_x$  expressa em termos de  $\text{NO}_2$  e, a partir da massa

de gás amostrado, obtém-se a concentração de  $\text{NO}_x$  nesta fase. Esta concentração pode ser expressa em  $\text{ppm}_v$  ou  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ .

**Tabela 3.1 - Concentrações de  $\text{NO}_x$  na fase gasosa segundo os diferentes métodos. Análises de amostras padrão com 282 e 2840  $\text{ppm}_v$  de  $\text{NO}$ .**

Amostra padrão ( $\text{ppm}_v$ )	Métodos		
	Rápido	E.P.A. modificado	$\text{KMnO}_4$
2840	2900	2580	2330
	2940	2690	2650
	2770	2620	3010
	2860	2400	2410
	3090	-	-
	2830	-	-
Média	2900	2570	2600
DP*	110	120	300
282	230	282	-
	299	267	-
	235	285	-
	188	278	-
	184	265	-
	173	275	-
Média	220	275	-
DP*	50	8	-

\* DP - desvio padrão

Vários ensaios preliminares foram realizados com o intuito de verificar a confiabilidade do método acima descrito. No que se refere à amostragem é importante destacar:

- a determinação da massa do gás por meio de medidas de pressão, volume e temperatura mostrou-se compatível com a determinação por pesagem, que apresenta a vantagem da praticidade operacional.
- em função das diferentes condições operacionais foram efetuadas amostragens de gás em pontos com pressões superiores e, também, inferiores à atmosférica, condição esta que não se verifica em fábricas de ácido nítrico. Assim, para verificação de eventuais erros na coleta de amostra, realizaram-se amostragens de uma mesma corrente de gás a montante e a jusante de um ventilador não se observando diferenças significativas.

Inicialmente, o método rápido mostrou-se confiável, porém não muito preciso. Optou-se, então, pela coleta de 6 amostras de gás para cada determinação de concentração. Posteriormente, com a aquisição de amostras padrão de  $\text{NO}_x$ , testes foram realizados para verificação da qualidade do método, conforme ilustra a tabela 3.1. Para baixas concentrações (282 ppmv) o método apresenta um erro médio de 22% e uma imprecisão de 23%. No entanto para concentrações maiores (2840 ppmv) o erro médio é de 2% e a imprecisão da ordem de 4%.

### 3.4.2 Método "E.P.A. modificado"

Nos ensaios realizados na coluna industrial optou-se pela adaptação do método E.P.A. devido às dificuldades operacionais para realizar a amostragem conforme recomendação da norma. Assim, a coleta de amostra era efetuada de acordo com o procedimento do método "rápido", porém a marcha analítica seguia o estabelecido pela norma E.P.A.. O procedimento empregado, descrito abaixo, muitas vezes demandava de 2 a 3 dias para sua realização:

- a) preparar bulbos de Gaillard de 500 ml adicionando-se 25 ml de solução diluída de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5 g/l) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,2 g/l).
- b) coletar amostras conforme procedimento descrito nos itens 3.4.1. (b) a (d).
- c) deixar os bulbos em repouso por, no mínimo, 16 horas e, posteriormente, agitar por 2 minutos.
- d) transferir a solução do bulbo para um frasco, em conjunto com sua água de lavagem e ajustar o pH entre 9-12, com solução de NaOH.
- e) transferir toda a solução para um balão volumétrico de 100 ml e avolumar. Retirar uma alíquota de 25 ml e concentrar até secura.
- f) adicionar à solução concentrada 2 ml de solução de ácido fenoldissulfônico, 1 ml de água destilada e 4 gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Aquecer a solução resultante durante 3 minutos sob agitação.



- g) aguardar o resfriamento da solução e, então, ajustar o pH em 10 com solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Diluir a solução em balão volumétrico de 100 ml.
- h) paralelamente preparam-se 4 amostras com concentrações conhecidas de  $\text{KNO}_3$ , para calibração do espectrofotômetro.
- i) medir a absorbância da solução problema empregando-se o espectrofotômetro e, a partir da curva de calibração, calcular a concentração de nitrato na solução e expressá-la em termos de  $\text{NO}_2$ .

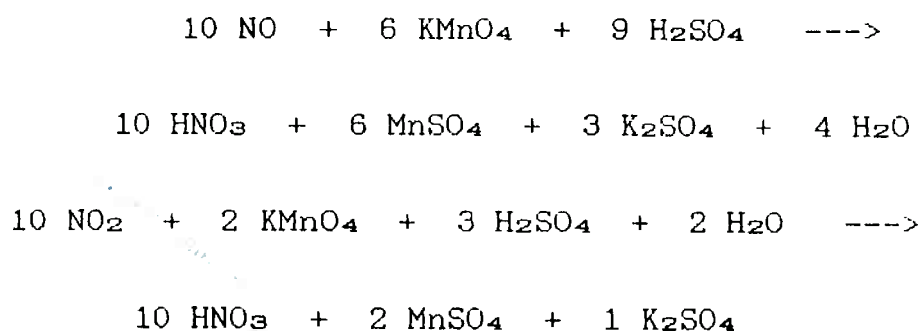
Normalmente eram realizadas 6 coletas de amostras para uma determinação de concentração de  $\text{NO}_x$ .

O método "E.P.A. modificado" mostrou-se bastante confiável e preciso para baixas concentrações (282 ppm<sub>v</sub>). No entanto, para altas concentrações (2840 ppm<sub>v</sub>) observou-se um erro médio de 9% e imprecisão de 5%. Deve-se ressaltar que o método nº 7 da E.P.A é recomendado para concentrações de 0 - 400 mg  $\text{NO}_2/\text{Nm}^3$  (0 - 210 ppm<sub>v</sub>).

### **3.4.3 Determinação do grau de oxidação do $\text{NO}_x$ na fase gasosa - Método do permanganato**

Para a determinação do grau de oxidação do  $\text{NO}_x$ , presente na fase gasosa, são necessárias duas diferentes análises da amostra. Uma de acordo com o método "rápido" ou "E.P.A. modificado", para determinação da concentração de  $\text{NO}_x$ . E a outra realizada através de uma coleta de  $\text{NO}_x$  em uma

solução ácida com quantidade conhecida de  $\text{KMnO}_4$ . A quantidade de permanganato consumida pelo  $\text{NO}_x$  é determinada por titulação de retorno com tiosulfato de sódio [Peters; Holman (1955) e Scott (1939)]. Os óxidos de nitrogênio (II) e (IV) são oxidados a  $\text{HNO}_3$  conforme as reações:



Os demais óxidos de nitrogênio :  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  e  $\text{HNO}_2$  consomem, respectivamente, 8, 4 e 4 moles de permanganato por 10 moles de óxido.

Com a determinação da concentração total de  $\text{NO}_x$  e do consumo de permanganato calculam-se as concentrações de óxidos superiores ( $\text{NO}_2^*$ ) e inferiores ( $\text{NO}^*$ ) e, conseqüentemente, o grau de oxidação.

A qualidade deste procedimento analítico pode ser observada , também, na tabela 3.1, para o caso da determinação de concentração de uma amostra padrão de  $\text{NO}$ .

### 3.5 Análise da fase líquida

Na fase líquida foram determinadas as concentrações de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os métodos analíticos empregados para estas determinações foram os usuais, consagrados na literatura [Ohlweiler (1983)].

A acidez da fase líquida era determinada por titulação com NaOH 0,1 N obtendo-se, assim, a concentração de  $\text{HNO}_3$ , considerando-se desprezível a concentração de  $\text{HNO}_2$ .

A quantificação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na fase líquida era obtida por permanganimetria; para uma determinação qualitativa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  empregava-se o método colorimétrico com sulfato de titânio ( $\text{TiSO}_4$ ).

Por permanganimetria, também, determinava-se a concentração de  $\text{HNO}_2$  na fase líquida, cuja instabilidade exigia rapidez na coleta e análise da amostra.

### 3.6 Procedimento operacional

Conforme foi explicado no item 3.1, foram realizados ensaios em duas colunas diferentes : piloto e industrial. De maneira geral, empregaram-se os mesmos procedimentos operacionais em ambas as colunas. Os ensaios realizados eram, basicamente, de dois tipos:

- absorção em solução aquosa de  $\text{HNO}_3$ .
- absorção em solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A seguir descreve-se, simplificadamente, o roteiro dos ensaios de absorção nas colunas piloto e industrial:

- a) estabilização da operação da coluna de absorção, conforme exposto no item 3.6.1.
- b) medida e/ou verificação das vazões de gás e líquido, conforme descrito no item 3.6.1.

- c) retirada de 6 amostras de gás na entrada da coluna e outras seis na saída para determinação de concentração de  $\text{NO}_x$  e, eventualmente, do grau de oxidação conforme descrição no item 3.4.
- d) retirada de amostras de líquido do tanque de recirculação para determinação das concentrações de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, eventualmente, de  $\text{HNO}_2$ .
- f) medidas de temperatura do líquido e do gás alimentados à coluna, empregando-se termômetro de mercúrio.

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios só eram aproveitados depois de verificada a condição de regime permanente, pois, com frequência, ocorriam variações significativas das concentrações de  $\text{NO}_x$  na corrente de gás alimentada à coluna.

### 3.6.1 Estabilização das colunas de absorção

Inicialmente, o tanque de recirculação de líquido era cheio com água de processo. Acionava-se, então, a bomba de recirculação ajustando-se a vazão, cuja medida, no caso da coluna piloto, era efetuada pelo desnível de líquido no tanque; no caso da coluna industrial avaliava-se a mesma pela potência consumida pela bomba.

A vazão de gás era medida empregando-se um tubo de Pitot com leitura em manômetro inclinado. A manutenção

desta vazão era acompanhada , periodicamente, pela medida de pressão estática na tubulação de alimentação de gás. No caso da coluna piloto ajustava-se a vazão através da válvula (e). Na coluna industrial trabalhou-se com uma única vazão.

O sistema era, assim, mantido por algumas horas , dependendo da concentração de  $\text{NO}_x$  na corrente gasosa, até que a concentração de  $\text{HNO}_3$  na fase líquida atingisse um valor pré-determinado (10% no caso da coluna piloto).

A partir daí alimentava-se continuamente água de processo, cuja vazão era controlada, de modo a manter constante a concentração de  $\text{HNO}_3$  . Nos ensaios com presença de peróxido de hidrogênio na fase aquosa iniciava-se, também, neste momento a alimentação de uma solução de peróxido de hidrogênio . Nos ensaios em coluna piloto dosava-se uma solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 10% no tanque, que mantinha-se sob agitação em função da própria recirculação. Já nos ensaios em coluna industrial a concentração era de 50% em  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a dosagem efetuada na tubulação a jusante da bomba de recirculação.

Aguardava-se, então, a condição de regime permanente, caracterizada pela observação das concentrações e vazões constantes, em ambas a fases, por um período mínimo de 1 hora na coluna piloto, e de 3 horas na coluna industrial.

## CAPÍTULO 4

### MODELAGEM MATEMÁTICA DAS COLUNAS DE ABSORÇÃO DE NO<sub>x</sub>

#### 4.1 Introdução

Neste capítulo são desenvolvidos os modelos matemáticos para os processos de absorção de NO<sub>x</sub> em soluções aquosas de HNO<sub>3</sub> e HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Os modelos são elaborados a partir dos cálculos das composições na fase gás, das equações dos fluxos de transferência de massa nas fases líquida e gás e dos balanços de massa para a coluna.

Finalmente, apresenta-se um programa de computador elaborado para a simulação das colunas piloto e industrial, considerando-se a absorção em solução aquosa ácida com e sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.2 Modelo matemático das colunas de absorção de NO<sub>x</sub>.

##### 4.2.1 Introdução

O sistema a ser modelado consiste de uma coluna de absorção recheada, através da qual uma corrente gasosa diluída, contendo NO<sub>x</sub>, escoar no sentido ascendente em contracorrente com uma solução aquosa, que é reciclada proporcionando uma boa irrigação do leito recheado (figura 4.1a)

O equacionamento da modelagem é desenvolvido de modo a calcular a concentração de NOx na saída da coluna de absorção para uma dada concentração na entrada, obtendo-se, assim, a eficiência de absorção.

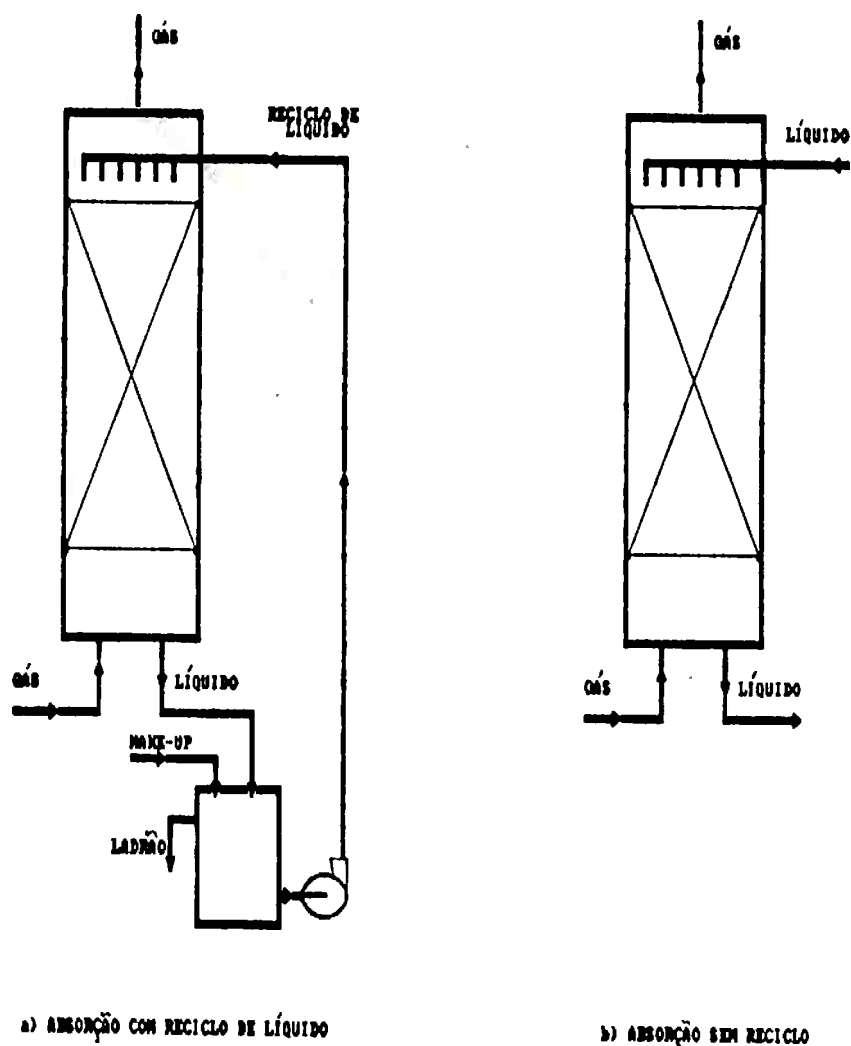


Figura 4.1 - Operação de absorção de gases com e sem reciclo de líquido, em contracorrente.

#### 4.2.2 Primeiras considerações da modelagem

As principais considerações referentes à modelagem da coluna de absorção recheada são mencionadas a seguir:

- Os escoamentos do gás e do líquido ao longo da coluna são admitidos como "pistonados".

- Considerou-se a coluna como isotérmica. Os efeitos térmicos da absorção de  $\text{NO}_x$  em solução aquosa não são suficientes para alterações significativas de temperatura ao longo da coluna, devido à diluição de ambas as fases e à alta relação entre a vazão de líquido e a de gás; admitiu-se como temperatura do sistema a da fase líquida, cuja capacidade térmica é bastante superior à da fase gasosa

- A variação da pressão ao longo da coluna é considerada insignificante. As perdas de carga, medidas na coluna piloto, nas diferentes vazões de líquido e gás, correspondem a 0,5 a 3,2 % da pressão na entrada da coluna. Na coluna industrial estima-se que a perda de carga no leito é inferior a 0,5% da pressão na entrada da mesma.

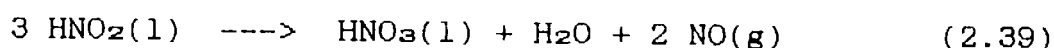
- A operação da coluna é em regime permanente.

- A coluna é operada com reciclo da fase líquida.

Dos trabalhos de Andrew; Hanson (1961), Counce; Perona (1979), Joshi et al. (1985) e Counce; Perona (1986) conclui-se que neste tipo de operação, atingida a condição de regime permanente, tem-se que a velocidades de formação do  $\text{HNO}_2$  é igual à de decomposição, que ocorre no seio líquido de acordo com a equação (2.39). Segundo Joshi et al. (1985) a



concentração de  $\text{HNO}_2$  ao longo da coluna é, praticamente, constante. Com a presença de peróxido de hidrogênio na fase líquida tem-se a reação do mesmo com o  $\text{HNO}_2$ , impedindo, assim, a sua decomposição, além de propiciar a absorção do NO. Para efeito de comparação analisar-se-á, também, a operação sem reciclo (figura 4.1b).



- Os mecanismos de absorção de  $\text{NO}_x$  em soluções ácidas diluídas estão esquematizados nas figuras 4.2, com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e 4.3, sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Na sequência do capítulo estes mecanismos serão analisados em profundidade.

- A fase gasosa foi considerada gás ideal.

#### 4.2.3 Modelo da fase gasosa

A seguir são expostas as considerações e equações referentes à fase gasosa.

##### 4.2.3.1 Composição da fase gasosa

Na fase gasosa são consideradas as seguintes espécies químicas: NO;  $\text{NO}_2$ ;  $\text{N}_2\text{O}_3$ ;  $\text{N}_2\text{O}_4$ ;  $\text{HNO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ . Assume-se a fase gasosa ideal e saturada com vapor de água, cuja pressão parcial pode ser expressa em função da temperatura e concentração de  $\text{HNO}_3$  na fase líquida, a partir de dados experimentais de Hoftyzer; Kwanten(1972). Hipóteses similares foram admitidas por Andrew; Hanson (1961), Emig et al. (1979), Counce; Perona (1983) e Suchak et al. (1991).

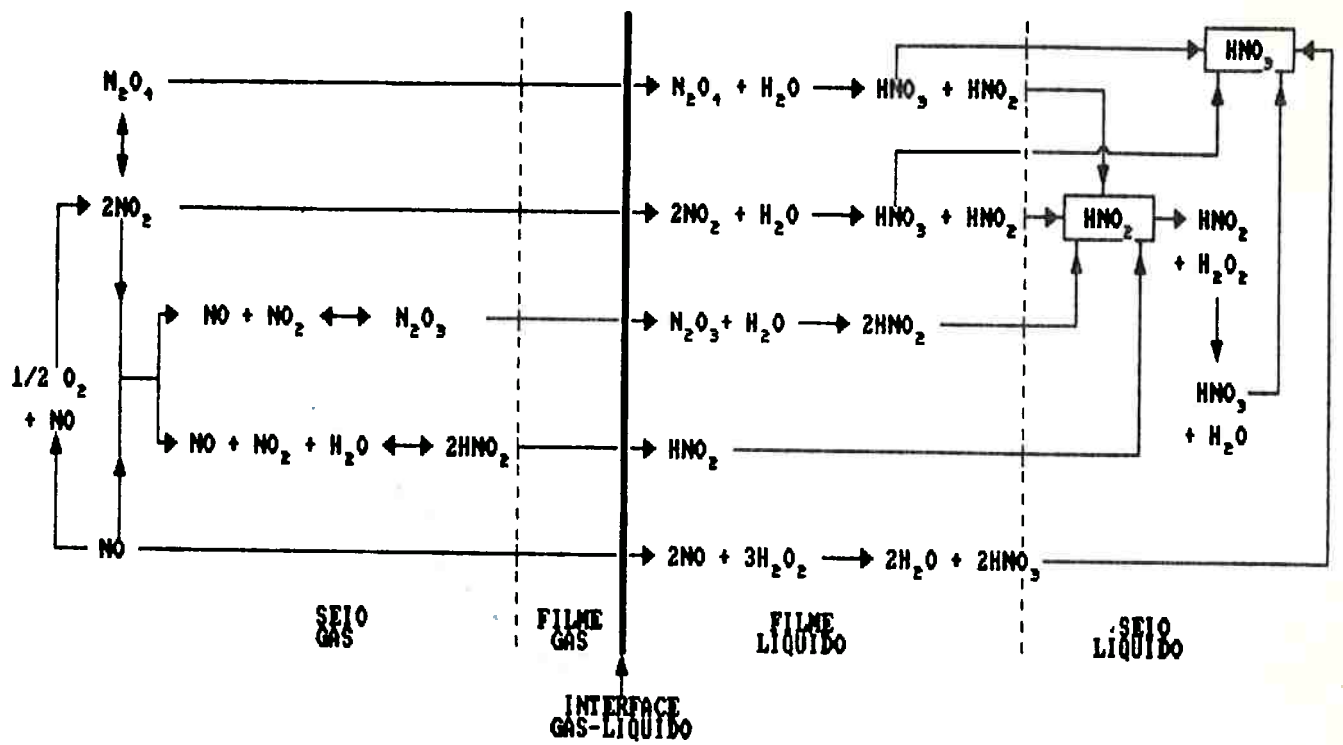


Figura 4.2 - Mecanismo de absorção de  $\text{NO}_x$  em solução de  $\text{HNO}_3$  diluído na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

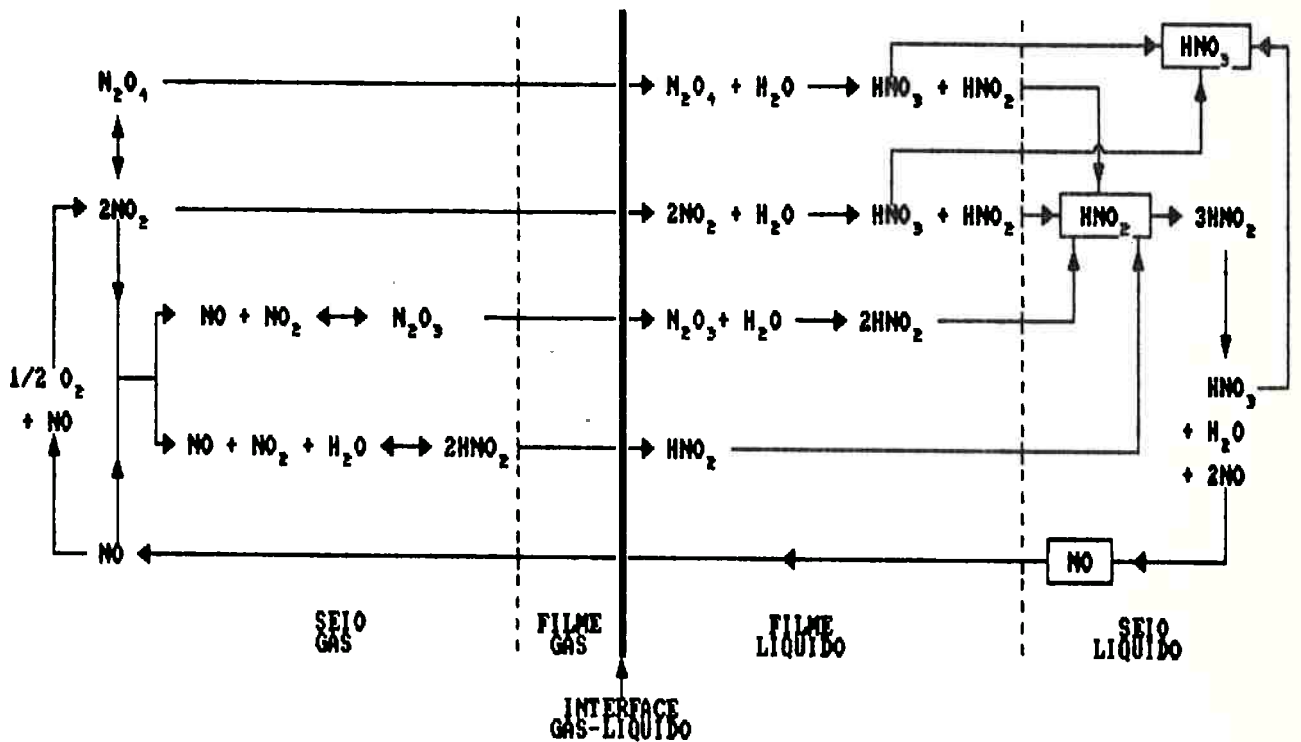
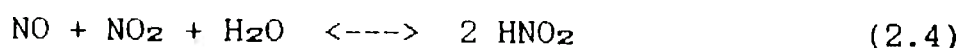


Figura 4.3 - Mecanismo de absorção de  $\text{NO}_x$  em solução de  $\text{HNO}_3$  diluído.

