



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

Gabriel Rezende de Oliveira Nascimento

**Aumento de Produção de Ácido Nítrico e Redução de
Emissão de Óxidos de Nitrogênio em um Sistema de
Recuperação de Gases Nitrosos**

Campinas

2020



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

Gabriel Rezende de Oliveira Nascimento

**Aumento de Produção de Ácido Nítrico e Redução de
Emissão de Óxidos de Nitrogênio em um Sistema de
Recuperação de Gases Nitrosos**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Vicente Hallak Dangelo

ESTE ARQUIVO DIGITAL CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO GABRIEL REZENDE DE OLIVEIRA NASCIMENTO E ORIENTADA PELO PROF. DR. JOSÉ VICENTE HALLAK DANGELO

Campinas

2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

N17a Nascimento, Gabriel Rezende de Oliveira, 1985-
Aumento de produção de ácido nítrico e redução de emissão de óxidos de nitrogênio em um sistema de recuperação de gases nitrosos / Gabriel Rezende de Oliveira Nascimento. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: José Vicente Hallak Dangelo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Ácido nítrico. 2. Absorção - Simulação por computador. 3. Óxidos de nitrogênio. 4. Otimização. I. Dangelo, José Vicente Hallak, 1967--. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Increasing nitric acid production and reducing nitrogen oxides emission in a nitrous gases recovery system

Palavras-chave em inglês:

Nitric acid

Absorption - Computer simulation

Nitrogen oxides

Optimization

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

José Vicente Hallak Dangelo [Orientador]

Valdir Apolinário de Freitas

Luís Fernando Mercier Franco

Data de defesa: 03-08-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-4533-1455>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/9489064417621711>

Dissertação de Mestrado defendida por Gabriel Rezende de Oliveira
Nascimento e aprovada em 03 de agosto de 2020 pela banca
examinadora constituída pelos professores doutores:

Prof. Dr. José Vicente Hallak Dangelo – Orientador
FEQ/UNICAMP
Videoconferência

Dr. Valdir Apolinário de Freitas
RHODIA – SOLVAY GROUP
Videoconferência

Prof. Dr. Luís Fernando Mercier Franco
FEQ/UNICAMP
Videoconferência

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

RESUMO

A presente dissertação apresenta o estudo e definição dos diferentes parâmetros para redução de perdas de processo e aumento de produção em uma unidade produtora de ácido nítrico.

O ácido nítrico é um insumo industrial de altíssima importância no mundo sendo largamente produzido para indústria de fertilizantes. Além disso tem aplicação na fabricação de explosivos e na cadeia de produção de poliamida. Este tem um processo de produção muito conhecido pela humanidade, tendo sua apresentação no formato que conhecemos vinda do ano de 1901. Esta forma que ficou conhecida como processo de Ostwald é utilizada, com variações, na maior parte dos processos de produção atuais.

O estudo é feito por meio da simulação da unidade hipotética de média pressão utilizando um programa de simulação de processo comercial, e toma como ponto de partida o fato de que há a possibilidade de melhorar o sistema de absorção de gases nitrosos, uma vez que as unidades de produção não produzem ácido na concentração máxima que ele pode chegar.

A simulação toma como base uma versão simplificada de uma unidade, com um reator de oxidação de amônia, uma sequência de trocadores de resfriamento e uma coluna de absorção. A partir da simulação, são variados parâmetros de produção um a um a fim de verificar individualmente seus efeitos sobre a unidade, além de buscar os melhores valores em cada um dos casos. Também é verificada a possibilidade de modificação no processo por meio da inserção de um reator de fluxo pistonado, e até de aumento de injeção de amônia.

Após esta exploração, são verificadas combinações entre os melhores resultados obtidos individualmente. Sempre verificando a produção de ácido no processo e a quantidade de gases perdidos no sistema.

Os resultados mostram que é possível melhorar o sistema de absorção e reduzir as perdas em até 69% com um aumento pequeno de produção que chega a 1,3%. Há ainda a possibilidade de produzir até 41% a mais, injetando amônia adicional no processo, com redução menor de perdas.

ABSTRACT

The following work presents the study and definition of all different parameters that have connection with reduction of process losses and increasing production capacity of nitric acid unit.

Nitric acid is a highly important industrial raw material, being largely produced for fertilizer industry. Besides that, it also has a place on the production of explosives and on the polyamide production chain. It have a very know production process, have being presented as we see nowadays on the year 1901. This form is now known as the Ostwald process, and has been utilized, with variations, on the majority of production processes.

The study was done by simulating a hypothetical medium pressure unit utilizing a commercial simulation program, and takes as its start point the fact that it is possible to improve the gas absorption system, since production units do not produce acid on its maximum possible concentration.

The Simulation uses as base a simplified version of a production unit, with an ammonia oxidation reactor, a series of cooling heat exchangers, and an absorption column. On the simulation environment, production parameters are changed individually to verify its effects over the plant, besides checking the best values on each of the scenarios. It is also checked the possibility to make some modifications by inserting a plug flow reactor, and even injecting more ammonia in the system.

After exploration, the combinations between individual test results are checked. For each case, there is always a verification of how much acid is produced and the amount of gases lost.

Results show that it is possible to improve the absorption column, reduce losses up to 69% increase a bit the production until 1,3%. There is also a possibility to produce 41% more by injecting ammonia in the process, with minor losses reduction.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Diagrama de blocos simplificado de produção de ácido nítrico.....	19
Figura 2.2: Sistema de reações no prato de absorção de uma coluna utilizada para fabricação de ácido nítrico. -Fonte: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry	23
Figura 2.3: Solubilidade (fração molar) do NO em água a diferentes temperaturas à pressão parcial de 1,013 bar.....	30
Figura 2.4: Diagrama de blocos simplificado de produção de ácido nítrico.....	32
Figura 2.5: Diferentes abordagens possíveis para a modelagem de um sistema de absorção reativa.....	34
Figura 2.6: Esquema simplificado com a série de reação para recuperação de gases nitrosos (fonte:o autor).....	41
Figura 2.7: Unidade industrial de produção de ácido nítrico com sistema de absorção para gases nitrosos. Com refrigeração individual por prato –Fonte: Thyssen Krup	47
Figura 2.8: Visão interna de prato de coluna com refrigeração individual por estágio. Fonte: Roberts Company.....	47
Figura 2.9: Curva de isocorrosão do ácido nítrico. A curva preta se refere ao ponto de ebulição do ácido nítrico enquanto as curvas azuis a dois tipos de aços inoxidáveis, SAF 2304 também conhecido como duplex e ASTM 304L – Fonte: SANDVIK (2020).....	48
Figura 3.1: Planta de ácido nítrico utilizada no estudo de caso	55
Figura 4.1: Metodologia inicial adotada para abordagem do sistema de absorção de NO _x	61
Figura 4.2: tela do simulador ProSim Plus com a simulação do estudo de caso apresentado.	62
Figura 4.3:Página de configuração da coluna de recheio no programa ProSim Plus HNO ₃ , mostrando as equações escolhidas para simulação.....	64
Figura 4.4: Página de configuração da coluna de pratos refrigerados no programa ProSim Plus HNO ₃ , mostrando as equações escolhidas para simulação.	65

Figura 5.1: Comparativo entre o ácido nítrico produzido e a emissão de NO _x no gás de cauda do sistema de absorção para diferentes vazões de ar secundário.	73
Figura 5.2: Constante da taxa de oxidação de NO para diferentes temperaturas utilizando a equação de Bodestein.....	75
Figura 5.3: Visão da simulação de processo com a inserção do reator para oxidação do NO.....	77
Figura 5.4: Volume reacional necessário para diferentes conversões de NO propostas excluindo o valor de conversão de 99%	78
Figura 5.5: Comparativo de emissão de NO _x e aumento de produção de ácido nítrico com a aumento do volume reacional anterior a entrada na coluna de absorção.....	80
Figura 5.6: Perfil de temperatura da coluna de absorção para a configuração determinada como caso base.	84
Figura 5.7: Comparativo da produção de ácido nítrico para os diferentes cenários de parâmetros alterados e de adição de amônia.....	98
Figura 5.8: Comparativo de emissão de gases nitrosos para os diferentes cenários de parâmetros alterados e de adição de amônia.....	99
Figura 5.9: Perfil de temperatura da fase líquida da coluna de absorção para os diferentes cenários avaliados.....	101
Figura 5.10: Comparativo de produção de ácido nítrico e emissões de NO _x para os diferentes cenários avaliados.	102
Figura 6.1: Comparativo entre os diversos cenários avaliados com alteração de parâmetros individuais e cenários com a modificação de conjunto de parâmetros e adição de amônia para aumento de produção.	106

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Reações consideradas na cadeia de formação de ácido nítrico. ..	24
Tabela 2.2 - Constantes para o cálculo da solubilidade (fração molar) do NO em água, na pressão parcial de 1,013 bar, válida na faixa de temperatura de 273 K a 353 K.....	29
Tabela 2.3: Dados das constantes de Henry para os compostos que formam o NO _x	31
Tabela 3.1: Dados de entrada e resultados de todas as correntes do caso base simulado.....	53
Tabela 3.2: Dados gerais dos trocadores de calor 1 e 2 apresentados na simulação da planta de ácido nítrico.	56
Tabela 3.3: Especificação utilizada como base da coluna de absorção utilizada na simulação.	58
Tabela 3.4: Especificação da coluna de absorção utilizada na simulação.	59
Tabela 4.1: Comparativo do caso base de simulação do estudo entre o pacote para ácido nítrico da empresa ProSim e o modelo de Engels.....	64
Tabela 4.2: Equações utilizadas na simulação da coluna de pratos	65
Tabela 4.3: Dados de operação de diferentes plantas de ácido nítrico para diferentes autores.....	67
Tabela 4.4 :Dados de operação de diferentes plantas de ácido nítrico para diferentes autores e comparativo com o arranjo de simulação feito para o estudo.	68
Tabela 5.1: Avaliação da simulação para diferentes	72
Tabela 5.2: Dados iniciais para avaliação do volume reacional para oxidação do NO.....	76
Tabela 5.3: Volumes reacionais calculados para diferentes conversões escolhidas do NO.....	76
Tabela 5.4: Dados de conversão de NO na simulação e no cálculo realizado para diferentes volumes reacionais e respectivos aumentos de temperatura..	78
Tabela 5.5: Equações para definição de k da reação de oxidação do NO.....	79

Tabela 5.6: Comparativo dos volumes reacionais calculados e dos volumes reacionais obtidos na simulação feita no programa ProSim HNO ₃ (caso base em destaque).	79
Tabela 5.7: Faixas de pressão de operação de unidades de produção de ácido nítrico e classificação de tipo de unidade.	81
Tabela 5.8: Avaliação da simulação para diferentes cenários de aumento de pressão da unidade.	82
Tabela 5.11: Perfil de temperatura para fase líquida, gasosa e as temperaturas de água de resfriamento na entrada e na saída das serpentinas da coluna de absorção para o caso base.	85
Tabela 5.10: Avaliação da simulação para diferentes cenários de diminuição de temperatura da água de resfriamento da coluna de absorção da unidade.	87
Tabela 5.11: Avaliação da simulação para diferentes cenários de aumento de água de absorção da coluna.	89
Tabela 5.12: Modificação na concentração do ácido nítrico final para diferentes quantidades de água de absorção.	90
Tabela 5.13: Conjunto dos dois melhores resultados de cada parâmetro que foi analisado individualmente para melhoria de produção e redução de emissões em uma unidade de produção de ácido nítrico.	91
Tabela 5.14: Perdas de catalisador e número de telas catalíticas pela pressão de operação de unidades de produção de ácido nítrico.	94
Tabela 5.15 : Cenários de avaliação baseados nos melhores valores de parâmetros analisados individualmente.	95
Tabela 5.16: Resultados dos cenários de combinação de parâmetros e comparativo com o caso base de simulação.	96
Tabela 5.17: Conjunto dos cenários avaliados em simulação relativos a mistura de parâmetros de operação e adição extra de amônia no sistema reacional da unidade.	98
Tabela 5.18: Resultados dos cenários avaliados com modificação de parâmetros e adição de amônia como o comparativo da modificação e o caso base de simulação.	99
Tabela 6.1: Conjunto dos 2 melhores resultados de cada análise de parâmetros individuais e cenários de combinação de modificações de parâmetros e adição de amônia para aumento de produção.	105