A pressão parcial de  $H_2O_2$  foi desprezada em função de sua baixa concentração na fase líquida.

As reações dadas pelas equações (2.1) a (2.4) são consideradas na fase gasosa [Hoftyzer; Kwanten(1972) e Counce; Perona (1980)].



Usualmente, as pressões parciais dos óxidos de nitrogênio superiores ( $\text{NO}_2^*$ ) e inferiores ( $\text{NO}^*$ ) são expressas por [Andrew; Hanson (1961) e Counce; Perona (1980)]:

$$P_{\text{NO}_2^*} = P_{\text{NO}_2} + 2 P_{\text{N}_2\text{O}_4} + P_{\text{N}_2\text{O}_3} + 1/2 P_{\text{HNO}_2} \quad (4.1)$$

$$P_{\text{NO}^*} = P_{\text{NO}} + P_{\text{N}_2\text{O}_3} + 1/2 P_{\text{HNO}_2} \quad (4.2)$$

e para a pressão parcial efetiva dos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ):

$$P_{\text{NO}_x} = P_{\text{NO}_2^*} + P_{\text{NO}^*} \quad (4.3)$$

$$P_{\text{NO}_x} = P_{\text{NO}_2} + 2 P_{\text{N}_2\text{O}_4} + 2 P_{\text{N}_2\text{O}_3} + P_{\text{HNO}_2} + P_{\text{NO}} \quad (4.4)$$

Um parâmetro importante para expressar a composição dos gases é o grau de oxidação,  $GO$ , definido pela seguinte relação [Hoftyzer; Kwanten(1972)]:

$$GO = P_{\text{NO}_2^*} / P_{\text{NO}_x} \quad (4.5)$$

Considera-se que as pressões parciais dos óxidos de nitrogênio satisfazem as condições de equilíbrio descritas no item 2.2.1:

$$P_{N_2O_4} = K_2 (P_{NO_2})^2 \quad (2.9)$$

$$P_{N_2O_3} = K_3 P_{NO} P_{NO_2} \quad (2.11)$$

$$(P_{HNO_2})^2 = K_4 P_{NO} P_{NO_2} P_{H_2O} \quad (2.14)$$

Substituindo-se as equações acima em (4.1), (4.2) e (4.4) obtém-se:

$$P_{NO_2^*} = P_{NO_2} + 2 K_2 (P_{NO_2})^2 + K_3 P_{NO} P_{NO_2} + \\ + 1/2 (K_4 P_{NO} P_{NO_2} P_{H_2O})^{1/2} \quad (4.6)$$

$$P_{NO^*} = P_{NO} + K_3 P_{NO} P_{NO_2} + 1/2 (K_4 P_{NO} P_{NO_2} P_{H_2O})^{1/2} \quad (4.7)$$

$$P_{NO_x} = P_{NO_2} + P_{NO} + 2 K_2 (P_{NO_2})^2 + 2 K_3 P_{NO} P_{NO_2} + \\ + (K_4 P_{NO} P_{NO_2} P_{H_2O})^{1/2} \quad (4.8)$$

Adotando-se o procedimento de Counce (1980) define-se  $P_E$ , que é a diferença entre  $P_{NO_2^*}$  e  $P_{NO^*}$ , obtendo-se assim:

$$P_E = P_{NO_2^*} - P_{NO^*} = P_{NO_2} + 2 K_2 (P_{NO_2})^2 - P_{NO} \quad (4.9)$$

$$P_E = (2 G_0 - 1) P_{NO_x} \quad (4.10)$$

Substituindo-se (4.9) em (4.8) obtém-se:

$$P_{NO_x} = (P_{NO_2} + 2 K_2 (P_{NO_2})^2 - P_E)(1 + 2 K_3 P_{NO_2}) + \\ + (P_{NO_2} + 2 K_2 (P_{NO_2})^2 - P_E)(K_4 P_{H_2O} P_{NO_2})^{1/2} + \\ + P_{NO_2} + 2 K_2 (P_{NO_2})^2 \quad (4.11)$$

A partir de dados de concentração total de NO<sub>x</sub> e do grau de oxidação calculam-se P<sub>NO<sub>x</sub></sub> e P<sub>E</sub>, em uma dada condição de temperatura e pressão.

Para a caracterização do sistema heterogêneo devem ser conhecidas as seguintes variáveis: pressão, temperatura, concentração de HNO<sub>3</sub> na fase líquida, concentração total de NO<sub>x</sub> no gás (P<sub>NO<sub>x</sub></sub>) e o seu grau de oxidação (GO). A partir destas variáveis procede-se ao cálculo de P<sub>NO<sub>x</sub></sub>, P<sub>E</sub>, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> e K<sub>3</sub>. A equação (4.11) é, então, resolvida numericamente pelo método Newton-Raphson, obtendo-se, assim, a pressão parcial de NO<sub>2</sub> (P<sub>NO<sub>2</sub></sub>); a pressão parcial de NO (P<sub>NO</sub>) é obtida da equação (4.9). As pressões parciais dos demais óxidos (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e HNO<sub>2</sub>) são obtidas das relações de equilíbrio (2.9), (2.11) e (2.14). Devido à alta diluição da fase gasosa (P<sub>NO<sub>x</sub></sub>/P < 0,01 e P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P < 0,04) admitiu-se a concentração de O<sub>2</sub> constante, apesar da reação de oxidação do NO, dada pela equação (2.1)

#### 4.2.3.2 Fluxos de transferência de massa na fase gás

Como vimos no item 2.5, o fluxo molar da espécie química j na fase gás, segundo a teoria do filme, pode ser expresso por:

$$R_{Gj} = k_{G,j} (P_j^b - P_j^1) \quad (4.12)$$

este fluxo (R<sub>Gj</sub>) pode ser tanto de absorção como de dessorção. Os coeficientes de transferência de massa, k<sub>G,j</sub>, são calculados a partir da equação (2.92)

No filme gás, a princípio, ocorrem as reações expressas pelas equações (2.1) a (2.4). No entanto, por simplificação, adotou-se o modelo proposto por Newman; Carta (1988), apresentado no item 2.3.2, que despreza os efeitos das reações no filme gás no fluxo difusivo. Assumem-se, assim, as condições de equilíbrio expressas pelas equações (2.9), (2.11) e (2.14) no seio gás e na interface.

Na interface gás-líquido assume-se o equilíbrio dado pela "lei" de Henry:

$$C_j^l = H_j P_j^g \quad (4.13)$$

onde  $H_j$  é a constante de Henry para a espécie química  $j$ . Os valores empregados para as constantes de Henry, para  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  e  $\text{HNO}_2$ , foram os recomendados por Counce (1980).

#### 4.2.4 Modelo da fase líquida

Para a fase líquida serão desenvolvidos dois modelos de absorção:

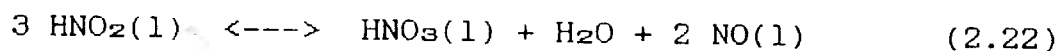
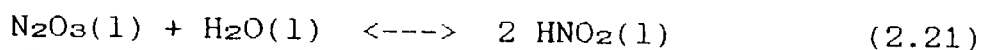
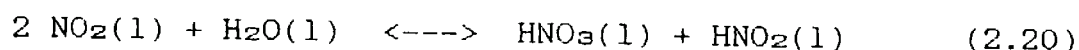
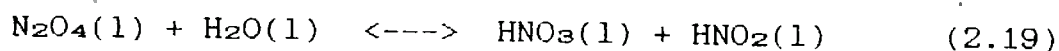
- absorção em solução diluída de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
- absorção em solução diluída de  $\text{HNO}_3$ .

As figuras 4.2 e 4.3 ilustram os mecanismos de ambos os modelos, considerando-se a recirculação da fase líquida. Uma breve análise da absorção em solução aquosa, sem recirculação, será também considerada como um 3º modelo.

A seguir são expostas as considerações e equações referentes às reações e velocidades de absorção na fase líquida.

#### 4.2.4.1 Fluxos de transferência de massa e reações na fase líquida - Absorção em solução diluída de $\text{HNO}_3$

As reações consideradas na fase líquida são (item 2.2.2):



As reações de hidrólise do  $\text{N}_2\text{O}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}_3$  são reações rápidas de pseudoprimeira ordem e irreversíveis, para uma solução diluída. Neste regime de reação,  $\text{Ha} > 3$ , as concentrações dos óxidos no seio do líquido são nulas e, da equação (2.89), tem-se para os fluxos molares:

$$R_{L,j} = (\text{Ha } k_L)_j C_j^1 \quad (4.14)$$

$$R_{L,\text{N}_2\text{O}_4} = (\text{DN}_2\text{O}_4 k_4)^{1/2} \text{HN}_2\text{O}_4 \text{PN}_2\text{O}_4^1 \quad (4.15)$$

$$R_{L,\text{N}_2\text{O}_3} = (\text{DN}_2\text{O}_3 k_3)^{1/2} \text{HN}_2\text{O}_3 \text{PN}_2\text{O}_3^1 \quad (4.16)$$

A reação de hidrólise do  $\text{NO}_2$  é de pseudosegunda ordem e, também, irreversível. Das equações (2.26) e (2.86) tem-se :

$$\text{Ha} = (1/k_L)(2 k_2 \text{DNO}_2 / 3)^{1/2} (\text{HNO}_2 \text{PNO}_2^1)^{1/2} \quad (4.17)$$

Para as condições ensaiadas o valor máximo de  $k_L$  é  $1,1 \times 10^{-4}$  m/s; assim, para a condição de reação rápida, dada por  $\text{Ha} >$

3, tem-se  $P_{NO_2^1} > 10$  Pa, que é compatível com as condições experimentais; logo o fluxo molar é dado por:

$$R_{L,NO_2} = (2 k_2 D_{NO_2} / 3)^{1/2} (H_{NO_2} P_{NO_2^1})^{3/2} \quad (4.18)$$

Dos óxidos de nitrogênio considerados o  $HNO_2$  é o mais solúvel em água e a sua absorção torna-se significativa quando o grau de oxidação é inferior a 0,9. Andrew; Hanson (1961) e Counce; Perona (1983) não consideraram a absorção do  $HNO_2$ , pois trabalharam com  $P_{NO_x}/P > 0,01$ , propiciando altas concentrações de  $N_2O_4$ , predominando, assim, a absorção via hidrólise do  $N_2O_4$ . Selby; Counce (1988) trabalharam com  $P_{NO_x}/P < 0,0025$  e com grau de oxidação praticamente igual a 1 e assim, o  $NO$  e o  $HNO_2$  também não foram considerados apesar das baixas concentrações de  $NO_x$ .

Na modelagem aqui proposta considera-se a absorção do  $HNO_2$  devido à sua significativa concentração na fase gás, em relação aos demais óxidos, propiciada pelas seguintes condições experimentais: grau de oxidação inferior a 0,7, baixas concentrações de  $NO_x$  ( $P_{NO_x}/P < 0,01$ ) e alta pressão parcial da água (devido à diluição da fase líquida). O fluxo molar de  $HNO_2$  na fase líquida é dado pela equação (4.19), na qual assumiu-se  $C_{HNO_2}^b=0$ , para maior simplicidade no equacionamento. Para verificação desta simplificação realizaram-se determinações da concentração de  $HNO_2$  no líquido do tanque de recirculação que indicaram valores variando de 2,2 a 6,4  $gmol/m^3$ , o que corresponde a uma pressão de  $HNO_2$  de, no máximo,  $F_{HNO_2}=C_{HNO_2}/H_{HNO_2}=20$  Pa, a



qual não é desprezível em relação à pressão parcial de  $\text{HNO}_2$  no seio gás, para concentrações de  $\text{NO}_x$  inferiores a 400 Pa.

$$R_{L,\text{HNO}_2} = k_{L,\text{HNO}_2} C_{\text{HNO}_2}^1 = k_{L,\text{HNO}_2} H_{\text{HNO}_2} P_{\text{NO}_2}^1 \quad (4.19)$$

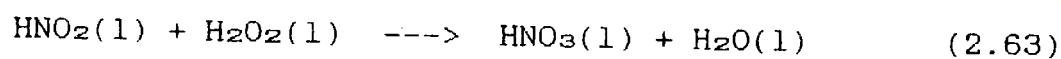
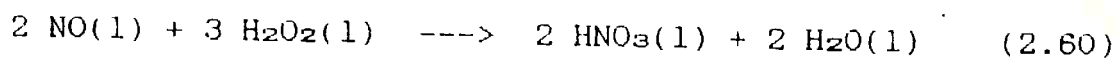
Com a decomposição do  $\text{HNO}_2$  no seio do líquido tem-se a dessorção do  $\text{NO}$ , que é praticamente insolúvel em água. Vimos que na condição de regime permanente a velocidade de decomposição do  $\text{HNO}_2$  é igual à de formação, conforme as estequiometrias das equações (2.19) a (2.22); assim, o fluxo molar de  $\text{NO}$  é dado por [Suchak et. al (1991)]:

$$3 R_{L,\text{NO}} = -4 R_{L,\text{N}_2\text{O}_3} - 2 R_{L,\text{N}_2\text{O}_4} - R_{L,\text{NO}_2} - 2 R_{L,\text{HNO}_2} \quad (4.20)$$

Os coeficientes de transferência de massa,  $k_{L,j}$ , são calculados a partir da equação (2.93).

#### 4.2.4.2 Fluxos de transferência de massa e reações na fase líquida - Absorção em solução diluída de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.

Com a presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na fase líquida tem-se a oxidação do  $\text{NO}$  e do  $\text{HNO}_2$  (item 2.3.3) segundo as reações dadas pelas equações (2.60) e (2.63). Consideram-se, também, as reações de hidrólise, [equações (2.19), (2.20) e (2.21)].



A oxidação do  $\text{NO}$  é uma reação de primeira ordem em relação ao  $\text{NO}$  e ao  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; assim, da equação (2.86),

considerando-se a concentração de  $H_2O_2$  constante no filme e no seio do líquido, tem-se:

$$H_a = (1/k_L)(k_s D_{NO} C_{H_2O_2}^b)^{1/2} \quad (4.21)$$

Para as condições ensaiadas o valor máximo de  $k_L$  é  $1,1 \times 10^{-4}$  m/s. Assim, para a condição de reação rápida, dada por  $H_a > 3$ , tem-se  $C_{H_2O_2}^b > 74$  gmol/m<sup>3</sup> (0,25 % em massa), que é verificada experimentalmente; portanto para o fluxo molar tem-se:

$$R_{L,NO} = (k_s D_{NO} C_{H_2O_2}^b)^{1/2} H_{NO} P_{NO}^1 \quad (4.22)$$

A reação de oxidação do  $HNO_2$ , expressa pela equação (2.63), é de ordem 2/3 em relação ao  $HNO_2$  e de 4/3 em relação ao  $H_2O_2$ . Da equação (2.84) tem-se a condição para  $C_{HNO_2}^b=0$ , expressa por:

$$[(\beta k_s (C_{HNO_2}^1)^{1/3} (C_{H_2O_2}^b)^{2/3}) / (k_L a)] \gg 1 \quad (4.23)$$

Considerando-se  $C_{H_2O_2} = 300$  gmol/m<sup>3</sup> e as condições experimentais da coluna piloto que fornecem o menor valor da relação  $\beta/k_L a$  ( $\beta=0,04$  e  $k_L a=5,2 \times 10^{-3}$  s<sup>-1</sup>), obtém-se  $P_{HNO_2}^1 > 13,5$  Pa; no caso da coluna industrial  $P_{HNO_2}^1 > 2,0$  Pa.

Para o número de Hatta tem-se:

$$H_a = (1/k_L)(k_s D_{HNO_2})^{1/2} (C_{HNO_2}^1)^{1/6} (C_{H_2O_2}^b)^{1/3} \quad (4.24)$$

considerando-se  $C_{H_2O_2} = 300$  gmol/m<sup>3</sup> e uma condição experimental representativa da coluna piloto obtém-se  $H_a = 0,07 \times P_{HNO_2}^{1/6}$  e para a coluna industrial  $H_a = 0,14 \times P_{HNO_2}^{1/6}$ . No caso da reação lenta a condição a ser satisfeita é dada por  $0,02 < H_a < 0,3$ , que corresponde a  $5 \times 10^{-4}$  Pa  $< P_{HNO_2}^1 <$

6200 Pa para a coluna piloto e  $8 \times 10^{-6}$  Pa  $< P_{\text{HNO}_2^1} < 97$  Pa para a coluna industrial. Estas condições são verificadas e, assim, a reação é considerada lenta, com o fluxo molar dado por:

$$R_{L,\text{HNO}_2} = k_{L,\text{HNO}_2} C_{\text{HNO}_2^1} = k_{L,\text{HNO}_2} H_{\text{HNO}_2} P_{\text{HNO}_2^1} \quad (4.25)$$

O fluxos molares de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$ , na fase líquida, contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , são expressos, também, pelas equações (4.15), (4.16) e (4.18).

No caso da absorção, em colunas recheadas, sem recirculação de líquido, admite-se que a concentração de  $\text{HNO}_2$  no seio do líquido é desprezível e que não ocorre decomposição significativa do mesmo em função da alta vazão e do pequeno tempo de contato [Selby; Counce (1988)]. Assim, o fluxo molar de  $\text{HNO}_2$  na fase líquida é, também, calculado pela equação (4.25). Os demais óxidos são absorvidos e reagem com  $\text{H}_2\text{O}$  no filme de líquido, com exceção do  $\text{NO}$  que apenas é absorvido.

#### 4.2.5 Balanço de massa na interface- Cálculo das composições interfácias e dos fluxos de transferência de massa.

Os fluxos molares de  $\text{NO}_2^*$  e  $\text{NO}^*$ , nas fases gás e líquida, são expressos por:

$$R_{G,\text{NO}_2^*} = R_{G,\text{NO}_2} + 2 R_{G,\text{N}_2\text{O}_4} + R_{G,\text{N}_2\text{O}_3} + 1/2 R_{G,\text{HNO}_2} \quad (4.26)$$

$$R_{G,\text{NO}^*} = R_{G,\text{NO}} + R_{G,\text{N}_2\text{O}_3} + 1/2 R_{G,\text{HNO}_2} \quad (4.27)$$

$$R_{L,\text{NO}_2^*} = R_{L,\text{NO}_2} + 2 R_{L,\text{N}_2\text{O}_4} + R_{L,\text{N}_2\text{O}_3} + 1/2 R_{L,\text{HNO}_2} \quad (4.28)$$

$$R_{L,NO^*} = R_{L,NO} + R_{L,N_2O_3} + 1/2 R_{L,HNO_2} \quad (4.29)$$

O balanço de massa de  $NO_2^*$  na interface fornece:

$$R_{G,NO_2^*} = R_{G,NO_2^*} \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} R_{G,NO_2} + 2 R_{G,N_2O_4} + R_{G,N_2O_3} + 1/2 R_{G,HNO_2} = \\ = R_{L,NO_2} + 2 R_{L,N_2O_4} + R_{L,N_2O_3} + 1/2 R_{L,HNO_2} \end{aligned} \quad (4.31)$$

O balanço de massa de  $NO^*$  na interface fornece:

$$R_{G,NO^*} = R_{L,NO^*} \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned} R_{G,NO} + R_{G,N_2O_3} + 1/2 R_{G,HNO_2} = \\ = R_{L,NO} + R_{L,N_2O_3} + 1/2 R_{L,HNO_2} \end{aligned} \quad (4.33)$$

As condições de equilíbrio na interface e no seio gás são obtidas das equações (2.9), (2.11) e (2.14), obtendo-se:

$$P_{N_2O_4}^1 = K_2 (P_{NO_2}^1)^2 \quad (4.34)$$

$$P_{N_2O_3}^1 = K_3 P_{NO}^1 P_{NO_2}^1 \quad (4.35)$$

$$(P_{HNO_2}^1)^2 = K_4 P_{NO}^1 P_{NO_2}^1 P_{H_2O}^1 \quad (4.36)$$

$$P_{N_2O_4}^b = K_2 (P_{NO_2}^b)^2 \quad (4.37)$$

$$P_{N_2O_3}^b = K_3 P_{NO}^b P_{NO_2}^b \quad (4.38)$$

$$(P_{HNO_2}^b)^2 = K_4 P_{NO}^b P_{NO_2}^b P_{H_2O}^b \quad (4.39)$$

O cálculo das composições interfaciais  $P_j^1$  e  $C_j^1$  é função do mecanismo de absorção considerado. Na sequência, são expostas as equações referentes às absorções em soluções aquosas de  $HNO_3$  e de  $HNO_3$  e  $H_2O_2$ .

#### 4.2.5.1 Absorção em solução aquosa de ácido nítrico

Substituindo-se as equações dos equilíbrios no seio do gás e interface [(4.34) a (4.39)], dos fluxos molares na fase gás (4.12) e dos fluxos molares na fase líquida [(4.15), (4.16) e (4.18) a (4.20)] nas equações de balanços na interface, (4.31) e (4.33), obtém-se as equações (4.40) e (4.41), expressas em função de  $P_{NO_2^1}$  e  $P_{NO^1}$ .

$$C_1 + C_2 P_{NO_2^1} + C_3 (P_{NO_2^1})^{3/2} + C_4 (P_{NO_2^1})^2 + \\ + C_5 P_{NO_2^1} P_{NO^1} + C_6 (P_{NO_2^1} P_{NO^1})^{1/2} = 0 \quad (4.40)$$

onde:

$$C_1 = k_G \cdot NO_2 P_{NO_2^b} + 2 k_G \cdot N_2O_4 P_{N_2O_4^b} + \\ + k_G \cdot N_2O_3 P_{N_2O_3^b} + 1/2 k_G \cdot HNO_2 P_{HNO_2^b}$$

$$C_2 = - k_G \cdot NO_2$$

$$C_3 = - (2 k_2 D_{NO_2} H_{NO_2^3} / 3)^{1/2}$$

$$C_4 = - 2 K_2 (k_G \cdot N_2O_4 + H_{N_2O_4} (D_{N_2O_4} k_4)^{1/2} )$$

$$C_5 = - K_3 (k_G \cdot N_2O_3 + H_{N_2O_3} (D_{N_2O_3} k_3)^{1/2} )$$

$$C_6 = - 1/2 (K_4 P_{H_2O^1})^{1/2} (k_G \cdot HNO_2 + \\ + k_L \cdot HNO_2 H_{HNO_2} P_{HNO_2^1})$$

$$D_1 + D_2 P_{NO^1} + D_3 P_{NO_2^1} P_{NO^1} + D_4 (P_{NO_2^1} P_{NO^1})^{1/2} + \\ + D_5 (P_{NO_2^1})^{3/2} + D_6 (P_{NO_2^1})^2 = 0 \quad (4.41)$$

onde:

$$D_1 = k_G \cdot NO P_{NO^b} + 2 k_G \cdot N_2O_3 P_{N_2O_3^b} + \\ + 1/2 k_G \cdot HNO_2 P_{HNO_2^b}$$

$$D_2 = - k_G \cdot NO$$

$$D_3 = - K_3 (k_G \cdot N_2O_3 - 1/3 H_{N_2O_3} (D_{N_2O_3} k_3)^{1/2} )$$

$$D_4 = (K_4 P_{H_2O^1})^{1/2} (-1/2 k_{G,HNO_2} + \\ + k_{L,HNO_2} H_{HNO_2} P_{HNO_2^1})$$

$$D_5 = 1/3 (2 k_2 D_{NO_2} H_{NO_2^3} / 3)^{1/2}$$

$$D_6 = 2/3 K_2 (H_{N_2O_4} (D_{N_2O_4} k_4)^{1/2})$$

#### 4.2.5.2 Absorção em solução aquosa de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio.

Substituindo-se as equações dos equilíbrios no seio do gás e na interface [(4.34) a (4.39)], dos fluxos molares na fase gás (4.12) e dos fluxos molares na fase líquida [(4.15), (4.16), (4.18), (4.22) e (4.25)] nas equações de balanços na interface, (4.31) e (4.33), obtém-se a equação (4.42) e, novamente, a (4.40), expressas em função de  $P_{NO_2^1}$  e  $P_{NO^1}$ .

$$B_1 + B_2 P_{NO^1} + B_3 P_{NO_2^1} P_{NO^1} + B_4 (P_{NO_2^1} P_{NO^1})^{1/2} = 0 \quad (4.42)$$

onde:

$$B_1 = k_{G,NO} P_{NO^b} + k_{G,N_2O_3} P_{N_2O_3^b} + \\ + 1/2 k_{G,HNO_2} P_{HNO_2^b}$$

$$B_2 = - k_{G,NO} - H_{NO} (k_6 D_{NO} C_{H_2O_2^b})^{1/2}$$

$$B_3 = - K_3 (k_{G,N_2O_3} + H_{N_2O_3} (D_{N_2O_3} k_3)^{1/2})$$

$$B_4 = -1/2 (K_4 P_{H_2O^1})^{1/2} (k_{G,HNO_2} + \\ + k_{L,HNO_2} H_{HNO_2} P_{HNO_2^1})$$

Conhecendo-se  $P_{NOx}$  e o grau de oxidação calculam-se as concentrações dos óxidos de nitrogênio no seio do gás, para uma dada condição de pressão e temperatura. Conhecendo-se, também, os coeficientes de transferência de massa, as difusividades, as constantes de Henry e a concentração de

$\text{H}_2\text{O}_2$  na fase líquida calculam-se os parâmetros  $B_1$ ,  $C_1$  e  $D_1$  das equações (4.40) a (4.42).