Nomenclatura

[n]	Concentração de um componente (kmol.m^{-3})
A	Constante da equação de solubilidade de um gás em líquido
<u>a</u>	Área específica de interface ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)
B	Constante da equação de solubilidade de um gás em líquido
b	Razão molar entre oxigênio e óxido nítrico
C	Constante da equação de solubilidade de um gás em líquido
C_n	Concentração de uma substância (%)
D	Constante da equação de solubilidade de um gás em líquido
D_n	Coefficiente de difusão ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
d	Diâmetro do furo do prato (mm)
E	Constante da equação de solubilidade de um gás em líquido
H	Constante de Henry (M.atm^{-1})
H_n	Constante de Henry de um componente da mistura (M.kPa^{-1})
h	Altura entre dois pratos (m)
K	Constante a ser calculada por equação específica
k_n	Constante da taxa de reação ($\text{kPa}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
k_{L,n}	Coefficiente de transferência de massa do líquido ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)
K_p	Constante da taxa de reação de oxidação do NO utilizando a equação de Bodestein ($\text{atm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
M_G	Vazão molar de gás ($\text{kmol}.\text{s}^{-1}$)
P	Pressão da mistura (kPa)
P_{gas}	Pressão parcial do gás (atm)
p	Pressão de operação (atm)
p_n	Pressão parcial de um composto (kPa)
Ra_n	Taxa de absorção ($\text{kmol}.\text{m}^{-3}.\text{s}$)
S	Solubilidade do gás em uma dada temperatura em um solvente específico (M)
s	Fração de fluxo livre (%)
T	Temperatura da mistura (K)
U_m	Volume molar de gás ($\text{m}^3.\text{kmol}^{-1}$)
V_g	Velocidade do gás ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)

V_r	Volume do reator (m ³)
x	Fração molar de um gás
α	Fator a ser calculado especificamente
β	Conversão de óxido nítrico levando em consideração o óxido nítrico liberado na absorção do NO ₂
η	Eficiência de absorção
Ω	Fração mássica de ácido nítrico
ANNA	Ammonium Nitrate and Nitric Acid Conference
BAT	Best Available Technologies
CETESB	Companhia ambiental do estado de São Paulo
ONU	Organização das Nações Unidas
H₂O	Água
NO	Óxido Nítrico
NO₂	Dióxido de nitrogênio
N₂O₃	Trióxido de dinitrogênio
N₂O₄	Tetróxido de dinitrogênio
N₂O₅	Pentóxido de dinitrogênio
N₂O	Óxido nitroso
NO_x	Óxidos de nitrogênio
O₂	Oxigênio

Sumário

1. Introdução	14
2. Sistemas de absorção de gases nitrosos.....	19
2.1 – Visão geral da produção de ácido nítrico	19
2.1.1 Gases nitrosos	25
2.2 - Processo de absorção.....	27
2.3 Sistemas de absorção reativa	33
2.3.1 A oxidação do NO	36
2.3.2 A absorção do NO ₂	38
2.3.3 Visão simplificada	40
2.4 A absorção de gases nitrosos, equipamentos e dificuldades	41
3 - Estudo de caso	52
4 - Metodologia de trabalho.....	60
4.1 Descrição e validação do modelo	62
5 - Resultados e discussão	69
5.1.1 Vazão de ar secundário	69
5.1.1.1 Volume reacional	74
5.1.2 Pressão de operação	81
5.1.3 Temperatura da água de resfriamento	83
5.1.4 Quantidade de água alimentada nas colunas	88
5.1.5 Combinação de parâmetros	90
5.1.6 Adição de amônia	97
6 - Conclusões	104
6.1 Recomendações para futuros estudos	110
7 - Referências bibliográficas	112

1. Introdução

O ácido nítrico é um dos ácidos inorgânicos mais importantes para a humanidade. Ele é citado por alquimistas antes do ano 1000 e aparece em diferentes relatos de químicos ao longo da história. Seu primeiro nome citado foi *aqua fortis*, ou “*eau forte*”, como feito por Ramon Lull no século 13 (Chisholm, 1911), significando “água forte”. O nome faz sentido, uma vez que o ácido nítrico é incolor tem uma viscosidade baixa, semelhante à da água. Além disso, ele também é parte da famosa mistura de ácidos conhecida como água régia (uma combinação de ácido nítrico e ácido clorídrico), capaz de dissolver metais preciosos como a platina e o ouro.

Este ácido teve seu grande salto industrial iniciado muitos anos mais tarde, em 1901, pelo desenvolvimento do processo Ostwald, proposto por Wilhelm Ostwald. Seu processo de síntese de ácido nítrico ainda é amplamente utilizado hoje. Um dos grandes fatores para o sucesso deste processo está ligado à produção de amônia em larga escala, que acabou barateando este insumo. Este feito foi possível após o desenvolvimento do processo Haber-Bosch, uma inovação que aconteceu à época da Primeira Guerra Mundial, possibilitando a independência da Alemanha em relação à necessidade de “Nitrato do Chile”, fonte anterior do processo de geração de ácido nítrico.

O ácido nítrico anteriormente era feito por uma reação de nitrato de sódio ácido sulfúrico, enquanto o processo de Ostwald realiza a oxidação da amônia diretamente com oxigênio ou ar em presença de um catalisador de platina ou ródio.

Embora o processo Haber-Bosch tenha sido desenvolvido visando à produção de explosivos e outras armas durante a Primeira Guerra Mundial, a disponibilidade de amônia fez com que a indústria de fertilizantes florescesse e levasse a humanidade a um novo patamar de crescimento. Isto foi possível devido à possibilidade de produzir alimento em larga escala. Neste novo contexto, a produção de ácido nítrico se tornou essencial para a população mundial, uma vez que sua produção está diretamente relacionada à produção de fertilizantes, como o nitrato de amônio e nitrato de cálcio. Em torno de 75% a 85% do ácido nítrico produzido no mundo são consumidos pela indústria de fertilizantes (Ullmann's, 2012). A produção de ácido nítrico é grande e crescente, sendo que em 2016, a produção mundial foi de cerca de 42 milhões de toneladas, segundo a Market Reports

World. No mundo, os maiores produtores são: CF Industries Holdings, Yara, EuroChem, URALCHEM e Orica. A mesma referência aponta para uma taxa de crescimento anual composta de 3,3%, fazendo com que este mercado chegue a 13800 milhões de dólares em 2024.

Em linhas gerais o processo Ostwald que vemos hoje nas unidades industriais pode ser rapidamente descrito em três grandes etapas, que podem ser observadas em referências clássicas de processo como Ulmann (Thiemann *et al.* 2012) e Kirk-Othmer:

- Reação: parte do processo em que a amônia é oxidada e há geração de óxido nítrico que será posteriormente resfriado;
- Resfriamento dos gases e oxidação do óxido nítrico: parte do processo no qual o produto da oxidação da amônia vai sendo resfriado em presença de oxigênio, à medida que é transportado para o sistema de absorção.
- Absorção: etapa na qual o gás saído do reator entra em contato com a água e há a formação do ácido nítrico.

É importante levar em consideração as perdas envolvidas no processo de produção de ácido nítrico, concentradas na etapa de absorção dos gases. Para produção deste insumo há necessariamente emissões de gases nitrosos. Embora, segundo o órgão de fiscalização ambiental europeu (EEA – *European Environment Agency*) as emissões de NO_x (termo utilizado para definir a mistura de compostos nitrogenados emitidos em produtos de combustão) por processos industriais não passem de 4% da emissão total, há uma preocupação em minimizar estas emissões nas plantas de produção de ácido nítrico. Além do motivador ambiental, há o motivador industrial, uma vez que perdas de gases NO_x representam perdas de produção de ácido nítrico.

Além das emissões de NO_x ocorrem também emissões de óxido nitroso (N₂O), o qual é gerado majoritariamente na etapa da reação de formação do óxido nítrico (NO) durante a oxidação da amônia, enquanto o NO_x restante acaba sendo parte da ineficiência do processo de absorção e parte gerado pelas reações de formação de ácido nítrico.

O óxido nitroso não pode ser recuperado pelo processo e o mesmo se torna geralmente um composto inerte à medida que caminha pela unidade industrial, tendo que ser abatido para que não seja lançado na atmosfera, causando grande impacto como um gás de efeito estufa (possui um GWP – *Global Warming Potential* de 298, sendo o do CO₂ igual a 1). As unidades de produção de ácido nítrico contam hoje com um sistema de abatimento de N₂O. Os sistemas de abatimento diferem e podem ser térmicos ou catalíticos.

O gás restante que é gerado, basicamente composto de NO_x, pode ser abatido assim como o N₂O, levado para nitrogênio diatômico e oxigênio e então eliminado ou reaproveitado por um sistema de absorção. A opção de absorção leva à formação de ácido nítrico que é reaproveitado para o processo, dado que este pode ser contabilizado como produto, reduzindo custos de produção, ao mesmo tempo que reduz a emissão global de NO_x. A efetividade do sistema de absorção acaba se tornando mais do que uma ferramenta de controle de emissões e passa a ser parte integrante do processo produtivo.

Portanto, um sistema de absorção de gases nitrosos em uma planta de ácido nítrico tem um objetivo bem definido: produzir o máximo possível de ácido nítrico por meio da absorção (recuperação) dos gases gerados no processo.

A concentração do ácido nítrico gerado também é importante, uma vez que há diferentes aplicações para este. A produção de alguns nitratos pode ser feita com ácido em concentrações médias variando de 50% a 65% em massa, entretanto há outros produtos que necessitam de ácido nítrico puro. Para isso é necessário concentrar o ácido em um sistema de destilação. A produção de ácido nítrico mais concentrado pode ser uma via econômica para o dimensionamento de novas unidades de concentração ou de possível redução de insumos em um sistema de concentração.

Dentro da unidade de produção de ácido nítrico o sistema de absorção de gases nitrosos opera com a meta de produção de ácido nítrico com concentração de 55% em massa, muito abaixo da concentração mássica máxima teórica de 68,5% que poderia ser obtida à pressão atmosférica (ponto de azeotropia da solução ácido nítrico-água à pressão atmosférica, com temperatura de ebulição de 121 °C, *Azeotrope Databank*). A referência de concentração é válida dado que o armazenamento de ácido, normalmente, opera à pressão atmosférica segundo a experiência industrial do autor. As emissões

desta parte da planta variam de acordo com a pressão de operação do processo. Este NO_x residual acaba tendo que ser abatido posteriormente.

Este trabalho de pesquisa parte da hipótese de que, sendo possível melhorar o processo de absorção de gases nitrosos para aumentar a concentração da solução de ácido nítrico até o limite máximo do ponto de azeotropia, há margem para melhorar a eficiência do processo de absorção com ajustes de parâmetros de processo, ou com pequenas modificações no sistema.

Sendo assim, o objetivo geral deste trabalho é avaliar as condições operacionais e configurações do processo de absorção de uma unidade industrial de produção de ácido nítrico, que possibilitem aumentar a recuperação de gases nitrosos e a concentração do ácido nítrico gerado no sistema de absorção desses gases, reduzindo também as emissões de NO_x do sistema. A redução de NO_x levará, conseqüentemente, ao aumento da produção de ácido nítrico. Para alcançar este objetivo geral, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- definir os principais parâmetros de controle de desempenho do processo para que seja possível definir a melhor configuração levando em consideração o processo e o sistema de utilidades;
- simular uma unidade de absorção e validar o modelo obtido, de forma a avaliar possíveis modificações de parâmetros do processo e seu impacto sobre a eficiência do mesmo;
- definir as melhores configurações a partir dos dados obtidos em simulação.

O desenvolvimento deste trabalho deverá passar por análises básicas dos sistemas de absorção, desde seus parâmetros de controle mais comuns, até as especificidades da produção de ácido nítrico, que não residem só na definição dos insumos e utilidades que acabam sendo alimentadas no processo, mas também os equipamentos que fazem parte do mesmo, e na complexa sequência de reações que acabam acontecendo em seu meio ao longo da geração do produto estudado.

Este trabalho está dividido em três capítulos além da introdução e da conclusão. No primeiro capítulo trata-se do enfoque teórico onde é feita uma revisão sobre o processo de absorção de gases nitrosos e a formação de ácido nítrico. Este capítulo passa pela descrição deste processo, seus equipamentos e tipos de configuração utilizada para produção de ácido, além da sequência de reações que é realizada ao longo da planta para que o produto final seja alcançado. No capítulo seguinte tratamos do caso estudado mostrando a metodologia adotada e detalhando a simulação realizada para avaliação do processo, estudo e definição de parâmetros de operação que são mais influentes na redução de emissões e maximização da produção. No capítulo posterior são feitas as avaliações de resultados obtidos e discussão de como estes resultados e possíveis combinações podem levar uma unidade a melhorar seu desempenho diminuindo perdas de gases para atmosfera e convertendo estes em produto final.

2. Sistemas de absorção de gases nitrosos

2.1 – Visão geral da produção de ácido nítrico

Para melhor entendimento das propostas que serão avaliadas com o objetivo de melhorar o processo de absorção de gases nitrosos, torna-se necessário descrever de forma mais detalhada o processo de produção do ácido nítrico em escala industrial. É importante ter uma visão ampla do processo para que se compreenda melhor a disposição dos equipamentos na unidade e a complexidade do processo. A partir do entendimento geral será possível mergulhar em outros pontos da planta com mais profundidade tratando, posteriormente, o sistema de reação que acaba acontecendo ao longo do processo de produção de ácido nítrico.

Como já mencionado anteriormente, o processo Ostwald é o mais difundido industrialmente hoje, para produção de ácido nítrico. Esta é uma referência facilmente encontrada na literatura de processos químicos, como Ullmann's, (2012), Kirk-Othmer (2012) e Austin (1999). Este processo de produção pode ser dividido em três grandes etapas principais: oxidação da amônia; resfriamento dos produtos gasosos da reação e início da oxidação do óxido nítrico (NO), e absorção de gases nitrosos. Em adição a estas três etapas uma planta tem ainda a compressão de ar e evaporação de amônia que antecede a reação de oxidação de amônia, e o abatimento de gases nitrosos feito posterior ao sistema de absorção. É mais fácil visualizar uma planta de produção de ácido nítrico com a Figura 2.1.

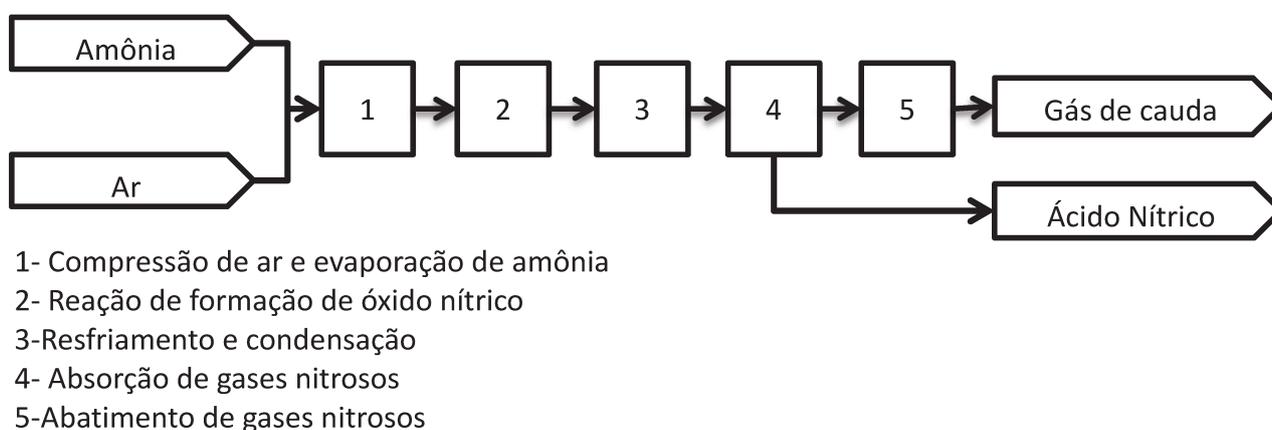
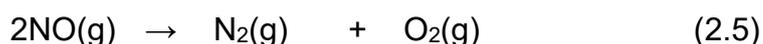
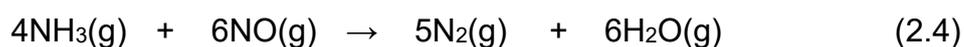
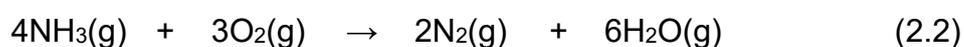


Figura 2.1: Diagrama de blocos simplificado de produção de ácido nítrico.

O sistema de reações para a produção de ácido nítrico é extenso e complexo. Um número grande de reações ocorre em fase líquida e gasosa para que possamos obter o ácido nítrico como produto final. Em uma planta de produção de nítrico a sequência de reação começa com a produção de NO. Para que se tenha uma visão sólida a primeira etapa explorada é a do reator de oxidação.

A etapa de oxidação da amônia com ar ocorre dentro de um reator, na presença de um catalisador de platina. O sistema, totalmente gasoso, é direcionado diretamente sobre uma tela catalítica. Segundo a experiência do autor e referências como Thiemann *et al.*, Kirk-Othmer e Austin, platina é o catalisador mais empregado neste processo. Existem outras opções, mas o catalisador de platina tem o melhor desempenho em conversão e seletividade. Segundo Thiemann *et al.* (2012) em uma planta com o catalisador adequado a conversão de amônia à óxido nítrico varia entre 93% e 98%. Há ainda o emprego do uso de ródio junto à platina sendo que sua concentração na liga é variável. A adição de ródio tem a intenção de aumentar a resistência do catalisador e reduzir as perdas de platina durante a produção. Esta maneira de se produzir ácido nítrico trouxe consigo a necessidade de fornecedores de catalisadores de liga platina-ródio que podem ser facilmente encontrados no mercado. Grandes empresas produtoras deste tipo de catalisador são a belga Umicore e a inglesa Johnson & Matthey. As reações que ocorrem no reator podem ser encontradas na literatura já citada Thiemann *et al.*, Kirk-Othmer e Austin, além de fontes públicas que podem ser consultadas *online* como a Wikipedia.



A série de reações produzirá essencialmente NO, nitrogênio (N_2) e óxido nitroso (N_2O). Na sequência o excesso de oxigênio, vindo do reator, vai gerar o dióxido de nitrogênio (NO_2) e as demais espécies nas subseqüentes operações unitárias após a reação. Por ser um sistema de reações extremamente exotérmico é normal que o reator

de oxidação de amônia esteja acoplado a um sistema de geração de vapor. No trabalho escrito por Thiemann *et al.*(2012) é fácil encontrar a faixa de temperatura na qual há o melhor rendimento do catalisador e este está próximo aos 900°C. Desta forma a geração de vapor se torna um subproduto da oxidação da amônia nas unidades de produção de ácido nítrico.

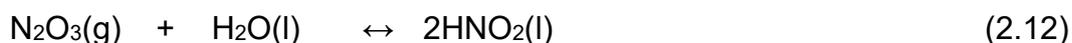
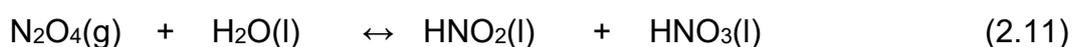
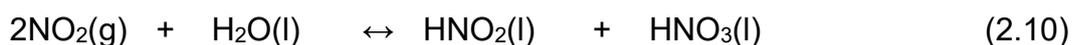
O produto da oxidação da amônia é uma mistura de ar e compostos nitrogenados, sendo o principal deles, o óxido nítrico. Esta mistura é então resfriada à medida que é transportada para um sistema de absorção, que pode ser constituído por uma ou mais colunas. O número de colunas de absorção, em geral, depende da pressão na qual o processo trabalha. O resfriamento basicamente é feito por uma bateria de trocadores de calor em série, que pode ser observado em outras referências além das já citadas como Chaterjee e Joshi (2008), Zornitza (2011), Yildirim *et al.* (2012), Mewada R.K. e Nimkar S.C (2015) e Grande C.A *et al.* (2018). O número de trocadores de calor depende do uso da energia que esta sendo retirada do processo, uma vez que há maneiras de se utilizar esta energia em outros pontos da planta, como por exemplo, para o aquecimento da água que será enviada par o reator de oxidação para geração de vapor.

A partir do NO, a cadeia de reações para formação do ácido nítrico acontece. O sistema de reações que tem o NO como sua fonte é iniciado a partir de sua saída do reator fazendo com que, na prática, todo equipamento, (trocadores de calor, tubulações e colunas) seja um reator. Este fato é bastante interessante, pois para grande parte dos processos, não é comum considerar um fator reacional para equipamentos. No caso do ácido nítrico, é importante considerar o fator reacional para todo equipamento presente no processo, pois pode haver interferência direta no dimensionamento e escolha de materiais, além de modificações nos balanços de massa e energia da unidade. A sequência de reações que tem o NO como base é a mesma para plantas de produção de nítrico ou sistemas de absorção de gases nitrosos.

Iniciando na fase gasosa, o NO é oxidado a NO₂ que posteriormente passará a duas formas, a de trióxido de nitrogênio (N₂O₃) e de tetróxido de nitrogênio (N₂O₄). A partir daí há a formação de ácido nitroso (HNO₂), que pode posteriormente reagir e formar ácido nítrico (HNO₃). Esta cadeia de reações pode ser encontrada em Joshi *et al.* (1985), Miller (1987) e Yildirim Y, *et al.*(2012).