Assim, para ambos os modelos recai-se num sistema de duas equações algébricas [(2.40) e (2.41) ou (2.40) e (2.42)] em função das incógnitas  $P_{\text{NO}_2^1}$  e  $P_{\text{NO}^1}$ .

A resolução deste sistema de equações pelo método de Newton-Raphson apresentou problemas de convergência que inviabilizaram o seu emprego.

Optou-se pelo emprego de um procedimento no qual, inicialmente, assume-se um valor de  $P_{\text{NO}_2^1}$  e resolve-se a equação (4.40) pelo método "Regula-Falsi" [Lapidus (1962)] obtendo-se um valor para  $P_{\text{NO}^1}$ . Este é substituído na outra equação [(4.41) ou (4.42)], que é resolvida pelo mesmo método, fornecendo um novo valor de  $P_{\text{NO}_2^1}$ , o qual é comparado ao último adotado. O procedimento é continuado até que se atinja a precisão desejada; no caso trabalhou-se com uma precisão de 0,1 %.

Com os resultados de  $P_{\text{NO}_2^1}$  e  $P_{\text{NO}^1}$  calculam-se as composições interfaciais dos demais óxidos ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  e  $\text{HNO}_2$ ) pelas equações (4.34) a (4.36). Finalmente, calculam-se os fluxos molares  $R_{G,j}$  [equação (4.12)],  $R_{L,j}$  [equações (4.15), (4.16), (4.18), (4.19), (4.19) ou (4.25) e (4.20) ou (4.22)],  $R_{G,\text{NO}_2^*}$  [equação (4.26)],  $R_{L,\text{NO}_2^*}$  [equação (4.28)],  $R_{G,\text{NO}^*}$  [equação (4.27)] e  $R_{L,\text{NO}^*}$  [equação (4.29)].

#### 4.2.6 Balanço de massa na coluna

Para a determinação da concentração de  $\text{NO}_x$  na fase gás ao longo da coluna deve-se combinar as equações dos fluxos molares de absorção (dessorção) com o balanço de massa aplicado a um elemento diferencial de volume da coluna.

Do balanço diferencial para um elemento de diferencial de volume  $dV$  (figura 4.4) tem-se, na fase gás [Levenspiel (1974)]:

$$F' dY_j = - R_{G,j} a dV + ev r_j dV \quad (4.43)$$

onde:

$F'$  é a vazão molar de inertes que escoam através da coluna no sentido ascendente (mol/s).

$Y_j$  = moles de  $j$ / moles de inertes,  $P_j/P_{IN}$ .

$P_{IN}$  é a pressão parcial de inertes.

$dV$  é o elemento diferencial de volume da coluna.

$S$  é a área da secção transversal da coluna.

$dz$  é o elemento diferencial de altura da coluna.

$r_j$  é a velocidade de reação da espécie química  $j$  (mol/m<sup>3</sup> s).

$ev$  é a fração de vazios do leito recheado.

$j$  = NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>.

Como já ressaltado, a concentração de O<sub>2</sub> é admitida como constante na fase gasosa, apesar da reação de oxidação do NO. A vazão molar de inertes,  $F'$ , e a pressão,  $P$ , também são constantes ao longo da coluna. A fase gás, sendo diluída, permite admitir que  $F = F'$  e  $P = P_{IN}$ , onde  $F$  é a



vazão molar total de gás, assumida como sendo ar, que pode ser expressa em função da vazão volumétrica total de gás,  $G$ , por:  $F = PG/RT$ . Pode-se então escrever:

$$dY_j = (P_{IN} dP_j + P_j dP_{IN})/P_{IN}^2 = dP_j/P_{IN} \quad (4.44)$$

obtém-se, então:

$$F dY_j = (PG/RT)(dP_j/P_{IN}) = (G/RT) dP_j \quad (4.45)$$

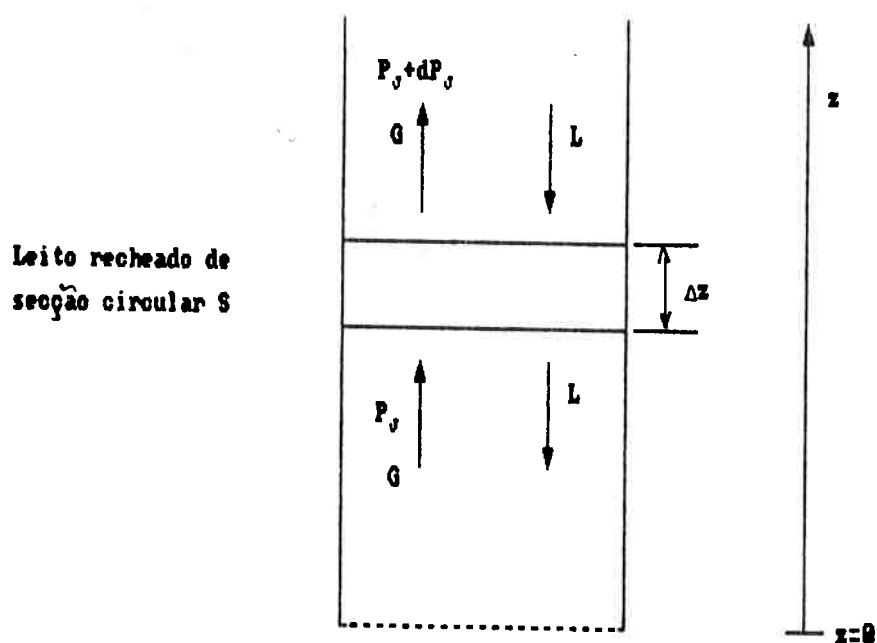


Figura 4.4 - Representação esquemática da coluna de absorção: elemento diferencial de volume.

Substituindo-se a equação (4.45) na (4.43) e discretizando-se, segundo o método de Euler, obtém-se a equação (4.46), que permite calcular a concentração da espécie química  $j$ ,  $(P_j)_S$ , na saída de um elemento  $z$  para uma dada concentração,  $(P_j)_E$ , na entrada do elemento.

$$(P_j)_S = (P_j)_E + (ev r_j - R_{G,j} a)(S \Delta z R T/G) \quad (4.46)$$

As concentrações  $(P_j)_s$ , calculadas pela equação (4.46), devem ser corrigidas de modo a satisfazerem as condições de equilíbrio no seio do gás. A partir de  $(P_j)_s$  e das equações (4.4) e (4.9) calculam-se  $P_{NOx}$  e  $P_E$  e resolve-se a equação (4.11), calculando-se, assim, as concentrações  $(P_j)_s$  corrigidas, conforme procedimento descrito no item 4.2.3.1. Estas concentrações correspondem às concentrações  $(P_j)_E$  a serem consideradas no próximo incremento. Procedimento similar a este foi empregado por Counce (1980).

Os fluxos molares  $R_{g,j}$  são calculados a partir das concentrações na entrada do incremento  $(P_j)_E$ , conforme os procedimentos descritos nos itens 4.2.5.1 ou 4.2.5.2, dependendo da presença ou não de  $H_2O_2$  na fase líquida.

As velocidades  $r_j$  referem-se à produção (ou consumo) da espécie química  $j$ , na fase gás, por reações químicas. Nesta modelagem as reações de equilíbrio [equações (2.2) a (2.4)] já foram consideradas quando do procedimento de correção das concentrações  $(P_j)_s$ , descrito no parágrafo anterior. Assim,  $r_j$  refere-se ,apenas, à reação de oxidação do NO a NO<sub>2</sub> [equação (2.1)]. Da equação cinética (2.6), obtém-se:

$$r_{NO_2} = - r_{NO} = k_1 P_{O_2} P_{NO}^2 / (RT) \quad (4.47)$$

Para verificação destas considerações do modelo analisaram-se alguns exemplos, onde as concentrações  $(P_j)_s$  não eram corrigidas depois de cada incremento; no entanto as velocidades,  $r_j$ , consideravam as cinéticas das reações diretas e inversas das equações (2.2) a (2.4). Nos exemplos

analisados, empregando-se estas duas abordagens, não se observaram diferenças significativas.

O balanço de massa da fase líquida não será considerado. As concentrações de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  são praticamente constantes ao longo da coluna, devido à alta vazão de recirculação; além disto, é desprezível a dependência dos parâmetros cinético-difusivos da fase líquida com a concentração de  $\text{HNO}_3$ , quando inferiores a 10% em massa, o que é o caso das condições experimentais dessa dissertação.

Conhecendo-se  $P_{\text{NO}_x}$  e  $G_0$  na entrada da coluna, e a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na fase líquida, calcula-se a concentração de  $\text{NO}_x$  na saída da coluna, através da integração da equação (4.46), para uma dada configuração de coluna e vazões de gás e líquido.

Definiremos eficiência de absorção, EF, como a relação entre o número de moles de  $\text{NO}_x$  absorvidos e o número de moles de  $\text{NO}_x$  alimentados à coluna; a eficiência de absorção pode ser expressa por:

$$EF = [(P_{\text{NO}_x})_E - (P_{\text{NO}_x})_S] / (P_{\text{NO}_x})_E \quad (4.48)$$

Nas colunas piloto e industrial, entre o ponto de amostragem de gás na entrada da coluna e o início do leito recheado, existe um volume "morto" (não recheado), onde não há absorção; no caso da coluna industrial este volume é de  $46,6 \text{ m}^3$  e o volume recheado é de  $45,3 \text{ m}^3$ . No volume "morto" ocorre apenas oxidação do  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ ; assim, a concentração de  $\text{NO}_x$  na entrada da coluna é igual à da entrada no leito  $(P_{\text{NO}_x})_E$ ; o  $G_0$  varia e é calculado a partir das concentrações

$(P_j)_E$  e da equação de velocidade (4.47), admitindo-se o escoamento do gás como "pistonado".

### 4.3 Programa de computador "ABSORÇÃO"

A resolução das equações do modelo matemático da coluna de absorção é feita pelo programa "ABSORÇÃO", cujo diagrama de blocos simplificado está esquematizado na figura 4.5.

O programa foi elaborado em linguagem Fortran 77 e consiste de um programa principal e de uma subrotina. Foram desenvolvidas as subrotinas "FLUXOS1" e "FLUXOS2", que são empregadas, respectivamente, para os casos de absorção em soluções com e sem  $H_2O_2$ .

Trata-se de um programa bastante simples, desenvolvido, especificamente, para os cálculos de simulação das colunas piloto e industrial abordadas neste trabalho. A listagem de programa e uma das saídas obtidas constam do Apêndice A.

Inicialmente, são fornecidas ao programa as seguintes variáveis referentes à configuração da coluna e às condições operacionais (a notação é a utilizada no programa):

l - altura do leito recheado;

S - área da secção transversal da coluna;

Vm - volume morto da coluna;

G - vazão volumétrica de gás;

L - vazão volumétrica de líquido;

CHO - concentração de  $H_2O_2$ ;

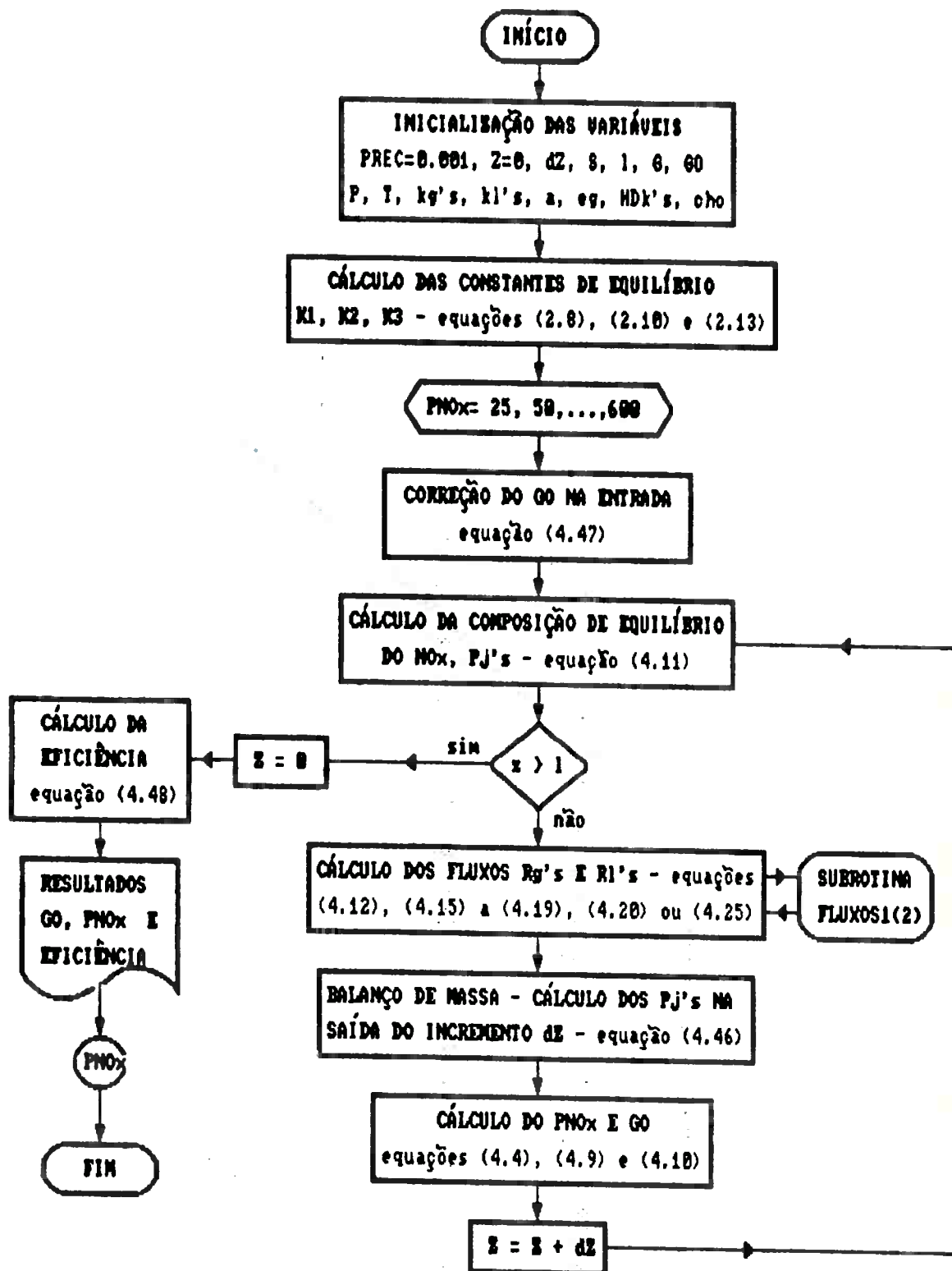


Figura 4.5 - Diagrama de blocos simplificado do programa "ABSORÇÃO"

P - pressão de operação;

T - temperatura de operação.

Os parâmetros cinético-difusivos, referentes às fases gás e líquida, foram previamente calculados em função das condições operacionais e da configuração da coluna. Assim, foram fornecidos como dados de entrada os seguintes parâmetros:

$kg_j$  e  $kl_j$  - coeficientes de transferência de massa nas fases gás e líquida ( $j = NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_4$  e  $HNO_2$ .)

a - área interfacial efetiva de contato.

HDK<sub>j</sub> - fatores cinético-difusivos da fase líquida.

e foram especificados:

PREC - critério de convergência, PREC=0.001

DZ - passo da integração, DZ= 0,02 m para a coluna industrial e DZ = 0,05 m para a coluna piloto.

O programa é finalizado após o cálculo das eficiências de absorção em função de diferentes valores de concentração de  $NO_x$ , na entrada da coluna.

## CAPÍTULO 5

### APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### 5.1 Introdução

Serão apresentados, neste capítulo, os resultados dos ensaios de absorção de  $\text{NO}_x$  em colunas recheadas, obtidos no estudo experimental e, também, os resultados obtidos pela simulação matemática.

Inicialmente, serão apresentados os resultados experimentais dos ensaios em colunas piloto e industrial. Os ensaios realizados foram de dois tipos:

- absorção em solução aquosa de  $\text{HNO}_3$ .
- absorção em solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

No total foram realizados 8 ensaios de absorção, sendo 6 na coluna piloto e 2 na industrial.

Serão, também, apresentados os resultados obtidos pela simulação efetuada pelo programa "ABSORÇÃO", para cada um dos 8 ensaios realizados experimentalmente.

Apresentar-se-á, também, um estudo voltado à simulação paramétrica, com o objetivo de verificar a influência de alguns parâmetros sobre as eficiências de absorção.

Como exemplo de aplicação são simulados alguns casos da literatura referentes a experimentos de absorção em colunas recheadas, em escala de laboratório, sem recirculação da fase líquida.

- O capítulo é finalizado com as apresentações dos:
- resultados teóricos comparativos das absorções de  $\text{NO}_x$  em soluções de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio.
  - custos decorrentes das modificações e operação da segunda coluna de absorção de  $\text{NO}_x$  da CNQB.

## 5.2 Apresentação dos resultados experimentais

As condições de realização dos ensaios de absorção estão sumarizadas na tabela 5.1. As tabelas 5.4 a 5.11 ilustram os resultados experimentais da cada ensaio, que contém as seguintes informações:

- Pressão parcial de  $\text{NO}_x$  na entrada da coluna,  $(P_{\text{NO}_x})_E$ .
- Pressão parcial de  $\text{NO}_x$  na saída da coluna,  $(P_{\text{NO}_x})_S$ .
- eficiência de absorção,  $EF$ .
- Concentração de  $\text{HNO}_3$  na corrente de líquido alimentada à coluna,  $C_{\text{HNO}_3}$ .
- Concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na corrente de líquido alimentada à coluna,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ .
- Temperatura da corrente de líquido alimentada à coluna,  $T$ .
- Pressão média de operação da coluna,  $P$ .
- Vazão volumétrica da corrente líquida,  $L$ .
- Vazão volumétrica média da corrente gasosa, nas condições  $P$  e  $T$ ,  $G$ .



- Área da secção transversal da coluna, S.
- Altura do leito recheado, l.
- Diâmetro nominal do anel Pall empregado, d.

A tabela 5.2 apresenta valores do grau de oxidação do  $\text{NO}_x$ , presente na corrente de gás alimentada à coluna; devido a dificuldades analíticas foram efetuadas três determinações desta grandeza. Para a simulação matemática admitiu-se, inicialmente,  $G_0 = 0,6$ .

**Tabela 5.1 - Resumo das condições experimentais dos ensaios de absorção em coluna piloto (1P a 6P) e industrial (7I e 8I)**

ENSAIO	G L		$(P_{\text{NO}_x})_E$ (Pa)	EF	T (°C)	$\text{CHNO}_3$ $\text{CH}_2\text{O}_2$	
	(m <sup>3</sup> /s)					(kmol/m <sup>3</sup> )	
1P	0,29	0,0028	136 a 558	0,73 a 0,89	27 a 33	1,16 a 1,88	0,06 a 0,17
2P	0,29	0,0028	299 a 592	0,62 a 0,76	27 a 32	1,19 a 1,64	0
3P	0,15	0,0028	161 a 596	0,72 a 0,93	24,5 a 34	1,39 a 1,88	0,06 a 0,17
4P	0,111	0,00125	422 a 600	0,70 a 0,81	27,5 a 32	1,28 a 1,51	0
5P	0,083	0,00125	86,7 a 215	0,80 a 0,92	24,5 a 36	1,38 a 1,68	0,07 a 0,17
6P	0,083	0,00125	113 a 367	0,41 a 0,79	27 a 31,5	1,40 a 1,54	0
7I	2,13	0,0555	38,3 a 460	0,67 a 0,91	28 a 37	0,37 a 1,47	0,29 a 2,40
8I	2,13	0,0555	96,6 a 395	0,44 a 0,71	27 a 32	0,71 a 1,38	0

Realizaram-se, também, algumas determinações de  $\text{HNO}_2$  na fase líquida, que indicaram concentrações de, no máximo,  $6,38 \text{ gmol/m}^3$ , como ilustra a tabela 5.3. Estas determinações foram realizadas durante a operação da coluna industrial. Observou-se, também, a rápida decomposição do  $\text{HNO}_2$ ; amostras armazenadas em frascos lacrados e guardados em local escuro, por 20 horas, apresentaram concentrações aproximadamente 50% inferiores às inicialmente observadas.

Tabela 5.2 - Grau de oxidação do  $\text{NO}_x$  alimentado às colunas.

$(P_{\text{NO}_x})_E$ (Pa)	GRAU DE OXIDAÇÃO (GO)
255	0,60
122	0,55
128	0,76

Tabela 5.3 - Concentração de  $\text{HNO}_2$  na fase líquida.

Amostra n <sup>o</sup>	Concentração $\text{HNO}_2$ ( $\text{gmol/m}^3$ )
1	5,96
2	3,40
3	5,74
4	5,75
5	4,48
6	3,40
7	2,55
8	5,85
9	2,23
10	4,89
11	4,47
12	6,38

Tabela 5.4 - Resultados de absorção de NO<sub>x</sub> em coluna piloto, com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Ensaio 1P.

(PNO <sub>x</sub> ) <sub>E</sub> (Pa)	(PNO <sub>x</sub> ) <sub>S</sub> (Pa)	EF	T (°C)	CHNO <sub>3</sub> (kmol/m <sup>3</sup> )	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kmol/m <sup>3</sup> )
136	37,1	0,73	32,0	1,88	0,13
459	64,7	0,86	33,0	1,16	0,14
297	33,5	0,89	31,0	1,58	0,17
255	30,0	0,88	29,5	1,40	0,09
314	33,3	0,84	31,0	1,46	0,06
200	31,5	0,84	27,0	1,63	0,10
141	19,3	0,86	28,5	1,27	0,16
558	73,1	0,87	-	1,83	0,13

$$G = 0,290 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$L = 0,0028 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$P = 91800 \text{ Pa}$$

$$S = 0,196 \text{ m}^2$$

$$l = 15,0 \text{ m}$$

$$d = 0,038 \text{ m}$$

Tabela 5.5 - Resultados de absorção de NO<sub>x</sub> em coluna piloto, sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Ensaio 2P.