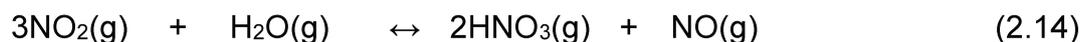
Os gases gerados são absorvidos pela água nos equipamentos à medida que a temperatura vai caindo. A condensação da água e o resfriamento do gás acabam produzindo uma parte do ácido nítrico no próprio sistema. A maior parte da absorção se dá nas colunas, já que há a inserção de água no sistema. Após a absorção ocorrerá a reação de formação de ácido nítrico e de ácido nitroso. Esta cadeia de reações também pode ser encontrada em Joshi *et al.* (1985), Miller (1987) e Yildirim *et al.* (2012).



Como descrito por Joshi *et al.* (1985) “*usualmente é assumido que o equilíbrio entre NO₂ e N₂O₄ é estabelecido instantaneamente*” e este fato é verificado na prática, nas plantas industriais, por meio das análises coletadas de amostras ao longo do processo. Trióxidos e tetróxidos acabam se estabilizando como NO₂ ou NO. Este fato confirma as observações feitas por Sherwood e Pigford (1952).

Apesar de ser possível acompanhar a evolução do processo quando amostras são coletadas em diferentes pontos, é raro, com os métodos de análise disponíveis em campo, reconhecer as diferentes espécies que ocorrem à medida que o ácido nítrico é formado. De uma maneira mais simples podemos reconhecer NO, NO₂, HNO₃ e água.

Seguindo a sequência reacional, o ácido nitroso é decomposto e acaba por gerar ácido nítrico no processo de decomposição. Os gases que são formados durante esse processo acabam sendo reabsorvidos e podem gerar novamente mais ácido nitroso ou ácido nítrico. Esta cadeia de reações também pode ser encontrada em Joshi *et al.* (1985), Miller (1987) e Yildirim Y, *et al.* (2012).



Esta sequência como descrita ocorre em vários momentos distintos do processo de absorção dentro dos equipamentos e das colunas. A Figura 2.2 mostra a sequência de reações em um prato de uma coluna de absorção. A sequência de reações descritas anteriormente aparece de forma muito mais dinâmica e mostra a geração de gases à medida que o ácido nítrico é formado.

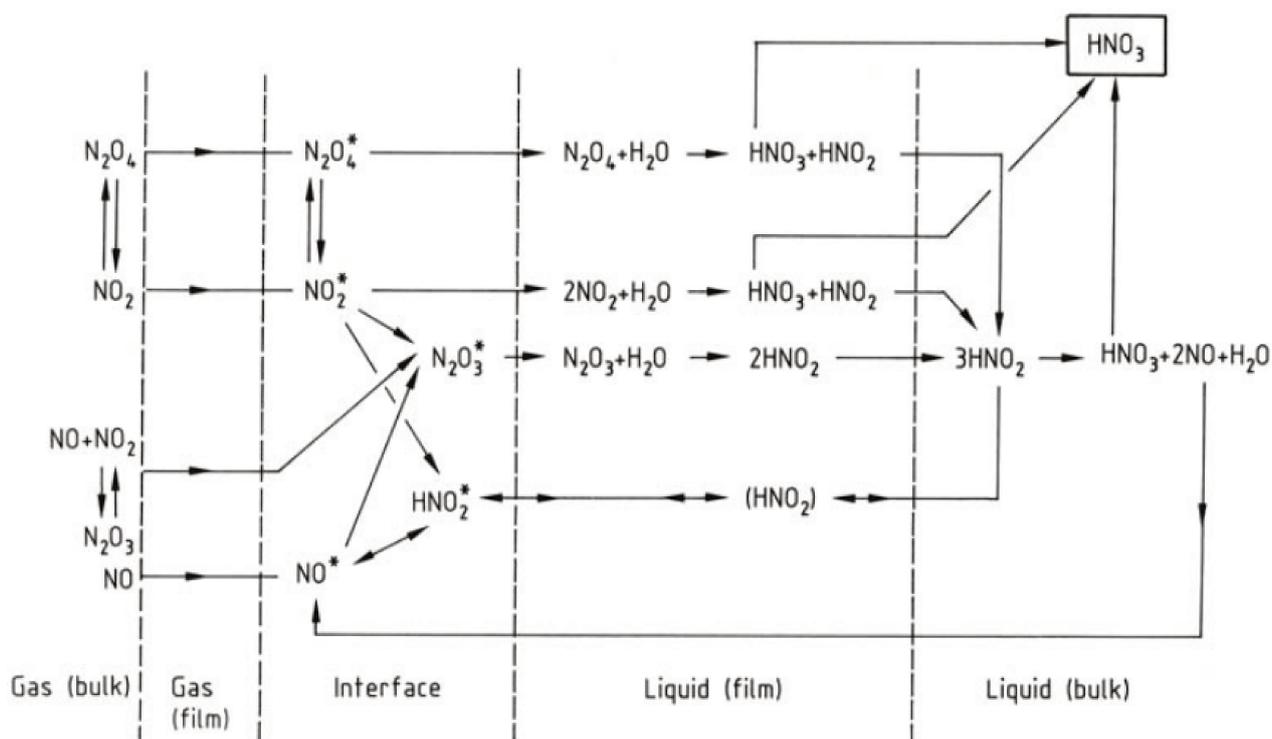


Figura 2.2: Sistema de reações no prato de absorção de uma coluna utilizada para fabricação de ácido nítrico. -Fonte: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry

As reações que ocorrem à medida que o processo avança são na sua maior parte exotérmicas. Quando examinamos o processo do ponto de vista de equilíbrio, as reações em geral são beneficiadas por temperaturas mais baixas. Sob o ponto de vista de absorção as temperaturas mais baixas favorecerão o processo, portanto o resfriamento é muito importante para o bom funcionamento de uma unidade industrial que mira a

produção de ácido nítrico. Os dados de entalpia de reação e equilíbrio podem ser vistos na Tabela 2.1, apresentada por Joshi et al. (1985), Jethani et al. (1992), N.J Suchak e Joshi (1994), Chaterjee e Joshi (2008).

Tabela 2.1: Reações consideradas na cadeia de formação de ácido nítrico.

Reação	Equilíbrio e constantes	Entalpia de reação (25°C e 1 atm, kJ x10 ⁻³)
Fase gasosa		
(2.6)	$\log_{10} k_1 = \left(\frac{652,10}{T}\right) - 4,7470$	-57,11/kmol NO ₂ formado
(2.7)	$\log_{10} k_2 = \left(\frac{2993}{T}\right) - 11,2320$	-57,32/kmol N ₂ O ₄ formado
(2.8)	$\log_{10} k_3 = \left(\frac{2072}{T}\right) - 9,2397$	-39,98/kmol N ₂ O ₃ formado
(2.9)	$\log_{10} k_5 = \left(\frac{2003,80}{T}\right) - 10,7630$	-20,53/kmol HNO ₂ formado
(2.14)	$\log_{10} k_4 = \left(\frac{2051,17}{T}\right) - 8,7385$	-17,71/kmol HNO ₃ formado
Fase líquida		
(2.10)		-53,68/kmol NO ₂ absorvido
(2.11)		-50,41/kmol N ₂ O ₄ absorvido
(2.12)		-39,98/kmol N ₂ O ₃ absorvido
(2.13)		+23,90/kmol HNO ₂ absorvido
(2.15)		-39,19/kmol HNO ₃ absorvido
(2.16)		-41,45/kmol HNO ₂ absorvido

Fonte: Chaterjee I.B e Joshi J.B (2008).

Há variações destas equações, desenvolvidas por outros autores. Outro exemplo interessante de série de equações foi feito por Hüpen e Kenig (2005), utilizando modelos desenvolvidos por Miller (1987), Lee e Schwartz (1981), Corriveau (1971), Wendel e Pigford (1958), Hisatsune (1961) e Joshi *et al.* (1985).

A corrente de gás restante acaba sendo tratada para redução de emissão de compostos nitrogenados para a atmosfera, enquanto a solução de ácido nítrico produzida

é direcionada para uma coluna de “*stripping*”, para remoção de gases residuais em equilíbrio com a mistura de ácido nítrico e água.

Considerando o objetivo deste trabalho, maior foco será dado no quarto bloco do diagrama de processo apresentado na Figura 2.1, a etapa de absorção. Para que se possa entrar no assunto específico de absorção de gases nitrosos é necessário falar um pouco mais sobre esta corrente gasosa que vai adentrar o sistema de absorção, bem como sobre o próprio sistema de absorção reativa que possui particularidades específicas para produção de ácido nítrico. Teremos então uma visão sobre os gases nitrosos e seu impacto para as pessoas, uma revisão bibliográfica de sistemas de absorção e absorção reativa, e por fim as colunas de absorção das plantas de produção de ácido nítrico.

2.1.1 Gases nitrosos

A geração de gases nitrosos é inerente a alguns processos industriais, geralmente associados à geração de energia ou à produção de fertilizantes. Isso se dá por meio da geração de vapor via combustão, aos motores de combustão interna e à produção industrial de ácido.

No nosso, dia a dia, gases nitrosos também são formados no segmento de transporte, em motores a combustão nos carros, caminhões e todos os veículos automotores que utilizem um combustível fóssil. Há outras fontes geradoras que não são usuais no Brasil, como o aquecimento central de casas e outras edificações ou os processos de incineração.

Há também casos naturais da formação de gases nitrosos em tempestades de raios, dado que para a geração dos gases nitrosos são necessárias somente energia e a presença de ar atmosférico. Com energia suficiente ocorre a dissociação do nitrogênio e do oxigênio e a formação algumas moléculas:

- óxido de nitrogênio (NO)
- dióxido de nitrogênio (NO₂)
- trióxido de dinitrogênio (N₂O₃)
- tetróxido de dinitrogênio (N₂O₄)
- pentóxido de dinitrogênio (N₂O₅)
- óxido nitroso (N₂O)

O óxido nitroso em geral é tratado à parte por conta de sua classificação como um dos gases relacionados ao efeito estufa, para o qual existem hoje sistemas de abatimento mais sofisticados, que em geral envolvem grandes quantidades de energia para sua conversão em nitrogênio ou sistemas de reação catalíticos, que acabam levando a construção de unidades industriais, ou reatores específicos somente para este fim. A grande motivação para construção destas unidades foi a criação e regulamentação dos créditos de carbono em 16 de fevereiro 2005, fruto do protocolo criado em 11 de dezembro de 1997 na conferência do clima realizada pela ONU em Kyoto no Japão, (https://unfccc.int/kyoto_protocol). Este tema não será tratado neste trabalho dado que os métodos utilizados para absorção de NO_x são muito diferentes e ineficazes com relação ao óxido nitroso que passa por todo sistema de absorção inerte.

Os gases nitrosos, geralmente são denominados NO_x por serem moléculas que usualmente estarão em conjunto dado a sua natureza de formação e subsequente série de reações. Sua aplicação industrial está especialmente ligada à produção de ácido nítrico, no entanto a maior atenção das indústrias relacionadas a este tema está com relação a emissões atmosféricas. Há regulamentação em todo mundo com relação a emissão de NO_x. Neste caso é válido dar uma maior ênfase à União Europeia quando tratamos deste tópico dado que os limites de emissão e regulamentação são os mais rígidos no mundo.

Há recomendações conhecidas como “**BAT**” (sigla que vem do inglês, “*best available technology*”) para a indústria de fertilizantes e portanto para as indústrias produtoras de ácido nítrico (Fertilizers Europe). Além destas sempre há a recomendação de tecnologia a ser empregada para atingir o patamar de excelência exigido. Em 2016 na “**ANNA conference**” (conferência mundial de fabricantes de ácido nítrico e nitrato de amônio) em Eindhoven na Holanda, havia a presença de representantes dos órgãos reguladores alertando para possíveis mudanças com relação a estas regras, sempre no sentido de menores emissões de NO_x e N₂O na atmosfera. Não há como retroceder, ou ceder terreno nesta questão, o limite de NO_x permitido na Europa é de 100 ppm, mas como citado há tendência para redução destes valores (Fertilizers Europe).