(PNO <sub>x</sub> ) <sub>E</sub> (Pa)	(PNO <sub>x</sub> ) <sub>S</sub> (Pa)	EF	T (°C)	CHNO <sub>3</sub> (kmol/m <sup>3</sup> )	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kmol/m <sup>3</sup> )
592	142	0,76	28,5	1,19	0
441	138	0,69	32,0	1,64	0
299	85,8	0,71	27,0	1,58	0
498	189	0,62	29,5	1,40	0

$$G = 0,290 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$L = 0,0028 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$P = 91800 \text{ Pa}$$

$$S = 0,196 \text{ m}^2$$

$$l = 15,0 \text{ m}$$

$$d = 0,038 \text{ m}$$

**Tabela 5.6 - Resultados de absorção de NO<sub>x</sub> em coluna piloto, com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Ensaio 3P.**

(PNO <sub>x</sub> ) <sub>E</sub> (Pa)	(PNO <sub>x</sub> ) <sub>S</sub> (Pa)	EF	T (°C)	C <sub>HNO<sub>3</sub></sub> (kmol/m <sup>3</sup> )	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (kmol/m <sup>3</sup> )
596	43,5	0,93	-	1,44	0,06
462	30,9	0,93	29,5	1,53	0,12
161	45,0	0,72	34,0	1,88	0,12
357	46,6	0,87	-	1,66	0,17
459	35,3	0,92	32,0	1,83	0,07
295	40,0	0,86	24,5	1,39	0,15

$$G = 0,150 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$L = 0,0028 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$P = 92900 \text{ Pa}$$

$$S = 0,196 \text{ m}^2$$

$$l = 15,0 \text{ m}$$

$$d = 0,038 \text{ m}$$

**Tabela 5.7 - Resultados de absorção de NO<sub>x</sub> em coluna piloto, sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Ensaio 4P.**

(PNO <sub>x</sub> ) <sub>E</sub> (Pa)	(PNO <sub>x</sub> ) <sub>S</sub> (Pa)	EF	T (°C)	C <sub>HNO<sub>3</sub></sub> (kgmol/m <sup>3</sup> )	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (kmol/m <sup>3</sup> )
600	115	0,81	28,5	1,28	0
492	100	0,80	32,0	1,33	0
599	179	0,70	27,5	1,40	0
712	170	0,76	29,5	1,48	0
422	107	0,76	-	-	0

$$G = 0,111 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$L = 0,00125 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$P = 93000 \text{ Pa}$$

$$S = 0,196 \text{ m}^2$$

$$l = 15,0 \text{ m}$$

$$d = 0,038 \text{ m}$$

Tabela 5.8 - Resultados de absorção de NO<sub>x</sub> em coluna piloto, com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Ensaio 5P.

(P <sub>NO<sub>x</sub></sub> ) <sub>E</sub> (Pa)	(P <sub>NO<sub>x</sub></sub> ) <sub>S</sub> (Pa)	EF	T (°C)	C <sub>HNO<sub>3</sub></sub> (kmol/m <sup>3</sup> )	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (kmol/m <sup>3</sup> )
86,7	17,0	0,80	-	1,68	0,12
103	15,7	0,85	29,5	1,60	0,17
141	11,3	0,92	31,0	1,38	0,10
215	21,9	0,90	38,0	1,43	-
211	29,0	0,86	32,0	1,58	0,07
122	22,8	0,81	24,5	1,44	0,13

$$G = 0,083 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$L = 0,00125 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$P = 93000 \text{ Pa}$$

$$S = 0,196 \text{ m}^2$$

$$l = 15,0 \text{ m}$$

$$d = 0,038 \text{ m}$$

Tabela 5.9 - Resultados de absorção de NO<sub>x</sub> em coluna piloto, sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Ensaio 6P.

(P <sub>NO<sub>x</sub></sub> ) <sub>E</sub> (Pa)	(P <sub>NO<sub>x</sub></sub> ) <sub>S</sub> (Pa)	EF	T (°C)	C <sub>HNO<sub>3</sub></sub> (kmol/m <sup>3</sup> )	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> (kmol/m <sup>3</sup> )
208	44,3	0,79	31,5	1,40	0
257	141	0,45	30,0	1,41	0
113	66,2	0,41	27,0	1,48	0
367	182	0,50	27,5	1,54	0

$$G = 0,083 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$L = 0,00125 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$P = 93000 \text{ Pa}$$

$$S = 0,196 \text{ m}^2$$

$$l = 15,0 \text{ m}$$

$$d = 0,038 \text{ m}$$

Tabela 5.10 - Resultados de absorção de NO<sub>x</sub> em coluna industrial, com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Ensaio 7I.

(P <sub>NO<sub>x</sub></sub> ) <sub>E</sub> (Pa)	(P <sub>NO<sub>x</sub></sub> ) <sub>S</sub> (Pa)	EF	T (°C)	CHNO <sub>3</sub> (kmol/m <sup>3</sup> )	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kmol/m <sup>3</sup> )
38,3	12,6	0,67	33,0	0,47	2,40
83,1	13,4	0,84	33,0	0,43	2,40
66,9	15,0	0,78	28,5	-	2,07
77,3	19,2	0,75	32,0	0,37	1,26
62,8	11,9	0,81	30,0	0,39	0,94
160	22,3	0,86	29,0	0,40	0,79
288	39,3	0,86	28,0	-	0,29
460	42,8	0,91	33,0	0,99	1,30
320	25,9	0,91	37,0	1,47	0,68

$$G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$L = 0,0555 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$P = 85100 \text{ Pa}$$

$$S = 7,07 \text{ m}^2$$

$$l = 6,4 \text{ m}$$

$$d = 0,025 \text{ m}$$

Tabela 5.11 - Resultados de absorção de NO<sub>x</sub> em coluna industrial, sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Ensaio 8I.

(P <sub>NO<sub>x</sub></sub> ) <sub>E</sub> (Pa)	(P <sub>NO<sub>x</sub></sub> ) <sub>S</sub> (Pa)	EF	T (°C)	CHNO <sub>3</sub> (kmol/m <sup>3</sup> )	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (kmol/m <sup>3</sup> )
255	73,0	0,71	28,0	0,71	0
357	129	0,64	30,0	0,74	0
395	166	0,58	29,0	0,89	0
384	159	0,59	27,0	1,38	0
96,6	46,1	0,53	32,0	1,11	0
341	192	0,44	29,5	1,19	0
135	59,6	0,56	28,5	0,91	0

$$G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$L = 0,0555 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$P = 85100 \text{ Pa}$$

$$S = 7,07 \text{ m}^2$$

$$l = 6,4 \text{ m}$$

$$d = 0,025 \text{ m}$$

### 5.3 Apresentação dos resultados obtidos por simulação

Como vimos no capítulo 4, a simulação matemática foi efetuada através do programa "ABSORÇÃO", que considera dois modelos distintos:

- a) Absorção em solução diluída de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  com recirculação da fase líquida.
- b) Absorção em solução diluída de  $\text{HNO}_3$  com recirculação da fase líquida.

A simulação foi efetuada considerando-se as diferentes condições experimentais dos ensaios 1P a 8I. No entanto, em função das variações observadas no decorrer dos ensaios, assumiram-se os valores médios: grau de oxidação igual a 0,6; temperatura de 303 K; concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para os ensaios 1P, 3P e 5P de  $150 \text{ gmol/m}^3$  e concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1400 \text{ gmol/m}^3$  para o ensaio 7I. Em função dos modelos considerados, a concentração de  $\text{HNO}_3$ , quando inferior a  $2,0 \text{ kmol/m}^3$ , não interfere significativamente nas velocidades de absorção [Hoftyzer; Kwanten (1972)].

Os resultados das simulações, segundo as condições de cada ensaio, constam das tabelas 5.12 a 5.19.

**Tabela 5.12 - Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 1P.**

DADOS DE ENTRADA

G = .290E+00 m<sup>3</sup>/s    L = .280E-02 m<sup>3</sup>/s    ev = .86    a = 84.0 m<sup>-1</sup>

S = .196 m<sup>2</sup>    l = 15.0 m    Vm = .32 m<sup>3</sup>

CHO = 150.0 gmol/m<sup>3</sup>    P = 91800.0 Pa    T = 303.0 K    GO = .60

	NO	NO2	N2O3	N2O4	HN02
kg s	.255E-04	.226E-04	.200E-04	.190E-04	.220E-04
hdk s	.804E-09	.700E-08	.173E-04	.900E-05	.326E-04

PASSO DZ = .500E-01 m    PREC = .100E-02

\*\*\*\* RESULTADOS \*\*\*\*

PNOxe(Pa)	PNOxs(Pa)	EFIC.	GOe
25.0	4.6	.816	.60
50.0	9.0	.820	.60
75.0	13.5	.820	.60
100.0	17.7	.823	.60
125.0	21.7	.826	.60
150.0	25.6	.829	.60
175.0	29.4	.832	.60
200.0	33.1	.835	.60
225.0	36.6	.837	.60
250.0	40.1	.840	.60
275.0	43.5	.842	.60
300.0	46.8	.844	.60
325.0	50.0	.846	.60
350.0	53.2	.848	.60
375.0	56.3	.850	.60
400.0	59.3	.852	.60
425.0	62.3	.853	.60
450.0	65.1	.855	.60
475.0	68.0	.857	.60
500.0	70.8	.858	.60
525.0	73.5	.860	.60
550.0	76.2	.862	.60
575.0	78.8	.863	.60
600.0	81.3	.864	.60



**Tabela 5.13 - Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 2P.**

DADOS DE ENTRADA

G = .290E+00 m<sup>3</sup>/s    L = .280E-02 m<sup>3</sup>/s    ev = .86    a = 84.0 m-1

S = .196 m<sup>2</sup>    l = 15.0 m    Vm = .32 m<sup>3</sup>

CHO = .0 gmol/m<sup>3</sup>    P = 91800.0 Pa    T = 303.0 K    GO = .60

	NO	NO2	N2O3	N2O4	HNO2
kg s	.255E-04	.226E-04	.200E-04	.190E-04	.220E-04
hdk s	.804E-09	.700E-08	.173E-04	.900E-05	.326E-04

PASSO DZ = .500E-01 m    PREC = .100E-02

\*\*\*\* RESULTADOS \*\*\*\*

PNOxe(Pa)	PNOxs(Pa)	EFIC.	GOe
25.0	14.9	.402	.60
50.0	29.8	.404	.60
75.0	44.5	.407	.60
100.0	59.1	.409	.60
125.0	73.6	.411	.60
150.0	88.0	.413	.60
175.0	102.3	.415	.60
200.0	116.5	.417	.60
225.0	130.6	.419	.60
250.0	144.6	.422	.60
275.0	158.5	.424	.60
300.0	172.3	.426	.60
325.0	186.0	.428	.60
350.0	199.6	.430	.60
375.0	213.1	.432	.60
400.0	226.5	.434	.60
425.0	239.8	.436	.60
450.0	253.1	.438	.60
475.0	266.2	.440	.60
500.0	279.2	.442	.60
525.0	292.2	.443	.60
550.0	305.1	.445	.60
575.0	317.9	.447	.60
600.0	330.6	.449	.60

**Tabela 5.14 - Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 3P.**

DADOS DE ENTRADA

G = .150E+00 m<sup>3</sup>/s    L = .280E-02 m<sup>3</sup>/s    ev = .86    a = 84.0 m<sup>-1</sup>

S = .196 m<sup>2</sup>    l = 15.0 m    Vm = .32 m<sup>3</sup>

CHD = 150.0 gmol/m<sup>3</sup>    P = 92900.0 Pa    T = 303.0 K    GO = .60

	NO	NO2	N2O3	N2O4	HNO2
kg s	.161E-04	.143E-04	.126E-04	.120E-04	.140E-04
hdk s	.804E-09	.700E-08	.173E-04	.900E-05	.326E-04

PASSO DZ = .500E-01 m    PREC = .100E-02

\*\*\*\* RESULTADOS \*\*\*\*

PNOxe(Pa)	PNOxs(Pa)	EFIC.	GOe
25.0	4.4	.826	.60
50.0	8.4	.832	.60
75.0	12.6	.831	.60
100.0	16.4	.836	.60
125.0	19.9	.841	.60
150.0	23.2	.845	.60
175.0	26.4	.849	.60
200.0	29.5	.853	.60
225.0	32.4	.856	.60
250.0	35.3	.859	.60
275.0	38.0	.862	.60
300.0	40.6	.865	.60
325.0	43.2	.867	.61
350.0	45.6	.870	.61
375.0	48.0	.872	.61
400.0	50.3	.874	.61
425.0	52.6	.876	.61
450.0	54.7	.878	.61
475.0	56.9	.880	.61
500.0	58.9	.882	.61
525.0	60.9	.884	.61
550.0	62.9	.886	.61
575.0	64.8	.887	.61
600.0	66.7	.889	.61

Tabela 5.15 - Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 4P.

## DADOS DE ENTRADA

G = .111E+00 m<sup>3</sup>/s L = .125E-02 m<sup>3</sup>/s ev = .88 a = 65.0 m<sup>-1</sup>

S = .196 m<sup>2</sup> l = 15.0 m Vm = .32 m<sup>3</sup>

CHO = .0 gmol/m<sup>3</sup> P = 93900.0 Pa T = 303.0 K GO = .60

	NO	NO2	N2O3	N2O4	HN02
kg s	.130E-04	.116E-04	.102E-04	.970E-05	.113E-04
hdk s	.804E-09	.700E-08	.173E-04	.900E-05	.282E-04

PASSO DZ = .500E-01 m PREC = .100E-02

## \*\*\*\* RESULTADOS \*\*\*\*

PNOxe(Pa)	PNOxs(Pa)	EFIC.	GOe
25.0	14.8	.406	.60
50.0	29.4	.413	.60
75.0	43.6	.419	.60
100.0	57.6	.424	.60
125.0	71.2	.430	.60
150.0	84.6	.436	.60
175.0	97.7	.442	.60
200.0	110.6	.447	.60
225.0	123.2	.452	.60
250.0	135.6	.457	.61
275.0	147.8	.463	.61
300.0	159.7	.468	.61
325.0	171.4	.472	.61
350.0	183.0	.477	.61
375.0	194.3	.482	.61
400.0	205.4	.487	.61
425.0	216.3	.491	.61
450.0	227.0	.496	.61
475.0	237.5	.500	.61
500.0	247.9	.504	.61
525.0	258.1	.508	.61
550.0	268.1	.513	.61
575.0	278.0	.517	.61
600.0	287.7	.521	.61

**Tabela 5.16 - Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 5P.**

DADOS DE ENTRADA

G = .833E-01 m<sup>3</sup>/s    L = .125E-02 m<sup>3</sup>/s    ev = .88    a = 65.0 m<sup>-1</sup>

S = .196 m<sup>2</sup>    l = 15.0 m    Vm = .32 m<sup>3</sup>

CHD = 150.0 gmol/m<sup>3</sup>    P = 93000.0 Pa    T = 303.0 K    GO = .60

	NO	NO2	N2O3	N2O4	HNO2
kg s	.110E-04	.980E-05	.870E-05	.830E-05	.960E-05
hdk s	.804E-09	.700E-08	.173E-04	.900E-05	.282E-04

PASSO DZ = .500E-01 m    PREC = .100E-02

\*\*\*\* RESULTADOS \*\*\*\*

PNOxe(Pa)	PNOxs(Pa)	EFIC.	GOe
25.0	4.2	.833	.60
50.0	8.1	.838	.60
75.0	12.0	.840	.60
100.0	15.5	.845	.60
125.0	18.7	.851	.60
150.0	21.7	.856	.60
175.0	24.5	.860	.61
200.0	27.2	.864	.61
225.0	29.8	.867	.61
250.0	32.3	.871	.61
275.0	34.7	.874	.61
300.0	36.9	.877	.61
325.0	39.1	.880	.61
350.0	41.3	.882	.61
375.0	43.2	.885	.61
400.0	45.1	.887	.61
425.0	47.0	.889	.61
450.0	48.9	.891	.61
475.0	50.6	.893	.61
500.0	52.4	.895	.61
525.0	54.0	.897	.61
550.0	55.6	.899	.62
575.0	57.2	.901	.62
600.0	58.6	.902	.62

Tabela 5.17 - Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 6P.

## DADOS DE ENTRADA

G = .833E-01 m<sup>3</sup>/s L = .125E-02 m<sup>3</sup>/s ev = .88 a = 65.0 m<sup>-1</sup>

S = .196 m<sup>2</sup> l = 15.0 m Vm = .32 m<sup>3</sup>

CHO = .0 gmol/m<sup>3</sup> P = 93000.0 Pa T = 303.0 K GO = .60

	NO	NO2	N2O3	N2O4	HN02
kg s	.110E-04	.980E-05	.870E-05	.830E-05	.960E-05
hdk s	.804E-09	.700E-08	.173E-04	.900E-05	.282E-04

PASSO DZ = .500E-01 m PREC = .100E-02

## \*\*\*\* RESULTADOS \*\*\*\*

PNOxe(Pa)	PNOxs(Pa)	EFIC.	GOe
25.0	14.8	.408	.60
50.0	29.2	.417	.60
75.0	43.1	.425	.60
100.0	56.8	.432	.60
125.0	70.0	.440	.60
150.0	82.9	.447	.60
175.0	95.5	.455	.61
200.0	107.7	.461	.61
225.0	119.7	.468	.61
250.0	131.3	.475	.61
275.0	142.7	.481	.61
300.0	153.8	.487	.61
325.0	164.6	.493	.61
350.0	175.2	.499	.61
375.0	185.5	.505	.61
400.0	195.7	.511	.61
425.0	205.5	.516	.61
450.0	215.2	.522	.61
475.0	224.7	.527	.61
500.0	233.9	.532	.61
525.0	243.0	.537	.61
550.0	251.9	.542	.62
575.0	260.6	.547	.62
600.0	269.1	.552	.62

**Tabela 5.18 - Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 7I.**

**DADOS DE ENTRADA**

G = .213E+01 m<sup>3</sup>/s    L = .555E-01 m<sup>3</sup>/s    ev = .80    a =103.0 m-1

S = 7.070 m<sup>2</sup>    l = 6.4 m    Vm =46.60 m<sup>3</sup>

CHO =1400.0 gmol/m<sup>3</sup>    P = 85100.0 Pa    T = 303.0 K    GO = .60

	NO	NO2	N2O3	N2O4	HNO2
kg s	.793E-05	.704E-05	.622E-05	.594E-05	.686E-05
hdk s	.804E-09	.698E-08	.173E-04	.900E-05	.199E-04

PASSO DZ = .200E-01 m    PREC = .100E-02

**\*\*\*\* RESULTADOS \*\*\*\***

PNOxe (Pa)	PNOxs (Pa)	EFIC.	GOe
25.0	4.4	.823	.60
50.0	8.7	.825	.61
75.0	13.1	.826	.61
100.0	17.2	.828	.61
125.0	21.0	.832	.62
150.0	24.8	.835	.62
175.0	28.5	.837	.62
200.0	32.0	.840	.63
225.0	35.4	.843	.63
250.0	38.8	.845	.63
275.0	42.0	.847	.64
300.0	45.1	.850	.64
325.0	48.2	.852	.64
350.0	51.1	.854	.65
375.0	53.9	.856	.65
400.0	56.7	.858	.65
425.0	59.4	.860	.66
450.0	61.9	.862	.66
475.0	64.4	.864	.66
500.0	66.8	.866	.66
525.0	69.2	.868	.67
550.0	71.5	.870	.67
575.0	73.7	.872	.67
600.0	75.8	.874	.67

**Tabela 5.19 - Resultados obtidos pela simulação para as condições experimentais do ensaio 8I.**

DADOS DE ENTRADA

G = .213E+01 m<sup>3</sup>/s    L = .555E-01 m<sup>3</sup>/s    ev = .80    a =103.0 m-1

S = 7.070 m<sup>2</sup>    l = 6.4 m    Vm =46.60 m<sup>3</sup>

CHO = .0 gmol/m<sup>3</sup>    P = 85100.0 Pa    T = 303.0 K    GO = .60

	NO	NO2	N2O3	N2O4	HNO2
kg s	.793E-05	.704E-05	.622E-05	.594E-05	.686E-05
hdK s	.804E-09	.698E-08	.173E-04	.900E-05	.199E-04

PASSO DZ = .200E-01 m    PREC = .100E-02

\*\*\*\* RESULTADOS \*\*\*\*

PNOxe(Pa)	PNOxs(Pa)	EFIC.	GOe
25.0	14.8	.406	.60
50.0	29.4	.413	.61
75.0	43.6	.419	.61
100.0	57.5	.425	.61
125.0	71.2	.430	.62
150.0	84.6	.436	.62
175.0	97.7	.442	.62
200.0	110.6	.447	.63
225.0	123.3	.452	.63
250.0	135.7	.457	.63
275.0	147.9	.462	.64
300.0	159.9	.467	.64
325.0	171.6	.472	.64
350.0	183.2	.477	.65
375.0	194.6	.481	.65
400.0	205.8	.486	.65
425.0	216.8	.490	.66
450.0	227.7	.494	.66
475.0	238.3	.498	.66
500.0	248.8	.502	.66
525.0	259.2	.506	.67
550.0	269.4	.510	.67
575.0	279.4	.514	.67
600.0	289.3	.518	.67

#### 5.4 Discussão dos resultados experimentais e dos obtidos através da simulação

As figuras 5.1 a 5.4 apresentam os resultados experimentais da eficiência de absorção em função da pressão parcial de  $\text{NO}_x$  na entrada da coluna, mostrados nas tabelas 5.4 a 5.11. Da mesma forma, as figuras 5.1 a 5.4 apresentam os resultados obtidos através das simulações e mostrados nas tabelas 5.12 a 5.15.

Como pode ser observado nas figuras 5.1 a 5.4, os resultados experimentais, de uma forma geral, são dispersos, principalmente os referentes à absorção em solução de  $\text{HNO}_3$  sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estas dispersões são devidas, provavelmente, às variações nas condições das correntes alimentadas às colunas de absorção, que, por sua vez, advém da operação descontínua do processo de fabricação de nitrocelulose. Um outro aspecto importante, que deve ser ressaltado, é a dificuldade de se operar na condição de regime permanente, devido a essas variações de processo e ao porte dos equipamentos ensaiados.

A comparação dos ensaios realizados nas mesmas condições, exceto quanto à presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1P e 2P; 5P e 6P; 7I e 8I), permite concluir que a eficiência de absorção é sempre maior quando se emprega, para a absorção, solução contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A eficiência média de absorção, nas condições dos ensaios realizados, quando do emprego de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , atingiu valores de até 0,87 (fig. 5.2).



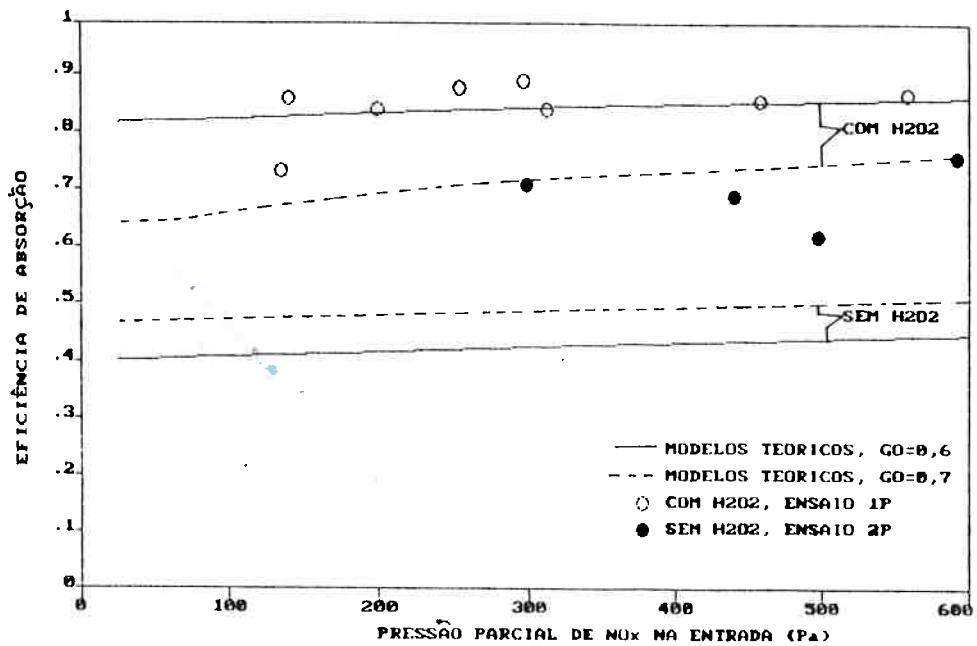


Figura 5.1 - Comparação dos resultados experimentais de eficiência de absorção com as simulações - Ensaios 1P e 2P

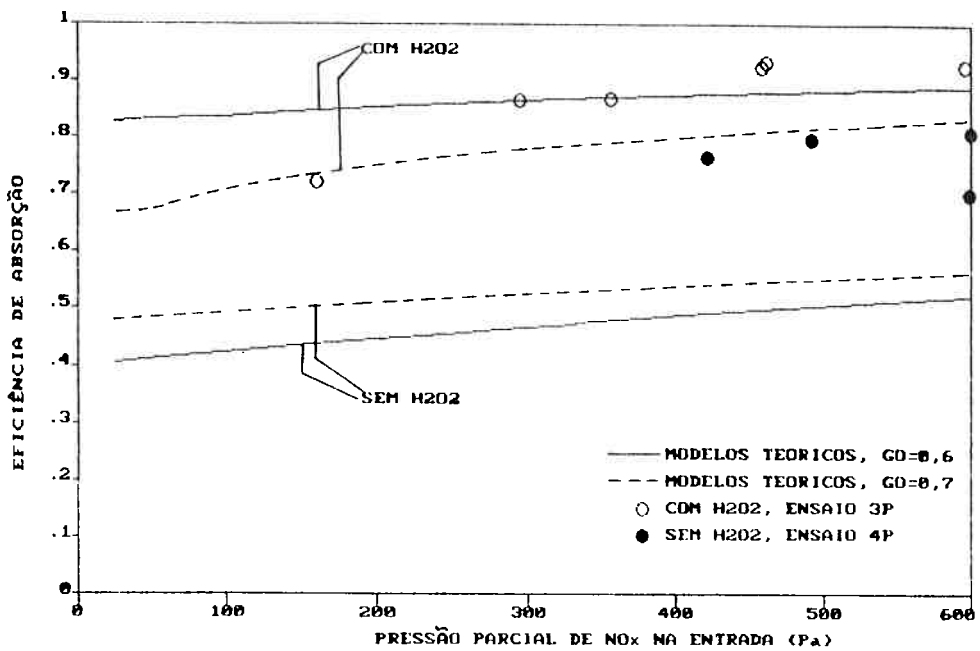


Figura 5.2 - Comparação dos resultados experimentais de eficiência de absorção com as simulações - Ensaios 3P e 4P

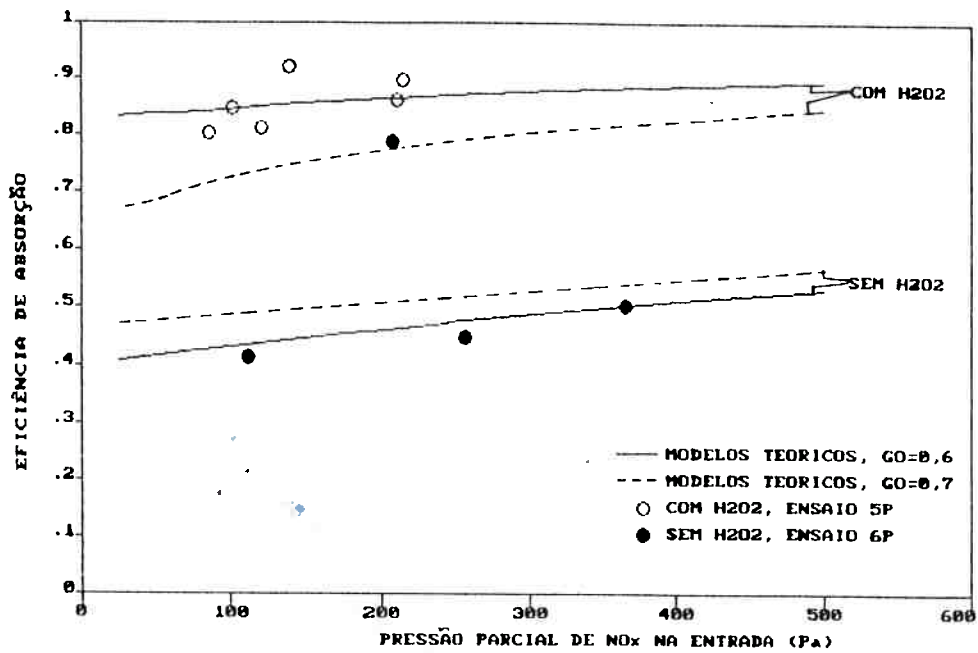


Figura 5.3 - Comparação dos resultados experimentais de eficiência de absorção com as simulações - Ensaio 5P e 6P

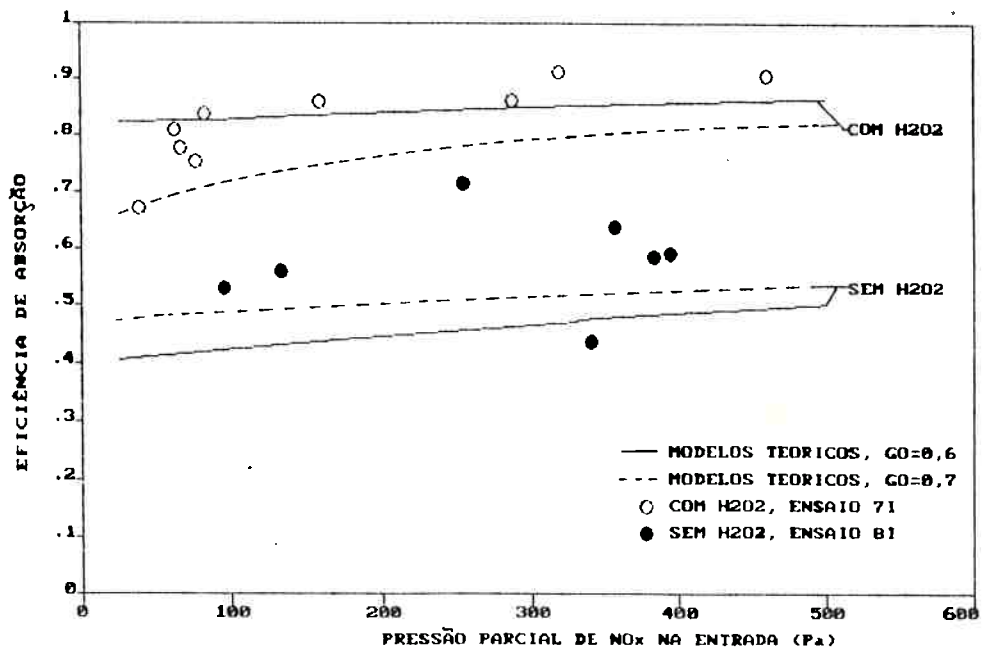


Figura 5.4 - Comparação dos resultados experimentais de eficiência de absorção com as simulações - Ensaio 7I e 8I

Pode-se, também, inferir, ao se comparar os valores das eficiências dos ensaios 1P (fig. 5.1;  $G=0,29 \text{ m}^3/\text{s}$ ) e 3P (fig. 5.2;  $G=0,15 \text{ m}^3/\text{s}$ ), que a variação da vazão de gás de um ensaio em relação ao outro, com ambos realizados com absorção em  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na coluna piloto, não leva a diferenças significativas na eficiência de absorção.

A observação das figuras 5.1 a 5.4 nos permite verificar a existência de uma suave dependência das eficiências de absorção com as concentrações de  $\text{NO}_x$  alimentado à coluna, de tal forma que a diminuição das concentrações de  $\text{NO}_x$  implica na diminuição das eficiências de absorção.

A análise das figuras 5.1 a 5.4, quando se compara os resultados experimentais aos previstos pela simulação, nos mostra que as curvas de eficiências de absorção em função da concentração de  $\text{NO}_x$ , previstas pelos modelos teóricos, ajustam-se razoavelmente bem aos resultados experimentais, no caso dos ensaios de absorção em  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pelo contrário, no caso de absorção em solução de  $\text{HNO}_3$ , as eficiências previstas foram, sistematicamente, inferiores às obtidas experimentalmente, com exceção do ensaio 6P (fig. 5.3).

Definindo o erro percentual na previsão das eficiências pela relação:

$$\left| \frac{\text{valor calculado} - \text{valor experimental}}{\text{valor experimental}} \right| \times 100 ,$$

verifica-se, para a absorção em solução com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , as seguintes faixas de variação dos erros, tanto para os ensaios em coluna piloto, como na industrial:

- coluna piloto, 0,1 a 17,5 %; com um erro médio de 4,4%
- coluna industrial, 1,5 a 22,8 %; com um erro médio de 6,5 %.

Da mesma forma, para a absorção em solução sem  $H_2O_2$ , as faixas de variação dos erros são:

- coluna piloto, 0,4 a 41,0 %; com um erro médio de 27,8 %
- coluna industrial, 8,7 a 35,8 %.; com um erro médio de 20,8 %.

Para uma possível explicação dos desvios observados nos ensaios de absorção em solução de  $HNO_3$  na ausência de  $H_2O_2$ , alguns aspectos devem ser considerados:

- a) Na simulação utilizou-se o valor de 0,6 para o grau de oxidação; no entanto, conforme relatado no item 5.2, realizaram-se apenas 3 determinações do grau de oxidação, parâmetro este cuja influência pode ser significativa na eficiência da absorção. Assim, com o intuito de se verificar a variação do comportamento do modelo teórico perante os resultados experimentais construíram-se, também, curvas teóricas para o grau de oxidação igual a 0,7. As figuras 5.1 a 5.4 apresentam, também, curvas de eficiência admitindo-se o grau de oxidação igual a 0,7. Este parâmetro ( $GO = 0,7$ ), de uma forma geral, fez com que as curvas teóricas se

aproximassem mais dos valores experimentais do que as curvas teóricas traçadas para  $GO = 0,6$ , para os ensaios de absorção sem  $H_2O_2$ . Ainda assim, os desvios entre as curvas teóricas ( $GO = 0,7$ ) e os valores experimentais, relativamente grandes, continuaram existindo para as soluções de absorção isentas de  $H_2O_2$ ; Este fato, aliado ao afastamento das curvas teóricas dos pontos experimentais, em todos os ensaios de absorção com soluções contendo  $H_2O_2$ , quando se trabalhou com  $GO = 0,7$ , nos parece indicar não ter sido este o motivo dos desvios do modelo teórico em relação aos pontos experimentais para ambas as situações (absorção através de soluções com e sem  $H_2O_2$ ).

b) No caso dos ensaios em coluna piloto tem-se uma intensa agitação da fase líquida no tanque de recirculação que, aberto à atmosfera, permitiria uma eventual oxidação e decomposição do  $HNO_2$ , como já observado por Counce; Perona (1979). Deste modo, apenas parte do  $HNO_2$  seria decomposto ao longo da coluna diminuindo, assim, a desorção do  $NO$  e proporcionando uma maior eficiência de absorção. Este fato explicaria, para os ensaios 2P (fig. 5.1) e 4P (fig. 5.2), as eficiências experimentais mais elevadas do que as previstas pelo modelo

teórico, para os ensaios realizados com soluções isentas de  $H_2O_2$ . Todavia, a boa adaptabilidade do modelo teórico aos pontos experimentais para o ensaio 6P (fig. 5.3) nos faz acreditar que o fato anterior não tenha sido significativo para este ensaio. As condições de baixas concentrações de  $NO_x$  na entrada da coluna e baixas velocidades do gás para o ensaio 6P, em relação aos outros ensaios realizados na coluna piloto, podem ter sido a explicação para a boa adaptabilidade do modelo aos valores experimentais deste ensaio. Este último fato (baixas concentrações de  $NO_x$  e velocidade do gás) pode também explicar um menor desvio do modelo teórico em relação aos pontos experimentais para o ensaio 8I (fig. 5.4) (absorção em solução isenta de  $H_2O_2$ ) quando comparada aos desvios observados nos ensaios 2P e 4P.

### 5.5 Estudo paramétrico

Este estudo foi realizado com o objetivo de verificar a influência de alguns parâmetros na absorção de  $NO_x$ , em solução diluída de peróxido de hidrogênio.

Os seguintes parâmetros foram considerados:

- altura do leito recheado, l
- vazão de gás, G

- grau de oxidação do  $\text{NO}_x$ , GO
- concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na fase líquida,  $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$
- vazão de líquido, L
- concentração de oxigênio na corrente de gás,  $C_{\text{O}_2}$

Os parâmetros foram investigados em torno das condições de operação da coluna de absorção industrial, que são:

- $G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$
- $L = 5,55 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$
- $l = 6,4 \text{ m}$
- $T = 303 \text{ K}$
- $P = 85120 \text{ Pa}$
- $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1400 \text{ gmol}/\text{m}^3$
- $GO = 0,6$
- diâmetro do leito = 3 m, recheado com anéis Pall de 0,025 m

Além das eficiências de absorção em função da concentração de  $\text{NO}_x$  na entrada da coluna, serão, também, calculadas as eficiências ao longo do leito recheado, para uma concentração de  $\text{NO}_x$ , na entrada da coluna, de 200 Pa (valor operacional típico), mantendo-se  $GO = 0,6$ .

Apesar da sua importância, a influência da temperatura não foi investigada. Como vimos no capítulo 2, são conhecidas as dependências das diferentes constantes de equilíbrio e cinéticas com a temperatura; porém, com relação aos dados de solubilidade dos óxidos de nitrogênio, que são

determinantes nas velocidades de absorção, não foram obtidas informações confiáveis quanto à dependência com a temperatura.

#### 5.5.1 Influência da altura do leito recheado

A influência da altura do leito recheado,  $l$ , de 0,5 a 6,4 m, na eficiência de absorção é ilustrada na figura 5.5. Observa-se uma diminuição acentuada na velocidade de absorção ao longo do leito recheado.

Este comportamento é melhor visualizado na figura 5.6, onde são apresentadas as concentrações dos óxidos de nitrogênio, no seio gás, ao longo dos dois primeiros metros de leito recheado.

Em função da concentração e da relação  $\text{NO}/\text{NO}_2$  na corrente alimentada à coluna tem-se, inicialmente, uma alta velocidade de absorção, devida à formação e absorção do  $\text{HNO}_2$ . No restante da coluna tem-se a absorção do  $\text{NO}_x$ , na forma de  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$ , que é relativamente lenta nestas concentrações.

#### 5.5.2 Influência da vazão de gás

A variação da vazão da corrente de gás, de 1,07 a 8,52  $\text{m}^3/\text{s}$ , não afeta significativamente a eficiência de absorção, como mostra a figura 5.7, construída para altura de recheio de 6,4m. Porém, no caso de um leito recheado de menor altura, a eficiência de absorção apresenta-se mais sensível à variação da vazão de gás, como ilustra a figura 5.8.



Usualmente, no projeto de colunas de absorção, o diâmetro da mesma é estimado supondo-se uma vazão de gás correspondente a 60% da vazão de afogamento. No caso da coluna industrial em estudo essa vazão é de aproximadamente 8 m<sup>3</sup>/s, bastante superior à vazão real de operação. No entanto, obteve-se uma operação satisfatória, em função das diferentes reações nas fases gás e líquida.

### 5.5.3 Influência do grau de oxidação do NO<sub>x</sub>

O parâmetro de maior influência na eficiência de absorção é o grau de oxidação, GO, devido à dependência das concentrações dos diferentes óxidos de nitrogênio com o estado de oxidação.

A figura 5.9 ilustra as diferentes eficiências de absorção em função do grau de oxidação do NO<sub>x</sub> alimentado à coluna. Para GO = 1,0, a fase gás é composta de NO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que são absorvidos com velocidades relativamente lentas. No outro extremo, GO = 0, tem-se apenas NO, que é lentamente absorvido devido à reação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; ocorre, também, a oxidação do NO a NO<sub>2</sub>, na fase gás, e conseqüente absorção. Para GO = 0,3 e GO = 0,7, observam-se comportamentos similares, onde no trecho inicial do leito tem-se, predominantemente, a rápida absorção do HNO<sub>2</sub> formado, sendo que, no restante do leito, ocorre a absorção do óxido residual, que pode ser o NO (para GO = 0,3) ou o NO<sub>2</sub> (para GO = 0,7).

Para a relação  $\text{NO}/\text{NO}_2$  próxima de 1, ou  $\text{GO} = 0,5$ , a formação de  $\text{HNO}_2$  é favorecida e, conseqüentemente, devido a alta solubilidade do  $\text{HNO}_2$ , as velocidades de absorção são elevadas. A diminuição da eficiência de absorção, para esta relação, com o aumento da concentração de  $\text{NO}_x$ , que se observa na figura 5.9, é devida à oxidação do  $\text{NO}$  no trecho inicial da coluna, não recheado; assim, de fato, o grau de oxidação na entrada do leito é superior a 0,5, e aumenta com a concentração de  $\text{NO}$ . Por exemplo, calcula-se que o grau de oxidação na entrada do leito é de 0,52 para  $P_{\text{NO}_x} = 100 \text{ Pa}$  e 0,56 para  $P_{\text{NO}_x} = 300 \text{ Pa}$ .

A figura 5.10 corrobora a discussão apresentada.

Em função da influência do grau de oxidação, simulou-se, também, a operação de absorção em solução diluída de  $\text{HNO}_3$ , sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . As curvas de eficiência de absorção em função da altura do leito recheado, apresentadas na figura 5.11, confirmam o que já foi discutido na literatura (capítulo 2), ou seja, as eficiências de absorção aumentam, para uma dada altura, com o grau de oxidação.

#### 5.5.4 Influência da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ na fase líquida.

Os resultados do estudo paramétrico da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na eficiência de absorção, para as condições de operação da coluna industrial ( $\text{GO} = 0,6$ ), indicaram um comportamento praticamente indiferente em relação a esse parâmetro, que foi variado de 150 a 2800  $\text{gmol}/\text{m}^3$ , como pode ser observado na figura 5.12. Explica-se

tal comportamento devido à predominância de  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$ , após os 2 primeiros metros de leito (fig. 5.6), cujas absorções são independentes do  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente na fase líquida.

Na faixa de concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizadas nesta dissertação (150 a 2800  $\text{gmol/m}^3$ ) acredita-se que o modelo teórico seja aplicável. No entanto, deve-se ressaltar que o modelo adotado na simulação é limitado no que se refere a grandes variações na concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Analisemos suas restrições :

a) Admitiu-se na elaboração do modelo que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na fase gás é desprezível; porém, no caso de soluções de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mais concentradas poderia ocorrer a oxidação do  $\text{NO}_x$  na fase gás.

b) para as condições dos ensaios experimentais, a reação de oxidação do  $\text{HNO}_2$ , na fase líquida, pode ser considerada lenta ( $0,02 < \text{Ha} < 0,3$ ) e, assim, independente da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . No entanto, no caso de altas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o regime da reação pode ser intermediário entre lento e rápido ( $0,3 < \text{Ha} < 3$ ) e, assim, dependente da concentração.

A análise das figuras 5.13 e 5.14, para a situação extrema de  $\text{GO} = 0$ , nos mostra que as eficiências são baixas em relação a outros graus de oxidação (fig. 5.9) e crescem com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , devido à maior velocidade de absorção do  $\text{NO}$ .

### 5.5.5 Influência da vazão de líquido.

A variação da vazão de líquido, entre 0,028 e 0,083 m<sup>3</sup>/s, não afeta de maneira significativa a eficiência de absorção, como ilustra a figura 5.15. Para leitos de altura inferior a 3 m a vazão de líquido passa a ter uma maior influência; este fato pode ser explicado pela maior área interfacial efetiva de contato líquido-gás.

### 5.5.6 Influência da concentração de oxigênio na corrente de gás

Na figura 5.16 são apresentadas as eficiências de absorção obtidas a partir da simulação para diferentes concentrações de O<sub>2</sub> na corrente de gás.

No caso da coluna industrial, para GO = 0,6, tem-se uma pequena influência da concentração de oxigênio na eficiência de absorção, que é mais marcante para altas concentrações de NO<sub>x</sub> devido à maior concentração de NO; para o caso extremo, GO = 0, a influência é bastante significativa, pois a concentração de NO elevada acarreta a formação de NO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, de HNO<sub>2</sub> o que contribui para o aumento da eficiência de absorção.

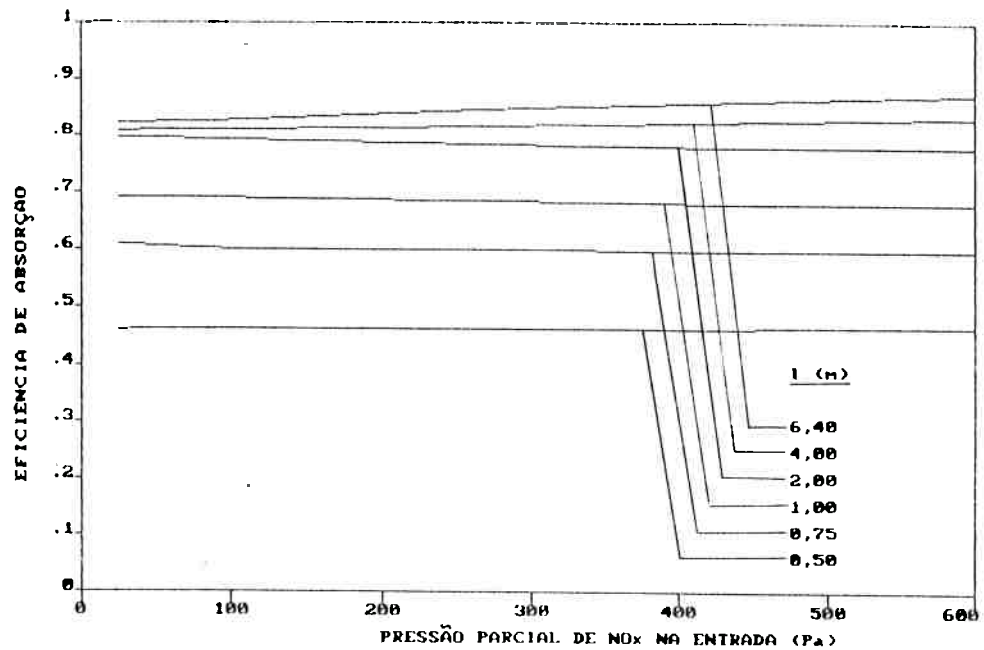


Figura 5.5 - Influência da altura do leito recheado,  $l$ , na eficiência de absorção. Condições de operação:  $G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $T = 303 \text{ K}$ ;  $G_0 = 0,6$ ;  $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $\text{CH}_2\text{O}_2 = 1400 \text{ gmol}/\text{m}^3$  e  $P = 101,3 \text{ kPa}$ .

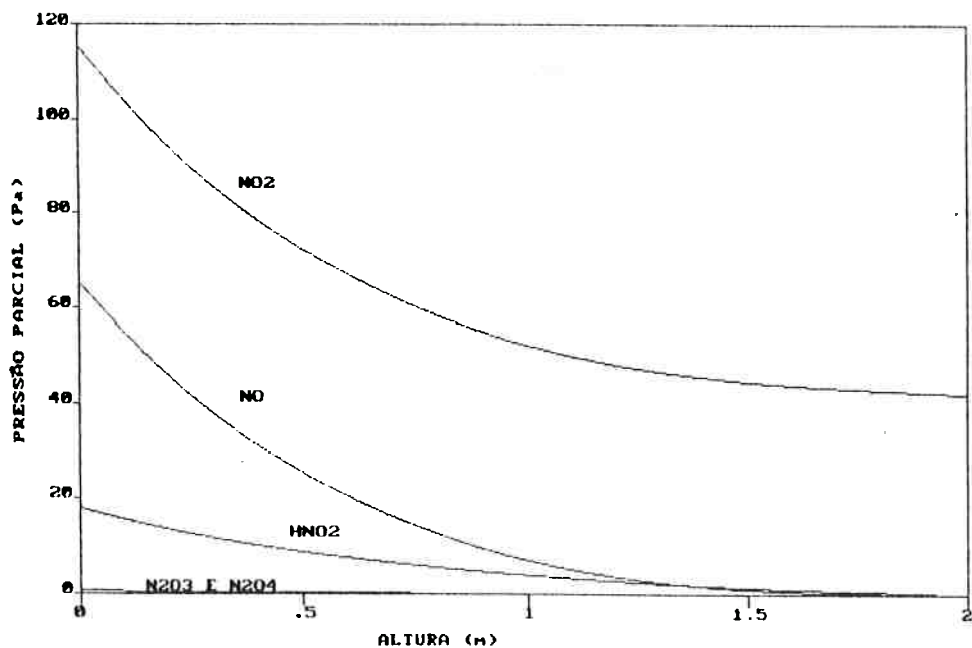


Figura 5.6 - Perfis de concentrações ao longo do leito recheado, para  $P_{\text{NO}_x} = 200 \text{ Pa}$ . Condições de operação:  $G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $T = 303 \text{ K}$ ;  $G_0 = 0,6$ ;  $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $\text{CH}_2\text{O}_2 = 1400 \text{ gmol}/\text{m}^3$  e  $P = 101,3 \text{ kPa}$ .