No Brasil há a resolução 436 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), o **ANEXO XII 48 CTCQA**, documento emitido pelo Ministério do Meio Ambiente, que trata de limites de emissão de poluentes atmosféricos gerados na

produção de fertilizantes: ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico. Esta não é tão rígida ou específica quanto à europeia com relação à produção de ácido nítrico e suas melhores práticas. As emissões permitidas como citado no documento são de 1,6 kg/t que ainda contém a seguinte observação, *“Não se aplicam às plantas de baixa pressão ou baixa escala de produção, menor que 120 t/dia”*. Não é incomum encontrar plantas em diferentes regiões com diferentes limites de emissão, isto porque muitas delas, especialmente as multinacionais, têm condições de operar de maneira mais eficiente e reduzir estas emissões, com reflexos na melhora operacional, dado que o gás pode ser reabsorvido no processo e não eliminado. A recuperação do NO_x é benéfica do ponto de vista ambiental e do ponto de vista de processo, portanto há motivação suficiente para aumentar sua eficiência de recuperação.

Para que as unidades industriais estejam sempre cumprindo as normas estabelecidas, deve haver processos de abatimento deste gás. O abatimento inicial pode ser feito com a absorção destes gases em água para a formação de ácido nítrico que por sua vez pode ser utilizado (ou reutilizado) em processos industriais ou vendido como um produto final.

Com esta opção em mente pode-se começar a explorar o sistema de absorção de gases que é a etapa do processo na qual temos a intensificação da formação do ácido nítrico. Este é um ponto do processo em que há não só a formação do produto final, mas a definição de perdas da unidade, e, portanto da eficiência da produção da planta. Esta é a etapa do processo onde pode ser considerado que se concentram as maiores possibilidades de alterações, e por consequência de aumento de produtividade. Neste caso estes estão diretamente vinculados a melhoria de emissões. Para que possamos tratar destas alterações há de se recapitular princípios de sistemas de absorção.

2.2 - Processo de absorção

Sistemas de absorção de gases são comumente utilizados em diversos tipos de processos químicos. Seu emprego inicial em muitos casos está no abatimento da corrente de gases com produtos indesejáveis para emissão ou para operações subsequentes. Há alguns casos em que a corrente absorvida ainda pode ser aplicada no

processo ou até mesmo aqueles em que a corrente absorvida é o produto principal do processo, como no caso do ácido nítrico.

O abatimento de gases nitrosos é um exemplo comum de emprego de sistema de absorção para redução ou eliminação de emissão de poluentes. O sistema pode ser empregado, por exemplo, em saídas de gases de caldeiras para redução de NO_x , incineradores, e plantas industriais como é o caso do ácido nítrico. Além dos casos de abatimentos de gases nitrosos, há diversos outros casos em que um processo de absorção é empregado. Alguns exemplos podem ser vistos em Brasil *et al* (2012) e Yildirim *et al.*(2012), além dos da experiência profissional do próprio autor.

- produção de bebidas gaseificadas, onde o dióxido de carbono é absorvido em água;
- produção de óxido de eteno especialmente na lavagem de gases da saída da reação, separando o dióxido de carbono dos demais componentes produzidos na reação;
- produção de tensoativos, onde há abatimento de compostos retirados a partir do processo de “*stripping*” que podem variar de compostos alcoxilados a óxidos de eteno e propeno;
- processo de desidratação do gás natural; etc.

Em todos estes processos tem-se uma corrente de gás em uma de líquido, que neste caso obrigatoriamente é um em que as moléculas que são o alvo da absorção sejam solúveis. Neste processo o princípio é que o gás vá passar de uma fase para a outra, portanto a relação entre o soluto e o solvente é muito importante. A transferência de massa deve acontecer da maneira mais fácil possível. Outro critério importante é que o solvente seja de fácil regeneração, tratamento ou uso industrial. Esses aspectos acabam envolvendo também corrosão, degradação e custos de produção ou compra do mesmo.

Geralmente a solubilidade dos gases diminui à medida que a temperatura aumenta, portanto temperaturas mais altas acabam diminuindo a capacidade de absorção de um sistema. Segundo Prausnitz *et al.* (2001), a solubilidade só aumenta junto com a temperatura quando a temperatura da mistura se aproxima da temperatura crítica do solvente. Uma maneira que podemos usar para calcular a solubilidade de um gás

relacionada à sua temperatura é utilizando a Equação 2.17, (Sandler, 1999) que mostra a solubilidade em fração molar de um gás em um líquido:

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT + ET^2 \quad (2.17)$$

x = solubilidade (fração molar)

T= Temperatura (K)

A-E = constantes

A Tabela 2.2 apresenta os valores das constantes da Equação (2.17) para se obter a fração molar (solubilidade) do óxido nítrico (NO) em água a uma pressão parcial do gás de 1,013 bar. Utilizando a Equação (2.17) com as constantes da Tabela 2.2, foi construído o gráfico da Figura 2.3, que ilustra o comportamento da solubilidade do NO em água.

Tabela 2.2 - Constantes para o cálculo da solubilidade (fração molar) do NO em água, pressão parcial de 1,013 bar, válida na faixa de temperatura de 273 K a 353 K.

Constantes	Valores
A	-328,097
B	12541,9
C	50,7616
D	-0,0451331
E	-

Fonte: Sandler (1999).

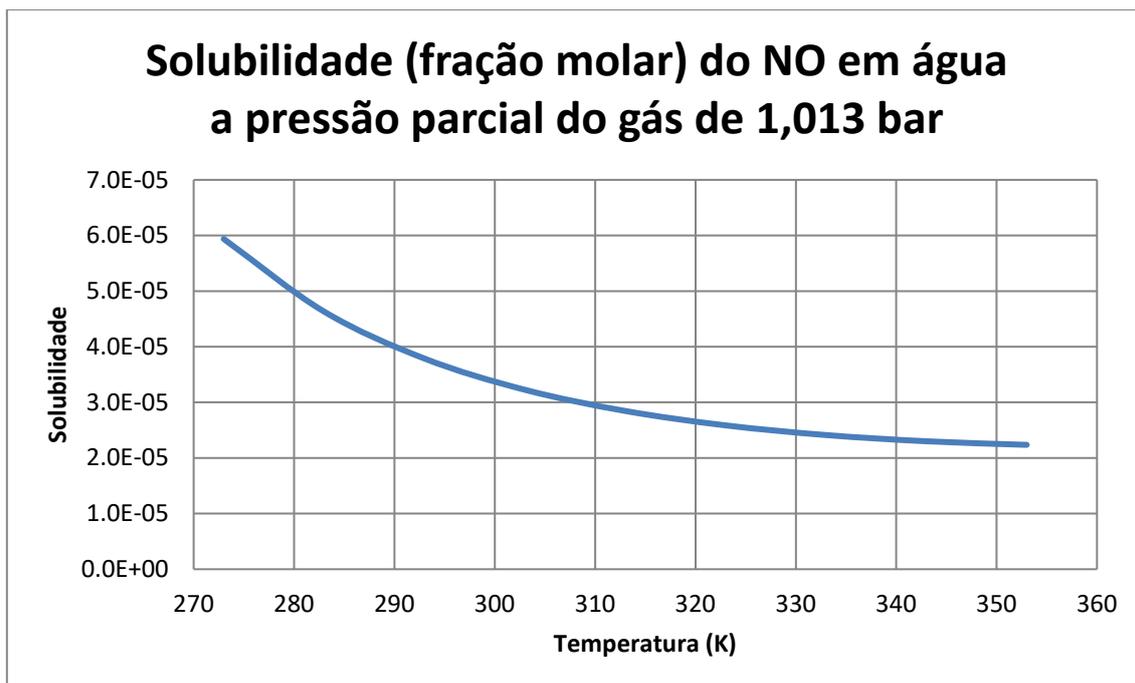


Figura 2.3: Solubilidade (fração molar) do NO em água a diferentes temperaturas à pressão parcial de 1,013 bar.

Os dados mostram um composto que necessariamente não seria absorvido facilmente. O NO é um composto não reativo na água, o que não é verdade para os demais componentes encontrados nas correntes de gases que contêm NO_x. As moléculas que compõem os NO_x (óxido de nítrico, dióxido de nitrogênio, trióxido de dinitrogênio e tetróxido de dinitrogênio) são reativas em meio aquoso e também acabam reagindo entre si, portanto têm a sua medição de solubilidade complicada e há variações de resultados na literatura (Joshi *et al.*, 1985). A insolubilidade e solubilidade destes gases são pontos que acabam se confundindo com a reatividade das espécies no meio. Apesar de que quando se trata de absorção sempre se volta a atenção na relação entre o soluto e o solvente, no caso dos gases nitrosos a reação com a água e entre as demais espécies acaba sendo muito importante e foi destacada por Schwartz e White (1981). Neste mesmo trabalho foram determinados os dados das constantes de Henry para cada espécie, os quais podem ser vistos na Tabela 2.3. Estes dados mostram o comportamento das espécies que compõem o NO_x com relação à absorção em meio aquoso.

Tabela 2.3: Dados das constantes de Henry para os compostos que formam o NO_x.

Componente do NO _x	Constante de Henry à 25°C (M atm ⁻¹)
Óxido nítrico (NO)	1,93 x 10 ⁻³
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	1,2 ± 0,4 x 10 ⁻²
Trióxido de dinitrogênio (N ₂ O ₃)	1,4 ± 0,7
Tetróxido de dinitrogênio (N ₂ O ₄)	0,6 ± 0,2

Fonte: Schwartz e White (1981)

Quando se trata de pressão, esta também é um fator relevante quando falamos da solubilidade. Em geral quanto maior a pressão, maior a quantidade de gás que poderá ser absorvida. Este fato é enunciado pela Lei de Henry: “à temperatura constante, a quantidade de um dado gás que dissolve em um volume de um líquido é diretamente proporcional a pressão parcial deste gás em equilíbrio com o líquido” (<https://chem.libretexts.org/>) .

Este enunciado também pode ser descrito pela equação de Henry, representada pela Equação 2.18:

$$S = HP_{gas} \quad (2.18)$$

S= solubilidade do gás (M)

H=constante de Henry (M.atm⁻¹)

P_{gas}= Pressão parcial do gás (atm)

No caso do sistema com gases nitrosos a resposta de pressão segue esse comportamento. Maiores pressões levam a condições melhores de absorção. A pressão tem papel fundamental na produtividade de um sistema de absorção. Muitas vezes superior ao das condições de temperatura. Este é o caso do NO_x, mostrado em diferentes trabalhos como em Sherwood e Pigford (1952) e Joshi *et al.* (1985).

Quando o sistema é tratado em produção de ácido nítrico em plantas que têm essa finalidade e possuem um reator de conversão de amônia, há duas configurações a serem levadas em consideração:

- *Single pressure*
- *Dual pressure*

A grande diferença entre as duas está na posição do compressor na planta. Uma planta tipo *single pressure* tem o compressor de ar a montante do reator de oxidação de amônia como pode ser visto no diagrama de blocos da Figura 2.1. Uma planta tipo *dual pressure* terá um compressor após o reator de oxidação de amônia. Neste caso o compressor fará a movimentação dos gases gerados na reação e não do ar a ser injetado no reator. Estas configurações podem ser encontradas em referências na literatura aberta como Thiemann *et al.* E Kirk-Othmer. A Figura 2.4 ilustra um processo do tipo *dual pressure*.