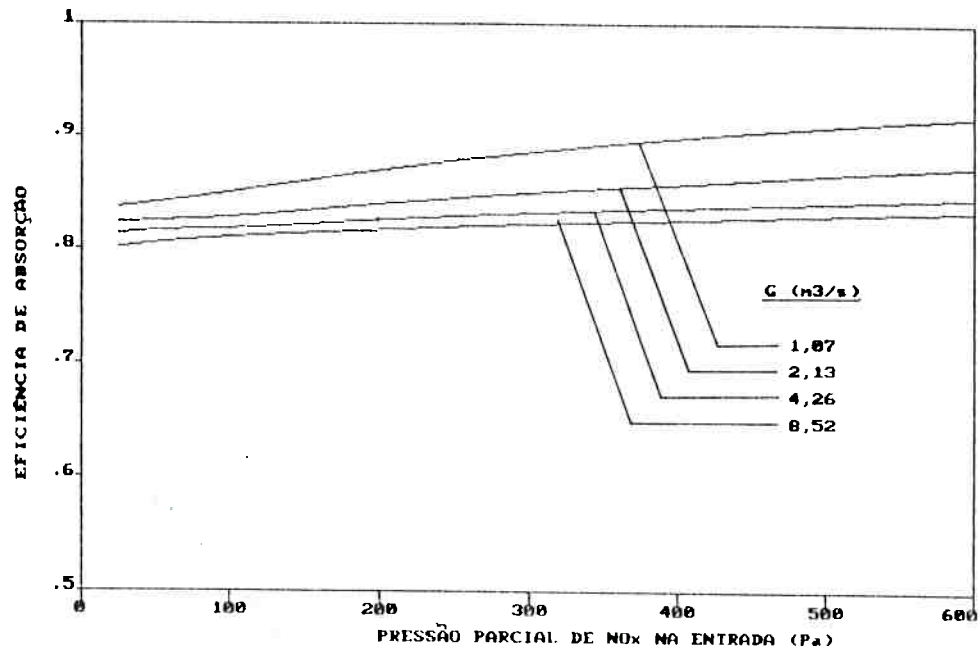


Figura 5.7 - Influência da vazão de gás,  $G$ , na eficiência de absorção. Condições de operação:  $G_0 = 0,6$ ;  $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $T = 303 \text{ K}$ ;  $P = 101,3 \text{ kPa}$ ;  $l = 6,4 \text{ m}$  e  $CH_{2O_2} = 1400 \text{ gmol}/\text{m}^3$ .

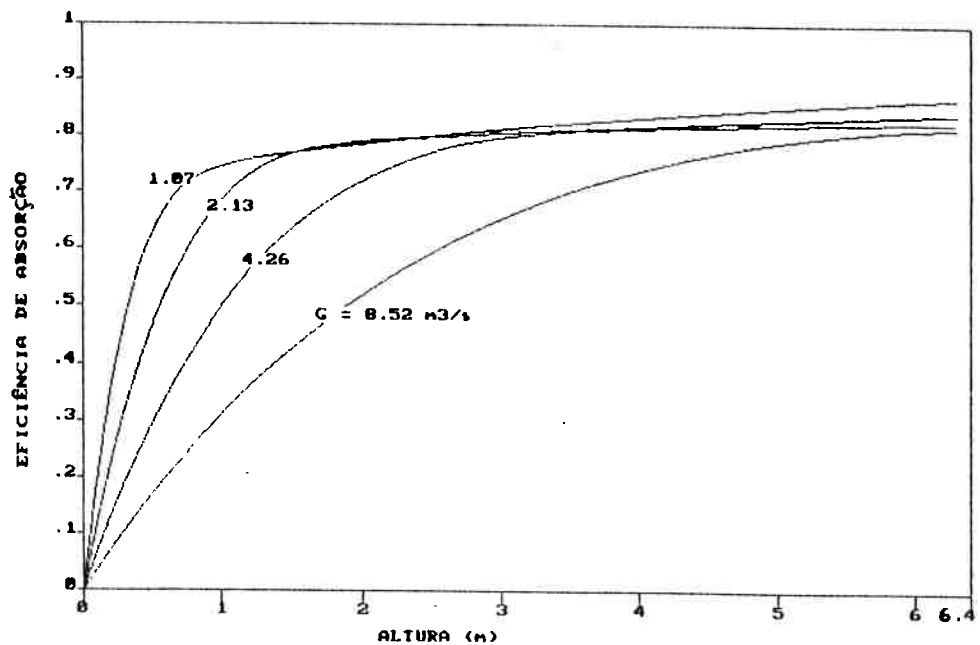


Figura 5.8 - Influência da vazão de gás,  $G$ , na eficiência de absorção ao longo do leito recheado, para  $P_{NOx} = 200 \text{ Pa}$ . Condições de operação:  $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $T = 303 \text{ K}$ ;  $P = 101,3 \text{ kPa}$ ;  $CH_{2O_2} = 1400 \text{ gmol}/\text{m}^3$  e  $G_0 = 0,6$ .

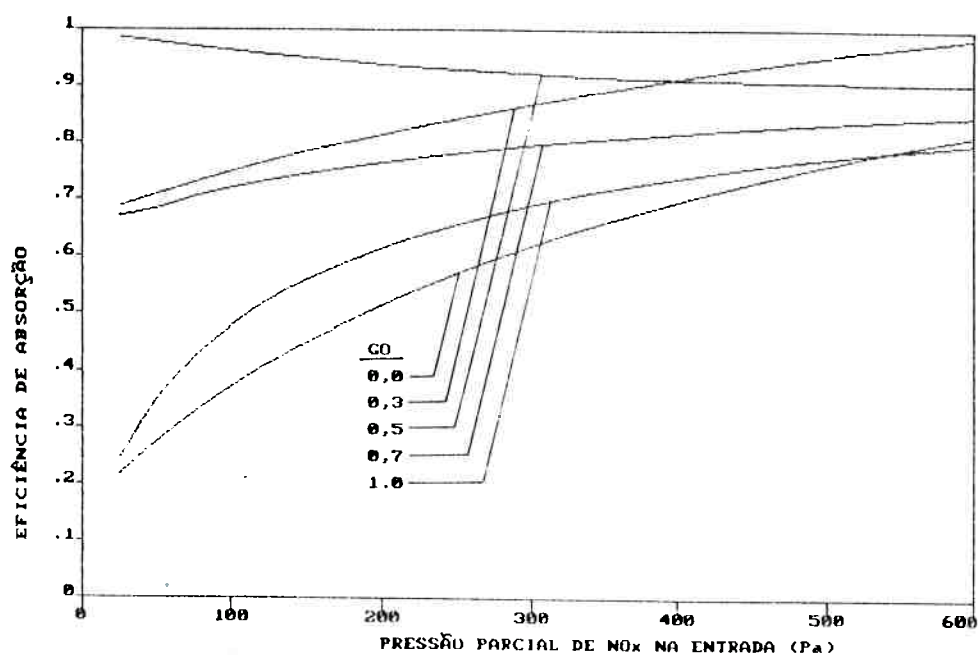


Figura 5.9 - Influência do grau de oxidação do NO<sub>x</sub> na entrada da coluna, GO, na eficiência de absorção. Condições de operação:  $l = 6,4$  m;  $T = 303$  K;  $G = 2,13$  m<sup>3</sup>/s;  $P = 101,3$  kPa;  $L = 0,055$  m<sup>3</sup>/s e  $CH_2O_2 = 1400$  gmol/m<sup>3</sup>.

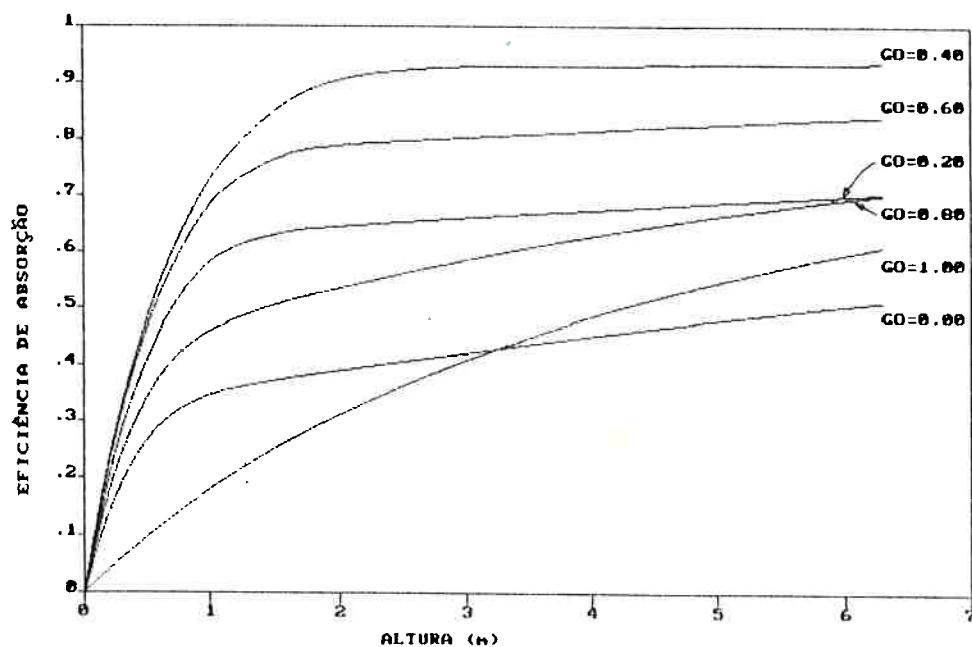


Figura 5.10 - Influência do grau de oxidação do NO<sub>x</sub> na entrada da coluna, GO, na eficiência de absorção ao longo do leito recheado, para  $P_{NO_x} = 200$  Pa. Condições de operação:  $G = 2,13$  m<sup>3</sup>/s;  $L = 0,055$  m<sup>3</sup>/s;  $T = 303$  K;  $P = 101,3$  kPa e  $CH_2O_2 = 1400$  gmol/m<sup>3</sup>.

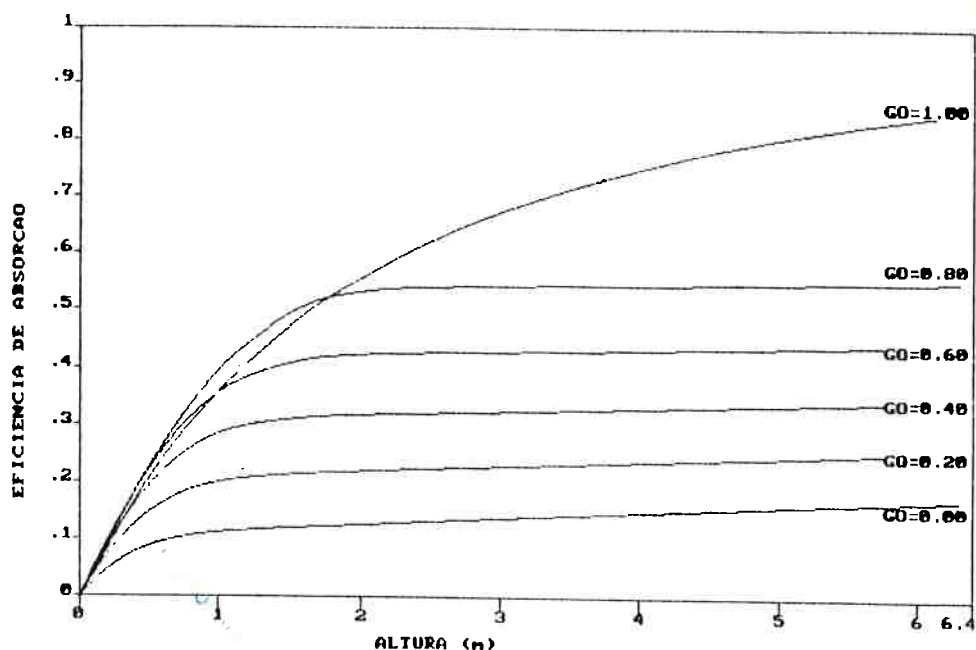


Figura 5.11 - Influência do grau de oxidação do  $\text{NO}_x$  na entrada da coluna, GO, na eficiência de absorção ao longo do leito recheado, para  $P_{\text{NO}_x} = 200$  Pa. Condições de operação:  $G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $T = 303 \text{ K}$ ;  $P = 101,3 \text{ kPa}$  e  $\text{CH}_2\text{O}_2 = 0 \text{ gmol}/\text{m}^3$ .

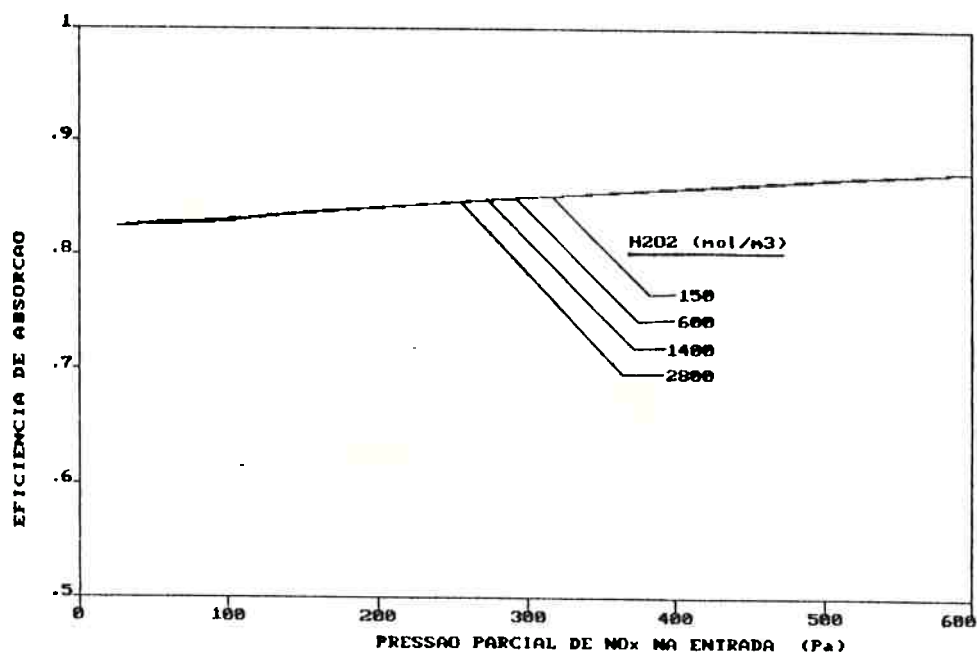


Figura 5.12 - Influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}_2$ , na eficiência de absorção. Condições de operação:  $G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $T = 303 \text{ K}$ ;  $P = 101,3 \text{ kPa}$ ;  $l = 6,4 \text{ m}$  e  $\text{GO} = 0,6$ .



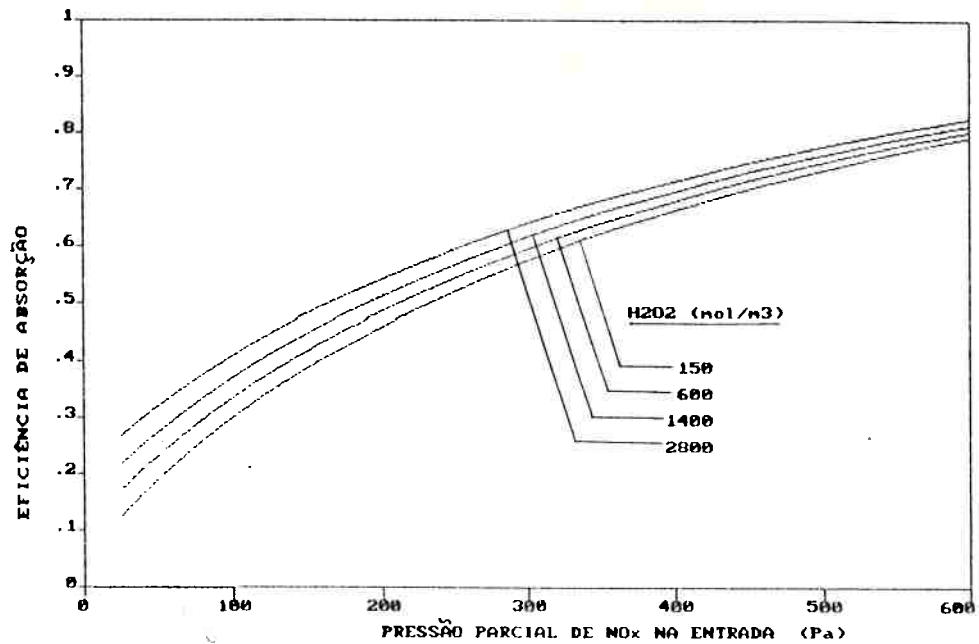


Figura 5.13 - Influência da concentração de  $H_2O_2$ ,  $CH_2O_2$ , na eficiência de absorção. Condições de operação :  $G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $T = 303 \text{ K}$ ;  $P = 101,3 \text{ kPa}$ ;  $l = 6,4 \text{ m}$  e  $GO = 0$ .

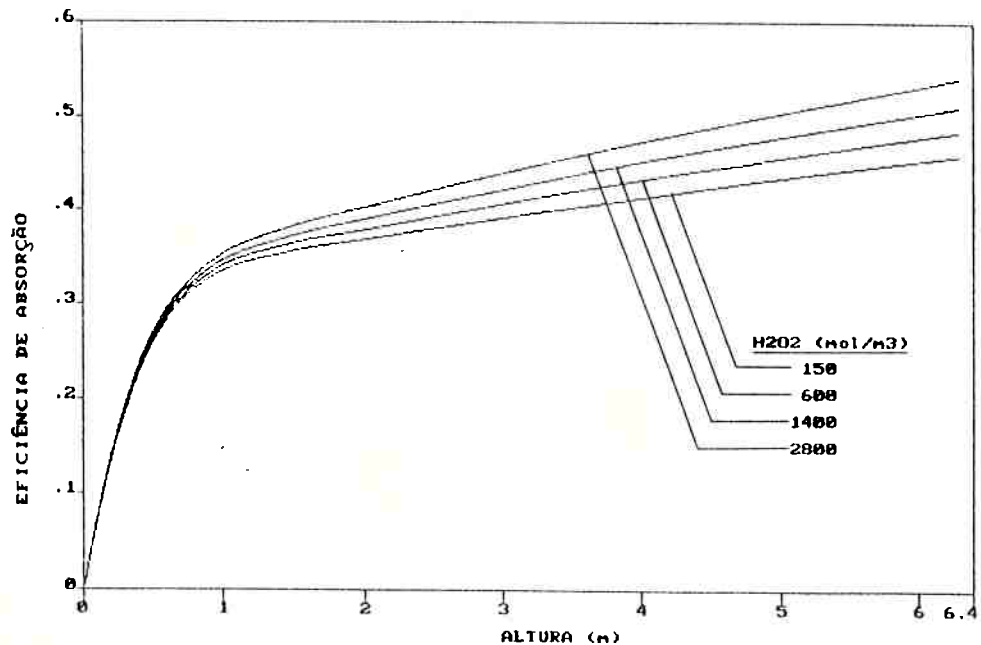


Figura 5.14 - Influência da concentração de  $H_2O_2$ ,  $CH_2O_2$ , na eficiência de absorção ao longo do leito recheado, para  $P_{NO_x} = 200 \text{ Pa}$ . Condições de operação :  $G = 2,13 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $L = 0,055 \text{ m}^3/\text{s}$ ;  $T = 303 \text{ K}$ ;  $P = 101,3 \text{ kPa}$  e  $GO = 0$ .

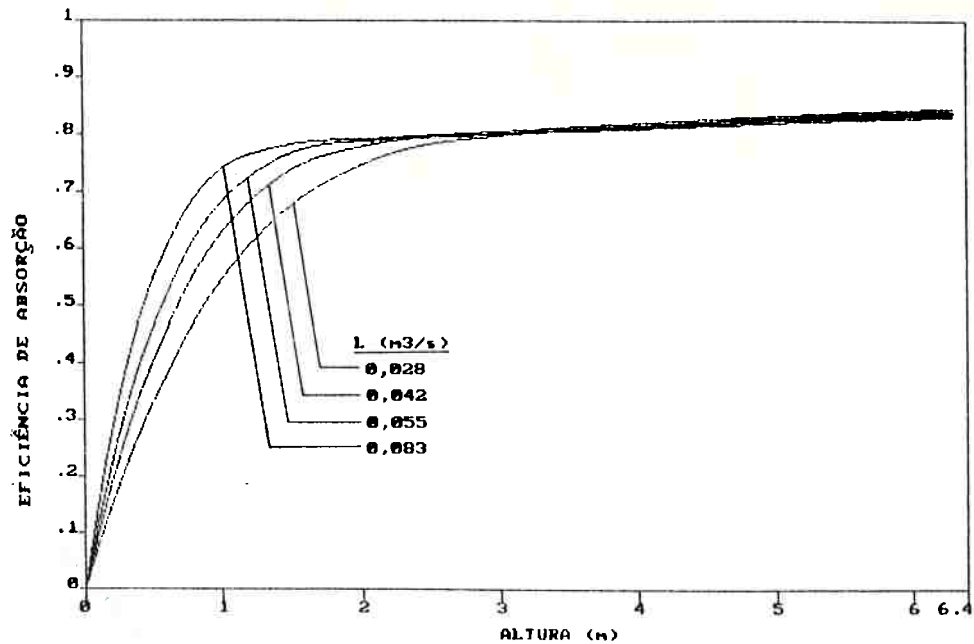


Figura 5.15 - Influência da vazão de líquido,  $L$ , na eficiência de absorção ao longo do leito recheado, para  $P_{NO_x} = 200$  Pa. Condições de operação:  $G = 2,13$  m<sup>3</sup>/s ;  $T = 303$  K;  $GO = 0$ ;  $P = 101,3$  kPa e  $CH_{2O_2} = 1400$  gmol/m<sup>3</sup>.

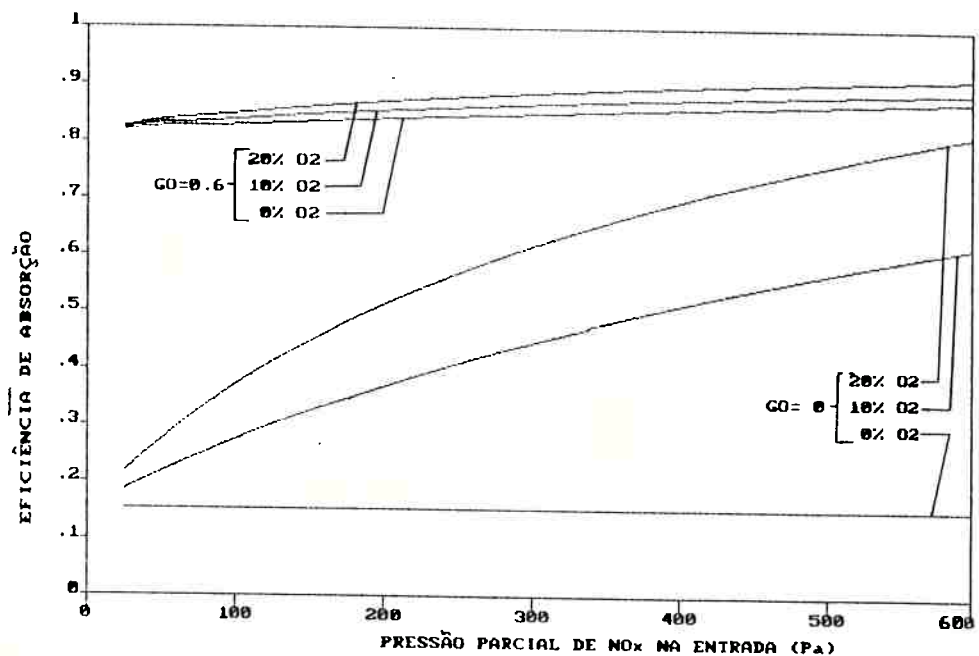


Figura 5.16 - Influência da concentração de O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, na eficiência de absorção. Condições de operação :  $G = 2,13$  m<sup>3</sup>/s;  $L = 0,055$  m<sup>3</sup>/s ;  $T = 303$  K;  $P = 101,3$  kPa;  $l = 6,4$  m e  $GO = 0$  e  $0,6$ .

### 5.6 Simulação da absorção sem recirculação da fase líquida e isenta de peróxido de hidrogênio - Comparação com dados da literatura.

Não foram realizados experimentos sem recirculação da fase líquida. Assim, buscou-se na literatura dados experimentais, que permitissem verificar o comportamento do modelo matemático de simulação, para este tipo de operação.

Inicialmente, serão analisados os resultados experimentais obtidos por Selby; Counce (1988), que empregaram uma coluna recheada de 0,1 m de diâmetro, com um leito de 0,8 m de altura, de recheio plástico estruturado. Os autores trabalharam com baixas concentrações de  $\text{NO}_x$ , e com um grau de oxidação praticamente igual a 1. As condições experimentais dos ensaios simulados são descritas a seguir:

T (K)	295
G ( $\text{m}^3/\text{s}$ )	1,24 a $3,83 \times 10^{-3}$ (295 K e 1 atm)
L ( $\text{m}^3/\text{s}$ )	$2,82 \times 10^{-5}$
$(P_{\text{NO}_x})_E$ (Pa)	12,7 a 253,3 Pa
a ( $\text{m}^{-1}$ )	540
G0	1

Na figura 5.17 são apresentados os resultados experimentais das eficiências de absorção e as curvas obtidas através do modelo teórico, objeto desta dissertação.

Em geral, a previsão do modelo está de acordo com os resultados experimentais, apresentando um erro máximo de 20,5 % e um erro médio de 10,7 %. Para a menor vazão de gás,

observa-se uma diferença sistemática entre os resultados experimentais e os previstos. Inicialmente, suspeitou-se do cálculo do coeficiente de transferência de massa da fase gás,  $k_g$ , por tratar-se de um recheio pouco estudado [Caldas; Lacerda (1988)]. Tal hipótese foi descartada, pois para que acontecesse um erro máximo de 3,3% dos pontos experimentais em relação à curva do modelo a resistência na fase gás deveria ser cerca de 50 vezes superior à calculada, o que é improvável.

Alguns dos resultados experimentais obtidos por Counce (1980), também foram simulados. O autor realizou experimentos empregando altas concentrações de  $\text{NO}_x$ , cuja absorção era realizada em colunas, de diâmetros 0,076 e 0,102 m recheadas com selas Intalox de 6 e 13 mm. As condições experimentais ensaiadas foram:

ENSAIO	A	B	C	D
Diâmetro da coluna (m)	0,102	0,102	0,076	0,076
T (K)	298	298	298	298
G ( $10^{-3}$ m <sup>3</sup> /s)	1,5	3,2	3,3	3,3
L ( $10^{-5}$ m <sup>3</sup> /s)	3,5	3,5	5,2	5,2
P ( $10^5$ Pa)	1,11	1,11	1,11	1,11
( $P_{\text{NO}_x}$ ) <sub>E</sub> (Pa)	5570	5570	13380	12480
GO	1,0	1,0	0,5	0,5
l (m)	0,3-0,21	0,3-0,21	0,406	0,406

Na figura 5.18 são apresentados os resultados experimentais relacionando as eficiências com as alturas da coluna e as curvas obtidas pela simulação, para as condições

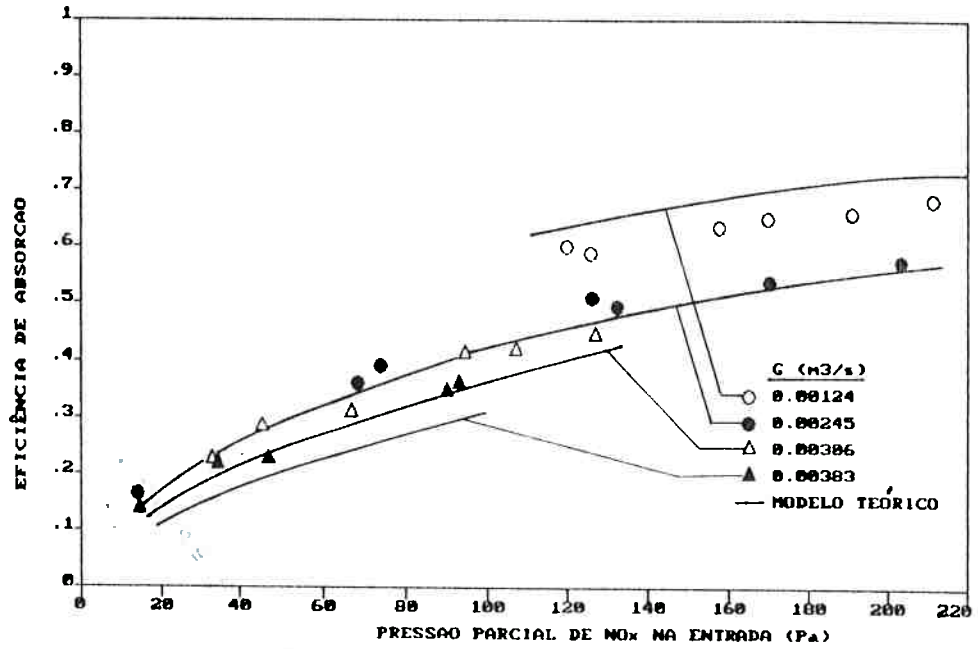


Figura 5.17 - Comparação da simulação com os resultados experimentais de Selby; Counce (1988)

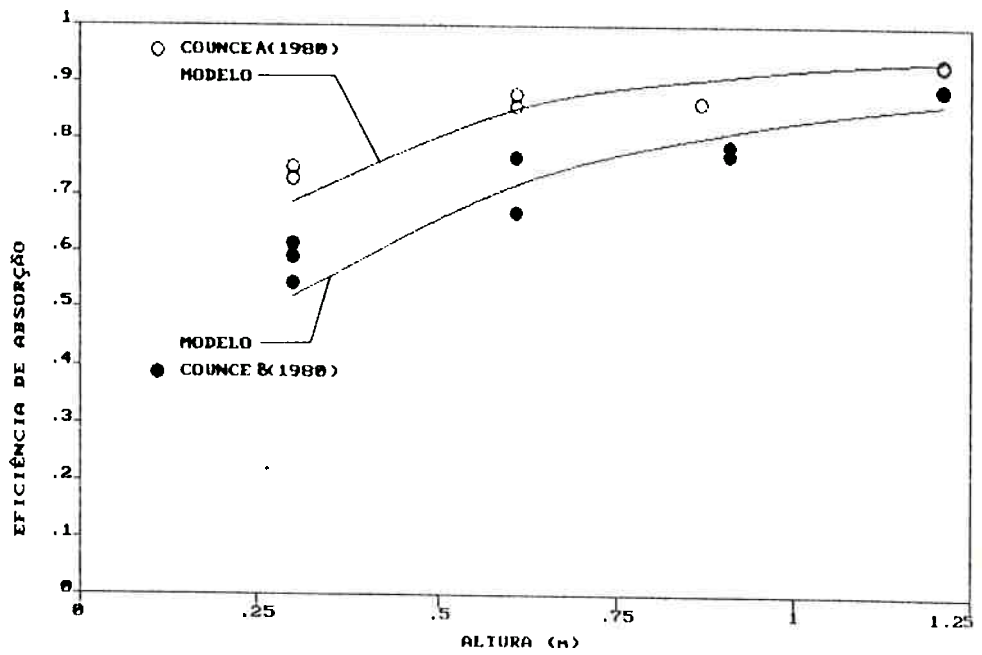


Figura 5.18 - Comparação da simulação com os resultados experimentais de Counce (1980).

A e B. Observa-se um desvio máximo de 15,6 % e um desvio médio de 5,5 % entre os resultados previstos e os experimentais, mostrando a boa adaptabilidade do modelo aos resultados experimentais.

Nas condições C e D, os resultados da simulação para a altura ensaiada ( $l = 0,406$  m) conduziram a resultados de eficiências iguais a 0,930 e 0,927, sendo que os valores experimentais respectivos eram 0,86 e 0,83; neste caso as eficiências previstas pelo modelo foram, respectivamente, 8,1 % e 11,7 % maiores do que as constatadas experimentalmente.

Nos ensaios C e D, as concentrações de  $\text{NO}_x$  são bastante altas, assim como as velocidades de absorção, o que ocasiona um aumento da concentração de  $\text{HNO}_2$  e  $\text{HNO}_3$  no líquido que escoia pela coluna. Para a condição D, a determinação analítica de  $\text{HNO}_2$ , na fase líquida, indicou a concentração de  $17,5 \text{ gmol/m}^3$ , que corresponde, no caso do equilíbrio líquido-gás, a uma pressão parcial de 54 Pa. Na elaboração do modelo assumiu-se nula a concentração de  $\text{HNO}_2$ , o que pode ter conduzido aos desvios entre os valores calculados pelo modelo e os experimentais.

#### **5.7 Comparação entre as absorções de $\text{NO}_x$ em soluções de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio.**

A partir de medidas de velocidades de absorção de  $\text{NO}_x$  em solução aquosa de NaOH, a 24% (em massa), realizadas em um pequeno reator de contato líquido-gás, Newman (1988)

desenvolveu um modelo para absorção de  $\text{NO}_x$  em colunas recheadas.

No exemplo apresentado pelo autor considerou-se uma coluna, operando a 1 atm e com velocidade do gás de 0,4  $\text{kg/m}^2\text{s}$ . Admitiu-se  $a = 120 \text{ m}^{-1}$  e  $ev = 0,8$ . O valor de  $k_a$  foi arbitrado em  $3 \times 10^{-6} \text{ gmol/m}^2 \text{ s Pa}$ , típico de colunas recheadas com operação em contracorrente. Dois casos foram simulados: um no qual  $P_{\text{NO}_2^*} = 1000 \text{ Pa}$  e  $P_{\text{NO}^*} = 3000 \text{ Pa}$ , e outro no qual  $P_{\text{NO}_2^*} = 1000 \text{ Pa}$  e  $P_{\text{NO}^*} = 1500 \text{ Pa}$ .

A figura 5.19 contém os resultados da simulação realizada por Newman (1988) e, também, da simulação da absorção em  $\text{H}_2\text{O}_2$  realizada nesta dissertação.

Na absorção em  $\text{H}_2\text{O}_2$  as velocidades iniciais de absorção são extremamente altas e diminuem drasticamente ao longo da coluna. A diferença entre os dois modelos está associada à velocidade de formação do  $\text{HNO}_2$ , na fase gás, cuja cinética é considerada por Newman (1988), enquanto que no modelo da absorção em  $\text{H}_2\text{O}_2$  assume-se a condição de equilíbrio.

Nas condições estudadas, as concentrações residuais de  $\text{NO}_x$  são praticamente as mesmas, em ambos os modelos.

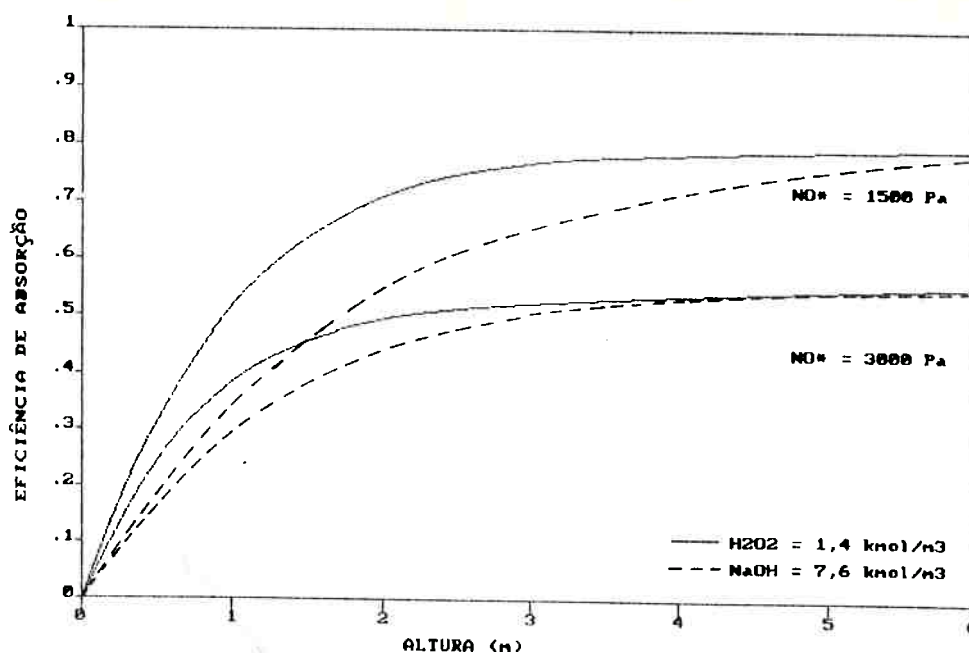


Figura 5.19 - Comparação entre as absorções de  $\text{NO}_x$  em soluções de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio. Eficiências de absorção simuladas por Newman (1988) e pela presente dissertação.

### 5.8 Custos decorrentes das modificações e da operação da segunda coluna de absorção de $\text{NO}_x$ da CNQB.

A tabela 5.20 apresenta a discriminação dos investimentos efetuados para a realização das modificações na segunda coluna de absorção de  $\text{NO}_x$  da CNQB, com o objetivo de adaptá-la para a absorção com solução de peróxido de hidrogênio.

Verifica-se pela tabela 5.20 um investimento total para as modificações não muito elevado se comparado a outras tecnologias de abatimento de  $\text{NO}_x$ . Por outro lado, o custo operacional, fortemente associado ao consumo de peróxido de hidrogênio, que monta a cerca de US\$ 120.000 por mês, poderia conduzir à inviabilidade do projeto. Todavia, a



implantação deste sistema de absorção, atualmente em operação, se fez, também, levando-se em consideração:

- pequenas alterações no arranjo físico da instalação.
- simplicidade da operação em relação à processos de redução catalítica.
- não geração de novos efluentes (como, por exemplo, nitrito e nitrato de sódio gerados no processo de absorção em soluções de hidróxido de sódio).

**Tabela 5.20 - Discriminação dos investimentos realizados para modificação da 2ª coluna de absorção da CNQB**

ITEM	CUSTO (US\$)
Internos da coluna e recheio	180.000
Bombas, tubulações e acessórios	80.000
Mão de obra e obras civis	100.000
Total	360.000

## CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

As observações realizadas neste trabalho, nas condições experimentais ensaiadas e por aplicação dos modelos teóricos desenvolvidos, nos permitem concluir e sugerir:

- 1 - Os resultados experimentais de eficiência de absorção de  $\text{NO}_x$ , principalmente os referentes à absorção em soluções de  $\text{HNO}_3$  isentas de peróxido de hidrogênio, mostraram uma certa dispersão que provavelmente é devida ao processo descontínuo de produção de nitrocelulose.
- 2 - As eficiências de absorção, para as mesmas condições, são sempre maiores quando se empregam soluções absorvedoras contendo peróxido de hidrogênio, sendo que a eficiência média de absorção quando se empregam estas últimas soluções atingiu valores de até 0,87.
- 3 - A comparação dos valores das eficiências de absorção dos ensaios 1P (fig. 5.1;  $G = 0,29 \text{ m}^3/\text{s}$ ) e 3P (fig. 5.2;  $G = 0,15 \text{ m}^3/\text{s}$ ), ambos realizados com soluções absorvedoras contendo peróxido de hidrogênio e em escala piloto, nos mostra que a variação da vazão do gás entre os ensaios 1P e 3P não conduz a diferenças significativas nas eficiências de absorção.
- 4 - Para todos os ensaios realizados verifica-se uma suave dependência das eficiências de absorção com as

concentrações de  $\text{NO}_x$  alimentado à coluna, de tal forma que a diminuição das concentrações de  $\text{NO}_x$  implica na diminuição das eficiências de absorção.

- 5 - Nos ensaios com soluções absorvedoras contendo peróxido de hidrogênio as curvas de eficiência de absorção em função das concentrações de  $\text{NO}_x$ , previstas pelo modelo teórico, ajustaram-se razoavelmente aos resultados experimentais apresentando faixas de variação de erro em relação aos valores experimentais que foram as seguintes:

- para a coluna piloto: 0,1 a 17,5 %, com um erro médio de 4,4 %.
- para a coluna industrial: 1,5 a 22,8 %, com um erro médio de 6,5 %.

- 6 - Nos ensaios realizados com soluções absorvedoras isentas de peróxido de hidrogênio as curvas de eficiências de absorção em função das concentrações de  $\text{NO}_x$  previstas pelo modelo teórico geraram, sistematicamente, valores de eficiência inferiores às obtidas experimentalmente, com exceção do ensaio 6P, onde a boa adaptabilidade do modelo pode ser devida às baixas concentrações de  $\text{NO}_x$  na entrada da coluna e baixas velocidades do gás. As faixas de variação do erro em relação aos resultados experimentais, para este caso, foram:

- para a coluna piloto: 0,4 a 41,0 %, com um erro médio de 27,8 %.

- para a coluna industrial: 8,7 a 35,8 %, com um erro médio de 20,8 %.

7 - O estudo paramétrico realizado , utilizando-se o modelo teórico desenvolvido para a absorção de  $\text{NO}_x$  em soluções diluídas de peróxido de hidrogênio, conduziu às seguintes constatações:

7.1 - A velocidade de absorção de  $\text{NO}_x$  diminui acentuadamente à medida que a altura do leito aumenta de 0,5 a 6,4 m (figuras 5.5 e 5.6)

7.2 - Para a altura de leito de 6,4 m a variação da vazão da corrente de gás de 1,07 a 8,52  $\text{m}^3/\text{s}$  não afeta significativamente as eficiências de absorção (fig. 5.7). Esta eficiência é mais sensível à variação da vazão de gás para menores alturas de leito (fig. 5.8).

7.3 - O parâmetro que apresenta maior influência sobre a eficiência de absorção é o grau de oxidação, devido à dependência das concentrações dos diferentes óxidos de nitrogênio com o estado de oxidação (figs. 5.9 e 5.10)

7.4 - Os resultados do estudo paramétrico, para as condições de operação da coluna industrial, mostraram que as eficiências de absorção praticamente não são influenciadas pela concentração de peróxido de hidrogênio na fase líquida, que foi variada de 150 a 2800  $\text{gmol}/\text{m}^3$  (fig. 5.12).

- 7.5 - A variação da vazão de líquido de 0,028 a 0,083 m<sup>3</sup>/s não afetou significativamente a eficiência de absorção para leitos com altura superior a 3,0 m. Influência maior aconteceu para leitos menores que 3,0 m (fig. 5.15).
- 7.6 - Para a coluna industrial e grau de oxidação igual a 0,6 observou-se uma pequena influência da concentração de oxigênio na corrente de gás sobre a eficiência de absorção. Influência maior acontece para grau de oxidação igual a 0,0 (fig. 5.16).
- 8 - A simulação da operação de absorção em solução diluída de HNO<sub>3</sub>, isenta de peróxido de hidrogênio, mostra que as eficiências de absorção para uma dada altura do leito, aumentam com o aumento do grau de oxidação (fig. 5.11), como previsto na literatura (cap. 2).
- 9 - A simulação da absorção sem recirculação da fase líquida e isenta de peróxido de hidrogênio mostrou que, quando comparado aos resultados experimentais:
- 9.1 - obtidos por Selby; Counce (1988), o modelo teórico representando as eficiências de absorção em função das concentrações de NO<sub>x</sub> para diferentes vazões de gás se adaptou bem, sendo que o erro máximo dos valores das eficiências previstas em relação aos valores experimentais foi de 20,5 % e o erro médio 10,7 % (fig. 5.17).

- 9.2 - obtidos por Counce (1980), o modelo teórico representando as eficiências de absorção em função da altura do leito para diferentes vazões de gás (A e B) gerou valores de eficiências de absorção que diferiram no máximo de 15,6 % dos valores experimentais, sendo que o desvio médio foi de 5,5% (fig. 5.18).
- 9.3 - obtidos por Counce (1980) o modelo teórico, que conduziu ao cálculo das eficiências para a altura ensaiada (C e D), gerou valores das eficiências iguais a 0,930 e 0,927 sendo que os valores experimentais respectivos eram 0,86 e 0,83; neste caso as eficiências previstas pelo modelo foram respectivamente 8,1% e 11,7 % maiores do que as constatadas experimentalmente.
- 10 - A comparação dos resultados de absorção em solução contendo peróxido de hidrogênio, e obtidos através do modelo teórico desta dissertação, com os resultados de absorção em soluções contendo hidróxido de sódio e obtidos através do modelo desenvolvido por Newman (1988) nos mostra que as velocidades iniciais de absorção são maiores quando se utiliza peróxido de hidrogênio, porém, diminuem drasticamente ao longo da coluna, sendo que as concentrações residuais de  $\text{NO}_x$  são praticamente as mesmas, em ambos os modelos (fig. 5.19).

- 11 - As modificações realizadas na coluna industrial de absorção, com o objetivo de adaptá-la para a absorção em solução contendo peróxido de hidrogênio, implicou em investimentos de US\$ 360.000, sendo o custo operacional, associado ao consumo de peróxido de hidrogênio, de aproximadamente US\$ 120.000 por mês.
- 12 - Sugerem-se para o prosseguimento do estudo iniciado nesta dissertação os seguintes trabalhos:
  - 12.1 - construção de um pequeno reator de contato líquido-gás, com o objetivo de se obterem dados cinéticos referentes às velocidades de absorção de  $\text{NO}_x$  em soluções aquosas de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio.
  - 12.2 - estudo experimental e modelagem da absorção de  $\text{NO}_x$  em coluna piloto, empregando-se recheio estruturado, o qual, provavelmente, propiciaria uma eficiente absorção, em função da alta área de contato e da operação satisfatória a baixas vazões.