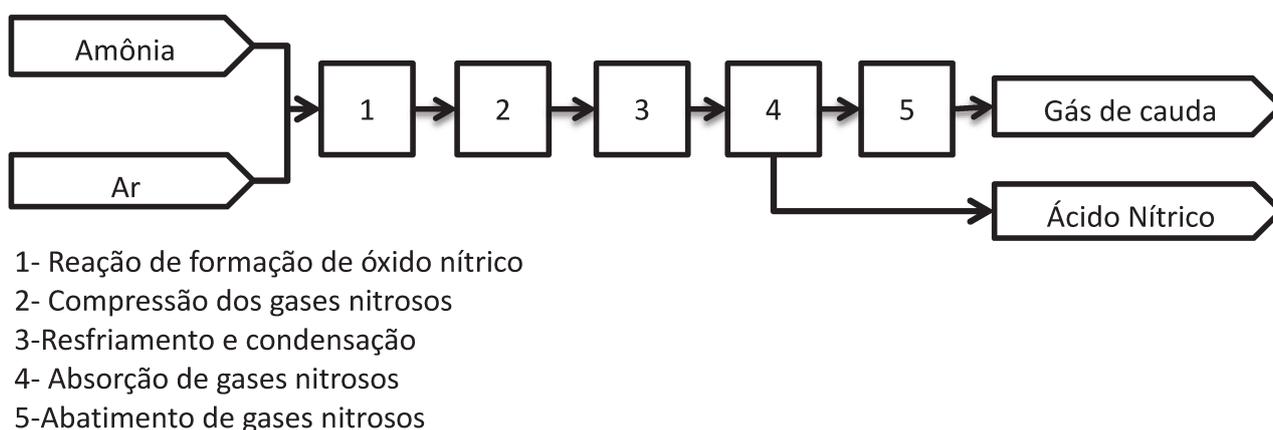


Figura 2.4: Diagrama de blocos simplificado de produção de ácido nítrico

Estas configurações acabam levando a diferentes estratégias de produção, com relação aos projetos dos equipamentos e especialmente a troca de catalisador. A perda de catalisador nestas plantas leva a menores eficiências na produção e regula regimes de parada da unidade para troca.

Os conceitos de solubilidade são essenciais quando tratamos de gases nitrosos. A absorção destes gases segue a mesma lógica dos demais. O que é importante destacar é que na absorção dos gases nitrosos teremos um sistema mais complexo que vai lidar com a oxidação do NO além de outras espécies subsequentes.

O fato desta e de outras reações acontecerem torna o sistema mais complexo necessitando de mais cuidados que não somente com a temperatura e a pressão dos gases presentes no meio, mas também com os demais reagentes presentes. A água faz parte deste sistema reacional e o oxigênio também. Quando tratamos de condições de solubilidade os sistemas são privados de oxigênio para minimizar as reações que podem acontecer e que podem, por exemplo levar a degradação. O caso do NO é o mais simples para demonstrar como a presença de oxigênio muda este conjunto de gases, dado que a reação entre o NO e o oxigênio vai gerar o NO₂, que subsequentemente vai acabar reagindo com a água e até com ele mesmo, para formação de outros gases e ácido nítrico.

Como há reações acontecendo à medida que mais gás é absorvido, o sistema de absorção de gases nitrosos acaba não sendo simplesmente um sistema de absorção. Deve ser levada em consideração sua parcela reacional, que acaba ampliando sua análise. O sistema passa a ser de absorção reativa e não somente de absorção. Este fato por si só já traz implicações diferentes como mudanças de temperatura que podem acabar mudando o sistema de reações dentro do equipamento. Por conta dos fatos citados vale a pena antes de adentrar nas colunas de absorção de ácido nítrico, revisar os conceitos básicos de absorção reativa.

2.3 Sistemas de absorção reativa

Os sistemas para absorção reativa, usados normalmente, consistem em um conjunto de colunas, ou apenas um equipamento de absorção. O fluido de absorção a ser utilizado em cada processo é escolhido geralmente pela solubilidade do gás a ser absorvido ou capacidade de reação com o gás em questão. Neste tipo de processo devem ser levadas em consideração: a hidrodinâmica dos equipamentos a serem utilizados; a transferência de massa e a cinética reacional.

As colunas utilizadas para estes tipos de sistemas têm diversos internos diferentes, (pratos e recheios), e as configurações acabam derivando das comumente utilizadas nos processos de absorção simples. Há adaptações construtivas para diferentes tipos de processo, como a adição de sistemas de aspersão de líquido, resfriamento por estágio, múltiplas correntes de reciclo, ou desenhos assimétricos para os equipamentos em questão.

Yildirim, *et al.* (2012), citaram que há diferentes possibilidades para modelar um processo de absorção reativa. Projetos otimizados requerem modelos que prevejam a transferência de massa e energia, cinética reacional, e hidrodinâmica da coluna. Sistemas de produção de larga escala são modelados chegando ao nível de segmentos, que neste caso seriam os estágios da coluna, prato a prato. A Figura 2.5, também apresentada por Yildirim, *et al.* (2012) ilustraram diferentes abordagens para a modelagem de um sistema de absorção reativa.

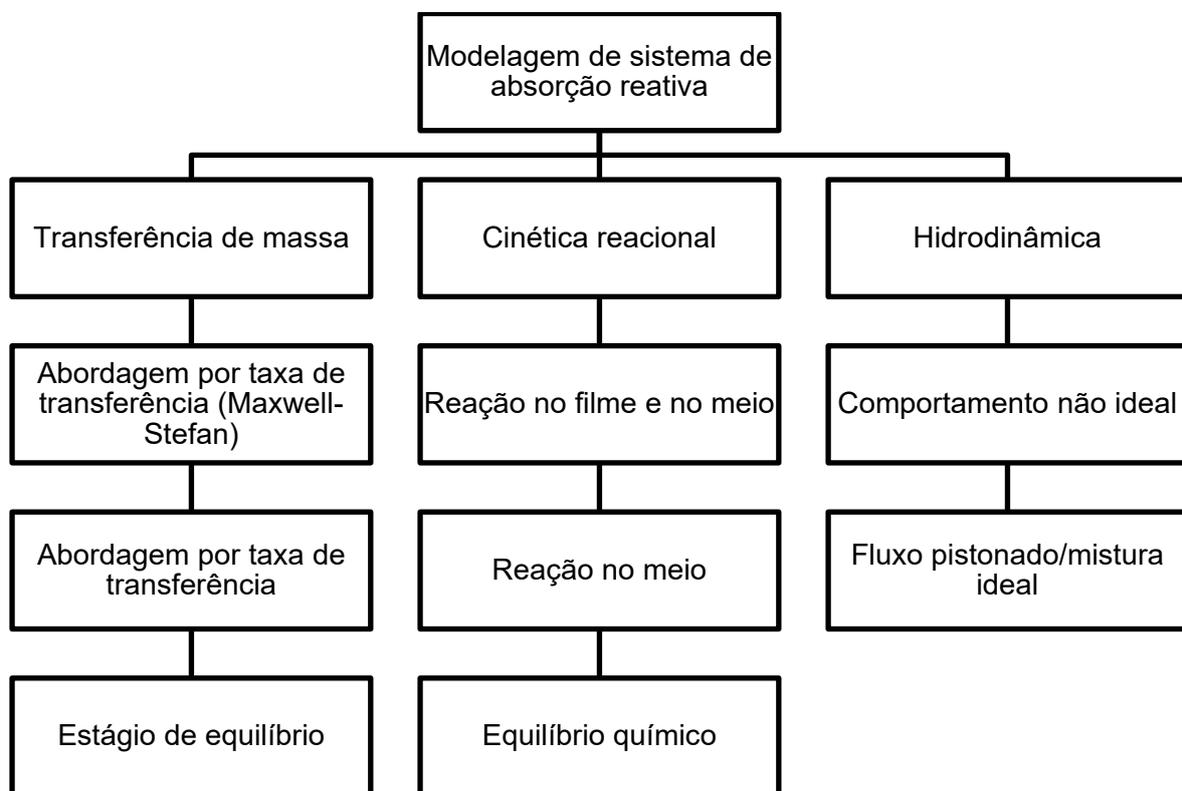


Figura 2.5: Diferentes abordagens possíveis para a modelagem de um sistema de absorção reativa.
Fonte: Yildirim, *et al.* (2012)

Não é fácil obter todos parâmetros para construção de modelos para simulação destes sistemas, dado que muitas adaptações são necessárias para reprodução correta destes processos. Schwartz e White (1981) destacaram em seu trabalho que a obtenção da constante de Henry para o NO é bem definida pois ele não é reativo em água. O mesmo não pode ser dito dos demais componentes NO₂, N₂O₃ e N₂O₄ que são muito reativos em água. Os coeficientes neste caso são inferidos pelo equilíbrio da fase aquosa,

estudos cinéticos ou como último recurso se basear em propriedades físicas das moléculas.

A natureza reativa acaba sendo um impeditivo para modelagem precisa com pacotes termodinâmicos comuns. Em muitos casos estes modelos são desenvolvidos por empresas que trabalham com estes processos específicos e têm urgência de melhorar seu desempenho, visando a redução de custos, melhorias na operação ou adequação à legislação ambiental local.

Este tipo de sistema de absorção, apesar de mais complexo na definição, operação, manutenção e otimização, tem uso corrente em diversos processos químicos. Alguns exemplos podem ser vistos em Mackowiak, *et al.* (2009) Brasil, *et al.* (2012) e Yildirim, *et al.* (2012), como na remoção de dióxido de carbono e ácido sulfídrico em refinarias ou na indústria de gás, produção de ácido sulfúrico, dessulfurização, abatimento de gases nitrosos ou ainda na produção de ácido nítrico, no qual a análise será mais aprofundada.

A absorção dos gases nitrosos é um passo muito relevante para a indústria no mundo sendo que é um gás comum presente na combustão e em processos para fabricação de fertilizantes. Seu potencial poluente não pode ser desconsiderado quando se fala de efluentes que contêm estes gases como já citado no item 2.1.

Antes de avançar sobre este sistema de absorção é interessante ter uma visão sobre algumas reações específicas que ocorrem na fabricação do ácido nítrico. Considera-se relevante falar um pouco mais sobre a oxidação do NO e da absorção do NO₂ e por consequência de outros óxidos semelhantes.

Estes tópicos foram relevantes para o entendimento do processo e de seus equipamentos e parâmetros operacionais. Visões semelhantes podem ser encontradas em trabalhos como em Webb H.M. (1923), Sherwood e Pigford (1952), Joshi *et al.* (1985), Ray e Johnston (1989), além de também serem abordados de maneira mais sucinta em trabalhos como os de Holma e Sohlo (1979), Suchak e Joshi (1994), Chatterjee e Joshi (2008), Kankani *et al.* (2015).

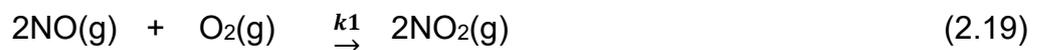
Entendendo melhor estas reações é possível não só compreender os seus principais gatilhos como imaginar melhores soluções para a produção de ácido nítrico e redução de emissões de gases nitrosos do sistema de absorção.