## APÊNDICE A

## LISTAGEM DO PROGRAMA DE COMPUTADOR "ABSORÇÃO".

A seguir são apresentadas listagens do programa "ABSORÇÃO", das subrotinas "FLUXOS1" e "FLUXOS2" e um exemplo de saída dos resultados, referentes à simulação da coluna industrial.



```

C      ***** PROGRAMA ABSORCAO *****
C
dimension rg(5),r1(5)
external fluxos
real kgno,kgno2,kgn3,kgn4,kghn, kp1, kp2, kp3
real kno,l
common kgno,kgno2,kgn3,kgn4,kghn,kp1,kp2,kp3,ph2o
common hdk1,hdk2,hdk3,hdk4,hdkh,rg,r1
integer cont
open(unit=11,file='coluna.dat',status='old')
open(unit=6,file='prn')
write (*,*) 'Entre com o valor do incremento dz'
read (*,*) dz
write (*,*) 'Entre com o valor da concentracao do H2O2 mol/m3'
read (*,*) cho
write (*,*) 'Entre com o valor de epsilon (precisao da raiz).'
read (*,*) eps
C      ***** DADOS DE ENTRADA *****
read (11,*) s,l,vm,p,t
read (11,*) g,fr,ev,ait,goi
read (11,*) kgno,kgno2,kgn3,kgn4,kghn
read (11,*) hdk1,hdk2,hdk3,hdk4,hdkh
write (6,*)
write (6,*)          ***** PROGRAMA - ABSORCAO *****
*****
write (6,*)
write (6,*)          DADOS DE ENTRADA
write (6,610) g,fr,ev,ait
write (6,660) s,l,vm
write (6,640) cho,p,t,goi
write (6,*)
write (6,*)          NO          NO2          N2O3          N2O4
*   HNO2
write (6,620) kgno,kgno2,kgn3,kgn4,kghn
write (6,630) hdk1,hdk2,hdk3,hdk4,hdkh
write (6,650) dz,eps
hdk1=hdk1*cho**.5
r=8.314
kno=1.8e-11*exp(1501/T)
C      ***** CALCULO DOS KPs *****
kp1=6.98e-15*exp(6866/T)
kp2=6.53e-13*exp(4740/T)
kp3=1.825e-12*exp(4723/T)
ph2o=4.48*(T-273.15)**2-36.17*(T-273.15)+1089.2
yh2o=ph2o/P
pnox=0
C      goi=0
C      do 510 i=1,6
C      pnoxi=0.
C      write(6,530) goi
write(6,*)
write(6,*)          **** RESULTADOS ****

```

```

write(6,*)
write(6,*) PNOxe(Pa) PNOxs(Pa) EFIC. GOe'
go=goi
do 520 j=1,24
pnoxi=pnoxi+25.
pnox=pnoxi
xxno=1/(1+g/(kno*vm*0.2*P*(1-goi)*pnoxi))
gof=goi*(1-xxno)+xxno
go=gof
C ***** CALCULO DA COMPOSICAO DOS GASES *****
550 pe=(2*go-1)*pnox
ynox=Pnox/P
x=ynox*go
e=pe/P
cont=0
200 x1=x
cont=cont+1
c write (*,*) 'cont'
fx=(2-2*e**kp2*P)*x+(4*kp1*P+2*kp2*P)*x**2+4*kp1*kp2*P**2*x**3
rad=(x**2+x**3*(2*kp1*P)-e*x)*(P*kp3*yh2o)
delta=8*kp1*e**p+1
if(delta)273,274,274
273 delta=0
274 raiz2=(-(delta)**.5-1)/4/kp1/p
raiz1=((delta)**.5-1)/4/kp1/p
c write (*,910) rad
910 format (1X,'rad:',F10.5)
if(rad)255,255,256
256 fx=fx+rad**0.5-ynox-e
f1x=2-2*e**kp2*P+x*P*(8*kp1+4*kp2)+12*kp1*kp2*P**2*x**2
prod=0.5*(x**2+x**3*(2*kp1*P)-e*x)**(-0.5)
prod=prod*(2*x+6*kp1*P*x**2-e)*(P*kp3*yh2o)**0.5
f1x=f1x+prod
x=x-fx/f1x
c write (*,930) x
930 format (1X,'x',F10.5)
255 if(x)257,257,258
258 if(x-raiz1)259,259,261
259 x=1.00001*raiz1
go to 261
257 if(raiz1)262,262,263
262 x=0.000000001
go to 261
263 if(x-raiz2)259,259,264
264 x=0.99999*raiz2

```

```

261   dif=(x1-x)/x
      if (dif.LT.0) dif=-dif
      if (dif.GT.eps) goto 200
      Yno=x+x**2*(2*P**kp1)-e
      if(yno)265,265,266
265   yno=1e-7
266   hno2=(kp3*yno*x*yh2o*P)**0.5
c     ***** CALCULO DAS COMPOSICOES BULK NO GAS *****
      pno=yno*P
      pno2=x*P
      pn4=kp1*x**2*P**2
      pn3=kp2*yno*x*P**2
      phn=hno2*P
c     ***** CALCULO DOS FLUXOS *****
      if (zt.ge.1) goto 500
      rox=kno*0.2*P*pno*pno/r/t

      call fluxos (pno2,pno,pn3,pn4,phn,eps,100)

c     ***** BALANCOS *****
      asg=ait*s*dz*r*t/g
      pno=pno-rg(1)*asg-rox*s*dz*ev*r*t/g
      pno2=pno2-rg(2)*asg+rox*s*dz*ev*r*t/g
      pn3=pn3-rg(3)*asg
      pn4=pn4-rg(4)*asg
      phn=phn-rg(5)*asg
      pn1t=pno+pn3+0.5*phn
      pn2t=pno2+pn3+2*pn4+0.5*phn
      pnox=pn1t+pn2t
      go=pn2t/pnox
      zt=zt+dz
      goto 550
c     ***** CALCULO DA EFICIENCIA *****
500   zt=0.
      efic=(pnoxi-pnox)/pnoxi
      write (6,370) pnoxi,pnox,efic,gof
520   continue
c     goi=goi+.2
c     if (goi.ge.0.98) goi=0.99
c     510 continue
610   format(/1X,'G =',E9.3,' m3/s   L =',E9.3,' m3/s   ev =',F5.2,'
*   a =',F5.1,' m-1')
660   format(/1X,'S =',F7.3,' m2   l =',F4.1,' m   Vm =',F5.2,' m3')
620   format(/1X,' kg s   ',5E10.3)
630   format(1X,' hdk s   ',5E10.3)
640   format(/1X,'CHD =',F6.1,' gmol/m3   P =',F9.1,' Pa   T =',F6.1,
*   ' K   GO =',F6.2)
650   format(/1X,'PASSO DZ =',E10.3,' m',   'PREC =',E10.3)
370   format(1X,F10.1,F12.1,F11.3,F7.2)
530   format(/1X,'GRAU DE OXIDACAO NA ENTRADA:',F6.3)

```

```

C      ***** SUBROTINA FLUXOS1 *****
      subroutine fluxos (pno2,pno,pn3,pn4,phn,prec,imax)
      real kgno,kgno2,kgn3,kgn4,kghn,kp1,kp2,kp3
      dimension rg(5),r1(5),b(4),c(6)
      common kgno,kgno2,kgn3,kgn4,kghn,kp1,kp2,kp3,ph2o
      common hdk1,hdk2,hdk3,hdk4,hdkh,rg,r1
C      ***** calculo dos coeficientes *****
      b(1)= kgno*pno+kgn3*pn3+.5*kghn*phn
      b(2)= -kgno-hdk1
      b(3)= -kgn3*kp2-hdk3*kp2
      b(4)=(-0.5*hdkh-.5*kghn)*(kp3*ph2o)**0.5
      c(1)=kgno2*pno2+2*kgn4*pn4+kgn3*pn3+0.5*kghn*phn
      c(2)=-kgno2
      c(3)=-hdk2
      c(4)=-2*kgn4*kp1-2*hdk4*kp1
      c(5)=-kgn3*kp2-hdk3*kp2
      c(6)=(-0.5*kghn-0.5*hdkh)*(kp3*ph2o)**.5

C      write(*,102) pno2,pno,pn3,pn4,phn
C      write(*,104) b(1),b(2),b(3),b(4)
C      write(*,103) c(1),c(2),c(3)
C      write(*,103) c(4),c(5),c(6)

C      ***** resolucao das equacoes para composicoes interfaces ***
      xold=pno2
      xit=pno2
      kk=0
400    if(kk.ge.imax) goto 500
      y0=0
      yit=2000
      kk=kk+1
      f0=b(1)
      ii=0
200    if(ii.ge.imax) goto 500
      if(xit.le.0) xit=abs(xit)
      if(yit.le.0) yit=abs(yit)
      fb=b(1)+b(3)*xit*yit+b(4)*(xit*yit)**.5+b(2)*yit
      yn=yit-fb*(yit-y0)/(fb-f0)

C      write(*,240) yn

      ty=(yn-yit)/yn
      ty=abs(ty)
      yit=yn
      ii=ii+1
      if(ty.ge.prec) goto 200
      f0=c(1)
      x0=0
      xit=2000
      jj=0

```

```

300   if(jj.ge.imax) goto 500
      if(xit.le.0) xit=abs(xit)
      if(yit.le.0) yit=abs(yit)
      d1=c(1)+c(2)*xit+c(3)*xit**1.5+c(4)*xit*xit
      fc=d1+c(5)*xit*yit+c(6)*(xit*yit)**.5
      xn=xit-fc*(xit-x0)/(fc-f0)

c     write(*,240) xn

      tx=(xn-xit)/xit
      tx=abs(tx)
      xit=xn
      jj=jj+1
      if(tx.ge.prec) goto 300
      cc=(xit-xold)/xit
      cc=abs(cc)
      xold=xit
      if(cc.ge.prec) goto 400
      pn4i=kp1*xit*xit
      pn3i=kp2*xit*yit
      phni=(kp3*xit*yit*ph2o)**.5
c     ***** calculo dos fluxos *****
      rg(1)=kgn0*(pno-yit)
      rg(2)=kgn02*(pno2-xit)
      rg(3)=kgn3*(pn3-pn3i)
      rg(4)=kgn4*(pn4-pn4i)
      rg(5)=kghn*(phn-phni)
      r1(1)=hdk1*yit
      r1(2)=hdk2*(xit)**1.5
      r1(3)=hdk3*pn3i
      r1(4)=hdk4*pn4i
      r1(5)=hdkh*phni

c     write (*,102) xit,yit,pn3i,pn4i,phni
c     write (*,105) rg(1),rg(2),rg(3),rg(4),rg(5)
c     write (*,105) r1(1),r1(2),r1(3),r1(4),r1(5)
102   format (1X,5F10.4)
240   format (1X,F18.10)
104   format (1X,4F12.10)
103   format (1X,3F12.10)
105   format (1X,5F13.10)

      go to 600
500   write(*,*) ' Subrotina Fluxos nao convergiu !!!'
600   return
      end

```

```

c      ***** SUBROTINA FLUXOS2 *****
c
      subroutine fluxos (pno2,pno,pn3,pn4,phn,prec,imax)
      real kgno,kgno2,kgn3,kgn4,kghn,kp1,kp2,kp3
      dimension rg(5),r1(5),d(6),c(6)
      common kgno,kgno2,kgn3,kgn4,kghn,kp1,kp2,kp3,ph2o
      common hdk1,hdk2,hdk3,hdk4,hdkh,rg,r1
c      ***** CALCULO DOS COEFICIENTES *****
      d(1)= kgno*pno+kgn3*pn3+.5*kghn*phn
      d(2)= -kgno
      d(3)= -kgn3*kp2+hdk3*kp2/3
      d(4)=(hdkh/6-.5*kghn)*(kp3*ph2o)**0.5
      d(5)=hdk2/3
      d(6)=2*hdk4*kp1/3
      c(1)=kgno2*pno2+2*kgn4*pn4+kgn3*pn3+0.5*kghn*phn
      c(2)=-kgno2
      c(3)=-hdk2
      c(4)=-2*kgn4*kp1-2*hdk4*kp1
      c(5)=-kgn3*kp2-hdk3*kp2
      c(6)=(-0.5*kghn-0.5*hdkh)*(kp3*ph2o)**.5
c      ***** DETERMINACAO DAS COMPOSICOES INTERFACIAS *****
      xold=pno2
      xit=pno2
      kk=0
400    if(kk.ge.imax) goto 500
      y0=0
      yit=2000
      kk=kk+1
      ii=0
200    if(ii.ge.imax) goto 500
      if(xit.le.0) xit=abs(xit)
      if(yit.le.0) yit=abs(yit)
      f0=d(1)+d(5)*(xit)**1.5+d(6)*xit*xit
      fd=f0+d(3)*xit*yit+d(4)*(xit*yit)**.5+d(2)*yit
      yn=yit-fd*(yit-y0)/(fd-f0)
      ty=(yn-yit)/yn
      ty=abs(ty)
      yit=yn
      ii=ii+1
      if(ty.ge.prec) goto 200
      f0=c(1)
      x0=0
      xit=2000
      jj=0
300    if(jj.ge.imax) goto 500
      if(xit.le.0) xit=abs(xit)
      if(yit.le.0) yit=abs(yit)
      dl=c(1)+c(2)*xit+c(3)*xit**1.5+c(4)*xit*xit
      fc=dl+c(5)*xit*yit+c(6)*(xit*yit)**.5
      xn=xit-fc*(xit-x0)/(fc-f0)
      tx=(xn-xit)/xit
      tx=abs(tx)

```

```

xit=xn
jj=jj+1
if(tx.ge.prec) goto 300
cc=(xit-xold)/xit
cc=abs(cc)
xold=xit
if(cc.ge.prec) goto 400
pn4i=kp1*xit*xit
pn3i=kp2*xit*yit
phni=(kp3*xit*yit*ph2o)**.5
C ***** CALCULO DOS FLUXOS *****
rg(1)=kgn0*(pno-yit)
rg(2)=kgn02*(pno2-xit)
rg(3)=kgn3*(pn3-pn3i)
rg(4)=kgn4*(pn4-pn4i)
rg(5)=kghn*(phn-phni)
r1(2)=hdk2*(xit)**1.5
r1(3)=hdk3*pn3i
r1(4)=hdk4*pn4i
r1(5)=hdkh*phni
r1(1)=(4*r1(3)+2*r1(4)+r1(2)+2*r1(5))/3
go to 600
500 write(*,*) ' Subrotina Fluxos nao convergiu !!'
600 return
end

```

\*\*\*\*\* PROGRAMA - ABSORCAO \*\*\*\*\*

DADOS DE ENTRADA

G = .213E+01 m<sup>3</sup>/s L = .555E-01 m<sup>3</sup>/s ev = .80 a =103.0 m-1

S = 7.070 m<sup>2</sup> l = 6.4 m Vm =46.60 m<sup>3</sup>

CHO =1400.0 gmol/m<sup>3</sup> P = 85100.0 Pa T = 303.0 K GO = .60

	NO	NO2	N2O3	N2O4	HN02
kg s	.793E-05	.704E-05	.622E-05	.594E-05	.686E-05
hdk s	.804E-09	.698E-08	.173E-04	.900E-05	.199E-04

PASSO DZ = .200E-01 m PREC = .100E-02

\*\*\*\* RESULTADOS \*\*\*\*

PNOxe (Pa)	PNOxs (Pa)	EFIC.	GOe
25.0	4.4	.823	.60
50.0	8.7	.825	.61
75.0	13.1	.826	.61
100.0	17.2	.828	.61
125.0	21.0	.832	.62
150.0	24.8	.835	.62
175.0	28.5	.837	.62
200.0	32.0	.840	.63
225.0	35.4	.843	.63
250.0	38.8	.845	.63
275.0	42.0	.847	.64
300.0	45.1	.850	.64
325.0	48.2	.852	.64
350.0	51.1	.854	.65
375.0	53.9	.856	.65
400.0	56.7	.858	.65
425.0	59.4	.860	.66
450.0	61.9	.862	.66
475.0	64.4	.864	.66
500.0	66.8	.866	.66
525.0	69.2	.868	.67
550.0	71.5	.870	.67
575.0	73.7	.872	.67
600.0	75.8	.874	.67



## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ABEL, E.; SCHMIDT H. *Z. Phys. Chem.*, 143A:279, 1928. In: SHERWOOD, T.K.; PIGFORD, R.L. ; WILKE, C.R. (1975).
- ANDREW, S.P.S.; HANSON, D. The dynamics of nitrous gas absorption. *Chemical Engineering Science*, 14:105-113, 1961.
- AOKI, M.; TANAKA, H.; KOMIYAMA, H.; INOUE, H. Simultaneous absorption of NO and NO<sub>2</sub> into alkaline solutions. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 15(5):362-367, 1982.
- ASTARITA, G. *Mass transfer with chemical reaction*. Amsterdam, Elsevier Publishing Company, 1967.
- ASTARITA, G.; SAVAGE, D.W.; BISIO, A. *Gas treating with chemical solvents*. New York, John Wiley & Sons, 1983.
- BAVEJA, K.K.; RAO, D.S.; SARKAR, M.K. Kinetics of absorption of nitric oxide in hydrogen peroxide solutions. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 12(4):322-325, 1979.
- BODENSTEIN, M. *Z. Elektrochem*, 24:183, 1918. In: COUNCE, R.M. (1980).
- BODENSTEIN, M. *Z. Elektrochem*, 100:68, 1922. In: COUNCE, R.M. (1980).
- BOLME, D.W.; HORTON A. The Humphreys and Glasgow/Bolme nitric acid process. *Chemical Engineering Progress*, 75(3):95-98, 1979.
- CALDAS, J.N.; LACERDA, A.I. *Torres recheadas*. Rio de Janeiro, JR Editora Técnica Ltda., 1988.
- CARTA, G. Role of HNO<sub>2</sub> in the absorption of Nitrogen Oxides in alkaline solutions. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 23(2):260-264, 1984.
- CARTA, G.; PIGFORD, R.L. Absorption of nitric oxide in nitric acid and water. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 22(3):329-335, 1983.
- CHAMBERS, F.S.; SHERWOOD, T.K. *Ind. Eng. Chem.*, 29:1415, 1937. In: KAMEOKA, Y. ;PIGFORD,R.L. (1977).
- CHARPENTIER, J.C. *Advances in Chemical Engineering*, vol. 11, p.2-133, New York, Academic Press, 1981.
- CHILTON, T.H.; KNELL, E.W. Preprint for PACHEC '72, Session-13, p. 75, 1972. In: KAMEOKA, Y. ;PIGFORD,R.L. (1977)

- CORRIVEAU, C.E. The absorption of  $N_2O_3$  into water. Berkeley, 1971, Tese (Mestrado), Universidade da Califórnia. In: SHERWOOD, T.K.; PIGFORD, R.L. ; WILKE, C.R. (1975).
- CRAWFORD, D.B; COUNCE, R.M. The depletion of aqueous nitrous acid in packed towers. **Separation Science and Technology**, 23(12&13):1573-1591, 1988.
- COUNCE, R.M. **The scrubbing of gaseous nitrogen oxides in packed towes.** Knoxville, 1980. 215 p.. tese 9Doutorado) - University of Tennessee.
- COUNCE, R.M.; PERONA, J.J. Gaseous nitrogen oxide absorption in a sieve-plate column. **Industrial Engineering Chemistry Fundamentals**, 18(4):400-406, 1979.
- COUNCE, R.M.; PERONA, J.J. A mathematical model for nitrogen oxide absorption in a sieve-plate column. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, 19(3):426-431, 1980.
- COUNCE, R.M.; PERONA, J.J. Scrubbing of gaseous nitrogen oxides in packed towers. **AIChE Journal**, 29(1):26-32, 1983.
- COUNCE, R.M.; PERONA, J.J. Designing packed-tower wet scrubbers: Emphasis on nitrogen oxides. In: CHEREMISSINOFF, N.P. **Handbook of Heat and Mass transfer**, vol. 2, p.953-966, Houston, Gulf Publishing Company, 1986.
- DANCKWERTS, P.V. Absorption by simultaneous diffusion and chemical reaction. **Trans. Faraday Soc.**, 46:300-304, 1950.
- DANCKWERTS, P.V. **Gas-liquid reactions.** New York, McGraw-Hill, 1970.
- DORAISWAMY, L.K.; SHARMA, M.M. **Heterogeneous reactions - Analysis, examples and reactor design.** vol. 2, New York, Wiley, 1983.
- DEKKER, W.A.; SNOECH, E.; KRAMERS, H. The rate of absorption of  $NO_2$  in water. **Chemical Engineering Science**, 11:61-71, 1959.
- ENGLAND, C.; CORCORON, W.H. The rate and mechanism of the air oxidation of parts-per-million concentrations of nitric oxid in the presence of water vapor. **Industrial Engineering Chemistry Fundamentals**, 14(1):55-62, 1975.
- E.P.A. (Environmental Protection Agency). **Method 7 - Determination of nitrogen oxides emissions from stationay sources.** Federal Register, vol. 42., nº 160, 1977.
- FREITAS, B.J. Redução da emissão de  $NO_x$  em plantas de ácido nítrico. In: 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE PETROQUÍMICA, Salvador, 1980. **Anais.** Salvador, IBP, 1980.

- EMIG, G.; HOFFMANN, U.; WOHLFAHRT, K. Absorption with simultaneous complex reactions in both phases, demonstrated by the modeling and calculation of a counter-current flow column for the production of nitric acid. **Computers and Chemical Engineering**, 3:143-150, 1979.
- HOFTYZER, P.J.; KWANTEN, F.J.G. **Process for Air Pollution Control**, 2. ed., p. 164-187, Cleveland, Chemical Rubber Co., 1972.
- JANAF Thermochemical Tables, 2. ed., The Dow Company, Midland, Michigan, 1971. In: HOFTYZER, P.J.; KWANTEN, F.J.G. (1972).
- JOSHI, J.B.; MAHAJANI, V.V.; JUVEKAR, V.A. Invited review; Absorption of  $\text{NO}_x$  gases. **Chem. Eng. Commun.**, 33:1-92, 1985.
- KAMEOKA, Y.; PIGFORD, R.L. Absorption of nitrogen dioxide into water, sulfuric acid, sodium hydroxide, and alkaline sodium sulfite aqueous solution. **Industrial Engineering Chemistry Fundamentals**, 16(1):163-169, 1977.
- KARLSSON, H.T. Liquid phase oxidation of nitrous acid by hydrogen peroxide. **Acta Chemica Scandinava**, A37(3):241-246, 1983.
- KOEGLER, S.S. **Purex  $\text{NO}_x$  abatement pilot plants**, Rockwell Hanford Operations, RHO-CD-702, 1979. In: COUNCE, R.M. (1980).
- KRAMERS, H.; BLIND, M.P.P.; SNOECK, E. Absorption of nitrogen tetroxide by water jets. **Chemical Engineering Science**, 14:115-123, 1961.
- LANG, F.M.; AUNIS, G. Vitesse d'évolution de l'acid nitreux en solution aqueuse. **Bull. Soc. Chem. de France**. 18(5):398-401, 1951.
- LAPIDUS, L. **Digital computation for chemical engineers**. New York, McGraw-Hill, 1962.
- LEE, Y.N.; SCHWARTZ, S.E. Reaction kinetics of nitrogen dioxide with liquid water and low partial pressure. **The Journal of Physical Chemistry**. 85(7):840-848, 1981.
- LEFERS, J.B.; VAN DEN BERG, P.J. Absorption of  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  into diluted and concentrated nitric acid. **The Chemical Engineering Journal**, 23:211-221, 1982.
- LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 2.ed. New York, Wiley, 1974.

- LEWIS, W.K.; WHITMAN, W.G. Principles of gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 16(12):1215-1220, 1924.
- MAKHOTKIN, A.F.; SHAMSUTIDINOV, A.M. A study of the kinetics of the absorption of NO<sub>2</sub> and the effect of nitrous acid. *Khim. Khim. Tekhn.* XIX:1411, 1976. In: COUNCE, R.M.; PERONA, J.J. (1986).
- MOLL, A.J. The rate of hydrolysis of nitrogen tetroxide. Washington, 1966, Tese (Doutorado), Universidade de Washington. In: HOFTYZER, P.J.; KWANTEN, F.J.G. (1972).
- NEWMAN, B.L. Absorption of nitrogen oxides in alkaline solutions. Charlottesville, 1988. 192 p. Tese (doutorado) - Universidade de Virginia.
- NEWMAN, B.L.; CARTA, G. Mass transfer in the absorption of nitrogen oxides in alkaline solutions. *AIChE Journal*, 34(7):1190-1199, 1988.
- NIRANJAN, K.; PANGARKAR, V.G.; JOSHI, J.B. Estimate tower pressure drop. *Chem. Eng.*, June 26:67, 1983.
- NOVELLA, E.C.; ESCUDRO, G.O.; ZAMBONARO, M.A.U.; GOMES, C.L. Mass transfer in liquids. Determination of effective, specific interfacial areas for packing. *International Chemical Engineering*, 32(2):292-301, 1992.
- OHLWEILER, O.A. *Química analítica quantitativa*. 3.ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora, 1983. v.2.
- PERÓXIDOS DO BRASIL. *Comunicação pessoal*. 1987.
- PETERS, M.S.; HOLMAN, J.L. Vapor and liquid-phase reactions between nitrogen dioxide and water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 47(12):2536-2539, 1955.
- PURANIK, S.S.; VOGELPOHL, A. *Chem. Eng. Sci.*, 29:501, 1974. In: CHARPENTIER, J.C. (1981).
- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD, T.K. *The properties of gases and liquids*. 3.ed., New York, McGraw-Hill, 1977.
- SCOTT, W.W. *Standart methods of chemical analysis*. New York, D. Van Nostrand Company, 1939, vol.2.
- SELBY, G.W.; COUNCE, R.M. Aqueous scrubbing of dilute nitrogen oxide gas mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27:1917-1922, 1988.
- SHERWOOD, T.K.; PIGFORD, R.L.; WILKE, C.R. *Mass Transfer*. 1.ed. New York, McGraw-Hill, 1975.

- SUCHAK, N.J.; JETHANI, K.R.; JOSHI, J.B. Modeling and simulation of  $\text{NO}_x$  absorption in pilot-scale packed columns. *AIChE Journal*, 37(3):323-339, 1991.
- VERHOEK, F.H.; DANIELS, F. The dissociation constants of nitrogen tetroxide and of nitrogen trioxide. *Z. Phys. Chem.*, 100;68, 1931. In: HOFTYZER, P.J.; KWANTEN, F.J.G. (1972).
- WAYNE, L.G.; YOST, D.M. Kinetics of the rapid gas phase reaction between  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}$ . *The Journal of Chemical Physics*, 19(1):41-47, 1951.
- WEISWEILER, W.; EIDAM, K.; THIEMANN, M.; SCHEIBLER, E.; WIEGAND, K.W. Absorption of  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  in nitric acid. *Chem Eng. Technol.*, 13:97-101, 1990.
- WIEGAND, K.W.; SCHEIBLER, E.; THIEMANN, M. Computation of plate columns for  $\text{NO}_x$  absorption by new stage-to-stage method. *Chem Eng. Technol.*, 13:289-297, 1990.