2.3.1 A oxidação do NO

Uma das reações mais exotérmicas da sequência que ocorre após a oxidação da amônia, a oxidação do NO, acaba só ficando atrás da formação de N₂O₄, como pôde ser visto na Tabela 2.1.

Esta reação tem como seu principal fator de ocorrência a disponibilidade de oxigênio no meio. O oxigênio residual da reação de oxidação de amônia é consumido nesta, e eventualmente para que a oxidação do NO ocorra completamente, é necessária a alimentação paralela de correntes de ar ou oxigênio.

É um ponto crítico do processo, haja vista que, a solubilidade do NO é desprezível e a sua oxidação é essencial para que o resto do processo seja alavancado. Baixas temperaturas favorecem a reação. A constante k_1 mostrada na Equação 2.19, é dada pela Equação 2.20, conhecida também, como equação de Bodestein de 1922, amplamente utilizada na literatura, como nos trabalhos de Kankani *et al.* (2015), Chaterjee e Joshi (2008), Suchak e Joshi (1994), Miller (1987) e Joshi *et al.* (1985).



$$\log_{10} k_1 = \left(\frac{652,10}{T} \right) - 4,7470 \quad (2.20)$$

Há também o desenvolvimento de outra equação, a de Koukolik e Marek (1968), recomendada pelo simulador de processos ProSim Plus e citada no trabalho de Holma e Sohlo (1979). Em ambas a temperatura (T) é dada em kelvin.

$$\ln k_1 = \frac{1289,2}{T} - 1,18248 \quad (2.21)$$

No acompanhamento da concentração de NO, o mesmo é gerado na formação de ácido nítrico, como visto na equação 2.14. Joshi *et al.* (1985) citam que para cada 3

mol de NO oxidado, 1 mol de NO é recuperado pela fase líquida. Esta afirmação nos faz refletir sobre a real necessidade de oxigênio disponível no meio, que deve ser maior do que a proporção estequiométrica apresentada pela equação 2.6. Opções como o uso de oxigênio puro em troca da entrada de ar após a oxidação da amônia, são sugeridas por Joshi et al. (1985) neste mesmo trabalho e estudada posteriormente por Kankani *et al.* (2015). Em nenhum dos casos é sugerido trabalhar em todo o processo com oxigênio puro. Sempre que a inserção de oxigênio é citada, se trata da inserção deste gás em um meio onde temos o ar como principal componente. Isso vale tanto para o sistema de oxidação de amônia quanto para a coluna de absorção. Este tipo de opção é oferecido no mercado por empresas fracionadoras de ar como a Linde, Messer, Air Liquide e Praxair.

A exotermia também é um ponto a ser tratado com resfriamento adequado. A falta de resfriamento pode fazer com que a energia liberada acabe aquecendo a coluna de absorção reduzindo sua eficiência de absorção e prejudicando também o sistema reacional, uma vez que a maior parte das reações se beneficia por um meio em temperatura baixa. Este fato se torna um desafio no dimensionamento de plantas de ácido nítrico uma vez que é necessário lidar com esta carga térmica em algum momento. Algumas configurações acabam concentrando esta oxidação na coluna de absorção, enquanto outras tentam lidar com a carga no sistema de resfriamento e condensação antes das colunas. Nesta escolha há novas variações como a apresentada no trabalho de Grande *et al.* (2018), com inserção de catalisador neste ponto do processo. Esta possibilidade traz a chance de recuperar a energia da oxidação do NO. Quando o trabalho é feito na coluna esta possibilidade se torna menor uma vez que geralmente são utilizados sistemas de resfriamento com água de torre, que acabam não separando estágios da coluna de absorção.

Do ponto de vista de acompanhamento de processo, a concentração de oxigênio na entrada ou na saída do processo é um dos parâmetros que pode ser acompanhado e controlado, para verificação da oxidação do NO, haja vista que ele está presente no meio para que ocorra esta reação de oxidação. Outro ponto de controle interessante é a concentração do próprio NO na saída do processo. Em algumas unidades o monitoramento acaba acontecendo por conta do equipamento que está presente para o acompanhamento de emissões da planta. A flutuação de NO pode ser um indicativo da falta de oxigênio no sistema ou de mudança de parâmetros de processo. Estas mudanças podem estar ligadas ao aumento na temperatura do sistema de

absorção, flutuações na pressão da unidade devido a problemas nos compressores de ar ou ainda falta de oxigênio no sistema, por conta também de mal desempenho dos compressores. Em geral, estes fatos são os mais relevantes para um problema de variação de quantidade de NO no meio. A mudança no NO também poderá ser sentida diretamente na produção de ácido nítrico da unidade.

2.3.2 A absorção do NO₂

Esta etapa também depende significativamente da pressão e da temperatura do meio, dado que o processo de absorção do NO₂ leva à formação de ácido nítrico, e ele depende da oxidação do NO. A absorção do NO₂ também pode servir como um bom parâmetro de controle para verificação do fator de inundação da coluna de absorção da unidade, gerenciado pela admissão de água no sistema de absorção no topo do equipamento. Em algumas unidades o monitoramento da emissão de NO₂ acaba acontecendo por conta do equipamento de análise que está presente para o acompanhamento de emissões da planta. A flutuação de NO₂ pode ser um indicativo da falta de água no sistema ou de mudança de parâmetros de processo como aumento de temperatura do sistema de resfriamento ou diminuição de pressão que podem levar primeiramente a uma falta de NO no meio, ou que proporcione um desfavorecimento à absorção do NO₂ e sua posterior reação com a água. Isso pode ser observado quando checamos as equações 2.7, 2.8, 2.9 e 2.10. As três primeiras equações ocorrem em fase gasosa e são favorecidas por temperaturas baixas como mostrado na Figura 2.1, enquanto a Equação 2.10 mostra uma reação que ocorre já em fase líquida, favorecida quando maior for a solubilidade do gás no meio.

A reação do NO₂ será feita com a água, que estará em excesso na coluna, para manutenção do equilíbrio dentro do equipamento. Há diferenças no equacionamento para ambas as situações, (fase líquida e fase gás), mas a descrição com relação à reação na interface feita por Doraiswamy e Sharma (1984) é a maneira mais completa ao escrever a taxa de absorção, utilizada na literatura, como nos trabalhos de Kankani *et al.* (2015), Chaterjee e Joshi (2008), Suchak e Joshi (1994) e Joshi *et al.* (1985).

Nesta situação a taxa depende da difusividade, da solubilidade, a pressão parcial e a constante da taxa. Todos os termos, salvo a área específica, estão ligados às condições de pressão e temperatura do meio. A equação da taxa e sua nomenclatura são apresentados a seguir:

$$Ra_{NO_2} = \underline{a}[NO_2^*] \sqrt{\frac{2}{3} D_{NO_2} k_{NO_2} H_{NO_2} p_{NO_2} + k_{L,NO_2}} \quad (2.22)$$

Ra_n - Taxa de absorção ($\text{kmol.m}^{-3}.\text{s}$)

\underline{a} - Área específica de interface ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)

$k_{L,n}$ - Coeficiente de transferência de massa do líquido (m.s^{-1})

p_n - Pressão parcial de um composto (kPa)

$[n]$ - Concentração de um componente (kmol.m^{-3})

H_n - Constante de Henry de um componente da mistura (M.kPa^{-1})

D_n - Coeficiente de difusão ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

Da mesma forma é possível escrever a taxa de absorção para o N_2O_3 e N_2O_4 . Para ambos vale a mesma observação feita para o NO_2 de que a taxa depende da difusividade, da solubilidade, da pressão parcial e da constante da taxa.

$$Ra_{N_2O_3} = \underline{a}[N_2O_3^*] \sqrt{D_{N_2O_3} k_{N_2O_3} H_{N_2O_3} p_{N_2O_3} + k_{L,N_2O_3}} \quad (2.23)$$

$$Ra_{N_2O_4} = \underline{a}[N_2O_4^*] \sqrt{D_{N_2O_4} k_{N_2O_4} H_{N_2O_4} p_{N_2O_4} + k_{L,N_2O_4}} \quad (2.24)$$

A quantidade de água disponível, além da temperatura e pressão, acaba influenciando na absorção de NO_2 e conseqüentemente na eficiência de absorção do meio. Dependendo do desenho do sistema e da disponibilidade de oxigênio, a concentração de ácido e a emissão de gases é um par que vai determinar o limite de produção de ácido do meio. Um fator bastante relevante para o estudo proposto, dado que o objetivo principal é absorver gases e gerar mais ácido nítrico. A maior parte dos artigos encontrados não considera a água a ser adicionada como um fator a ser tratado separadamente nos modelos. Considera-se sempre sua temperatura estável e a

quantidade fixa. Exemplos de considerações como essas podem ser encontrados em Kankani *et al.* (2015), Chaterjee e Joshi (2008), Suchak e Joshi (1994), Holma e Sohlo (1979).

Chaterjee e Joshi (2008) fizeram a modelagem completa de um sistema de produção de ácido nítrico em uma planta *single pressure* e determinaram que os fatores principais a serem considerados são: o número de estágios das colunas; excesso de ar; o espaçamento entre pratos e a pressão do sistema quando se trata da concentração final de ácido nítrico. Mas em uma unidade industrial pode haver variações com relação à geração de N_2O ao longo da campanha de catalisador, o que vai modificar a quantidade de inertes na corrente de alimentação. Se, além disso, uma das metas do sistema for concentrar o ácido nítrico para o máximo possível, a quantidade de água alimentada na coluna é um fator que vai afetar a produtividade da unidade além da concentração final de ácido nítrico.

2.3.3 Visão simplificada

Pode-se dizer, de maneira mais simplificada, que as reações que acontecem nas colunas de absorção para abatimento de gases nitrosos são as apresentadas na Figura 2.6. Com este esquema em mente a tomada de decisão na unidade pode ser mais rápida e efetiva. No caso estudado esta relação de reações é importante, especialmente por conta dos parâmetros que podem sofrer alteração à medida que a unidade está em funcionamento.

O entendimento do sistema reacional fornece uma base para estudar a absorção reativa que gera o ácido nítrico. Com essa compreensão, é possível falar sobre as colunas e como os parâmetros gerais podem ser determinantes para o desempenho do sistema. O entendimento dos equipamentos e das dificuldades é importante para um melhor desenho da estratégia de controle e produção da unidade.

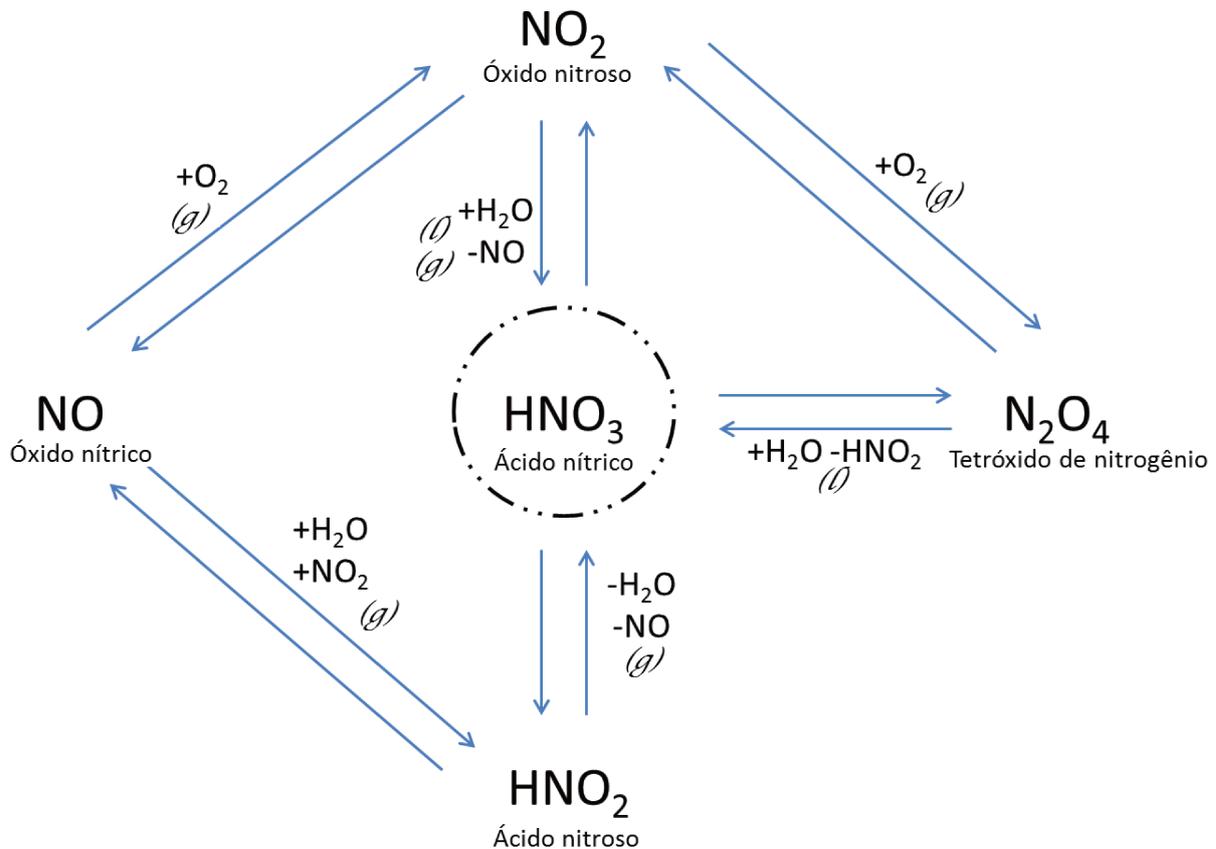


Figura 2.6: Esquema simplificado com a série de reação para recuperação de gases nitrosos (fonte: o autor).

2.4 A absorção de gases nitrosos, equipamentos e dificuldades

A absorção de gases nitrosos, como já descrito, não é um processo trivial e isso pode ser facilmente justificado. Há mais de quarenta reações de equilíbrio entre as moléculas presentes na corrente de gás, como foi citado por Joshi *et al.* (1985).

Joshi *et al.* (1985) ainda citaram que os processos de absorção e dessorção acontecem simultaneamente e ambos são seguidos de reação, e os processos reacionais acontecem tanto na fase gasosa quanto na líquida. Há reações reversíveis, paralelas e consecutivas. Por conta de sua natureza inorgânica há dificuldade na obtenção de dados suficientes em literatura para o melhor entendimento de solubilidade, difusividade ou constantes de equilíbrio relacionadas a todo conjunto de reações como citado no capítulo anterior.

No caso da absorção de gases nitrosos a água é o fluido geralmente empregado. Esta é uma opção barata para adequação de qualidade, facilmente transportada pela unidade industrial e com baixo grau de periculosidade às pessoas e processos. Ela é alimentada pelo topo das colunas enquanto o gás entra pelo fundo. Uma configuração clássica em sistemas de absorção de gases em geral.

Há opções com diferentes fluidos como, por exemplo, o ácido sulfúrico, que pode ser facilmente encontrado em literatura (Webb, 1923 e Joshi *et al.*, 1985). Geralmente seu emprego está associado à produção de ácido nítrico com alto grau de concentração (99% em massa). O uso de peróxido de hidrogênio é associado a sistemas de abatimento de gases ou no topo de respiro de alguns tanques que podem ter emissão de gases nitrosos. O seu uso não está ligado a sistemas de absorção usuais, pois não há um circuito de regeneração do solvente. Para isso, seria necessário o emprego de um sistema de hidrogenação ou até da produção direta de peróxido de hidrogênio. Também há a opção de uso de solução aquosa de hidróxido de sódio. Este fluido pode ser encontrado na literatura com suas especificidades reacionais e de absorção (Sherwood e Pigford, 1952 e Joshi, *et al.*, 1984).

Sistemas de absorção de gases nitrosos podem ser configurados com uma ou mais colunas. Em sistemas com múltiplas colunas pode haver mudanças e o fluido alimentado no topo das colunas pode ser uma solução de ácido nítrico com baixa concentração, que pode ser proveniente de outras colunas da série ou até de reservatórios que fiquem distribuídos no sistema. Desta forma quando lidamos com estas configurações, as informações de absorção em água são tão relevantes quanto as informações de absorção em nítrico (como solubilidade e difusividade).

Assim como no emprego de colunas de destilação, o número de colunas varia de acordo com a composição da corrente de insumo de entrada e do grau de pureza necessário para a corrente de produto, que no caso de sistemas de abatimento, é a corrente de gás com compostos poluentes abaixo do limite de especificação. No caso de plantas de produção de nítrico é a corrente de líquido retirada das colunas.

As colunas utilizadas podem ser configuradas de diversas formas internamente, sendo que normalmente, para absorção do NO_x em planta de produção de ácido nítrico, opta-se por colunas de pratos com refrigeração individual para cada prato. Há também opções de colunas de recheio utilizando leitos de recheio aleatório. A escolha depende da

estratégia de produção e avaliação de custos de projeto e de operação. É possível atingir as mesmas concentrações de ácido nítrico em ambas as configurações. Estas mudanças de configuração são citadas desde literaturas gerais com o Thiemann *et al.* e Kirk-Othmer até artigos específicos. Joshi *et al.* (1985) quando fizeram uma revisão sobre o tema mostra as diferentes configurações e cálculos a serem realizados para dimensionamento e otimização, mas mesmo antes, como por exemplo em Webb (1923) já há indicações das diferentes configurações.

Independentemente da configuração escolhida, quando se tenta definir a melhor maneira de trabalhar com um sistema de absorção para formação de ácido nítrico, há quatro fatores que são importantes. Estes são muito semelhantes às boas práticas operacionais de um sistema de absorção de gases em geral.

- Pressão: quanto mais alta for, possibilita melhores condições de absorção.
- Temperatura: quanto mais baixa for, possibilita melhores condições reacionais e de absorção.
- Concentração de oxigênio média: a presença de oxigênio no meio é muito importante para que a reação de oxidação do NO ocorra.
- Presença de água: a formação do ácido nítrico será feita em água e portanto deve haver uma quantidade suficiente de água disponível no meio.

A temperatura tem um papel extremamente importante nos sistemas de absorção e neste caso também de reação. A refrigeração é feita de maneira intensa. Os sistemas de absorção podem utilizar água a temperatura ambiente proveniente de rios por exemplo, água de torres de resfriamento ou água fria, mas sempre há necessidade de se resfriar a água para manutenção do desempenho da planta. As reações em geral são exotérmicas e à medida que o processo avança o resfriamento torna-se vital.

A pressão mais alta facilita o processo de absorção e em qualquer circunstância o aumento é benéfico para o sistema. Este sistema dificilmente opera em condições de pressão atmosférica, a maior parte das plantas de produção de nítrico tem suas colunas operando sobre pressão, que varia de 1,0 kgf/cm² até 11,0 kgf/cm² (Thiemann *et al.* 2012). A definição de quanto é dada quase sempre pelo design inicial da

unidade. No caso de sistemas de absorção, não associados a produção de ácido nítrico a opção sempre seria pela maior pressão possível para maximização da absorção.

Este dado pode ser obtido pela análise da solubilidade dos gases na mistura de líquido absorvedor sendo que em alguns casos quando é empregado o peróxido de hidrogênio (que pode ser utilizado em sistemas de contenção de gás de tanques de armazenamento de ácido nítrico ou em tubulações de respiro de equipamentos que trabalhem com gases nitrosos) a solubilidade dos gases é praticamente total e não há desprendimento de gás. O fato relevante a ser considerado no caso do peróxido de hidrogênio é o custo extra para obtenção de peróxido e a alta reatividade deste. O armazenamento de peróxido deve ser cuidadoso e pode levar a graves acidentes no meio industrial. Estes são fatores que acabam levando ao uso deste somente para pequenas correntes ou emissões e não para tratamento de grandes correntes de gases como de unidades de produção de ácido nítrico, ácido adípico ou de caldeiras de grande porte.

Para que esta questão fique mais clara, com relação à produção de ácido nítrico e à pressão do sistema de absorção, havia somente três “tipos” de unidade de produção de ácido nítrico: baixa pressão, média pressão e alta pressão. Posicionadas nesta ordem também podemos classificar a capacidade de absorção de gases nitrosos como crescente com o aumento da pressão. Entretanto, em se tratando especificamente deste tipo de unidade, a perda de catalisador também é crescente com o aumento da pressão. Para produção de ácido nítrico o catalisador mais utilizado é a liga de platina e ródio e em muitos casos sistema com paládio também presente para retenção de perdas de platina que ocorrerão ao longo da campanha de produção. O aumento de pressão faz com que a perda destes metais preciosos ao longo da campanha se acentue.

Este aumento de pressão, portanto, nem sempre se torna um benefício óbvio, se as perdas de metais preciosos acabam sendo colocadas frente à produção de ácido nítrico em uma análise técnica e econômica. Além deste fator, o consumo de energia elétrica para manter compressores de ar trabalhando em altas pressões também é alto. Desta forma, por mais claro que seja o cenário para a absorção, ele nem sempre é seguido por conta de problemas maiores em outros pontos da planta, sendo que a opção da pressão quase sempre advém da necessidade de ácido nítrico concentrado, do controle de emissões atmosféricas e da análise de valor envolvida no projeto.

Com o advento das unidades com divisão de pressão (também conhecida usualmente como *dual pressure*) este dilema é mais facilmente resolvido dado que é possível lidar com a reação em pressões mais baixas e o sistema de absorção em pressão mais alta. Neste caso acabam sendo também considerados os efeitos de corrosão e carga sobre o compressor entre as duas partes principais da planta (reação e absorção), que não serão exploradas neste trabalho.

Quando o trabalho de absorção é feito em outras unidades, que não estão diretamente relacionadas com um reator de oxidação de amônia, a situação é mais tranquila, sendo que perdas de metais preciosos não são consideradas e os sistemas geralmente operam em pressões médias ou altas, dependendo da necessidade de abatimento de gás ou de produção de ácido nítrico. Nestes casos a análise acaba saindo um pouco da parte econômica e fica mais retida na esfera termodinâmica e de corrosão, uma vez que água e ácido nítrico formam um azeótropo com ponto de máximo. O ponto de azeotropia pode ser deslocado com mudanças de pressão e temperatura do meio, mas não há geralmente, necessidade de quebra do mesmo.

No caso do sistema ácido nítrico/água, à pressão atmosférica, a maior concentração possível de ácido na fase líquida é 68% em massa, correspondente à concentração do azeótropo, (ponto de azeotropia da solução ácido nítrico-água à pressão atmosférica, com temperatura de ebulição de 121 °C, Azeotrope Databank).

Ao procurarmos trabalhos que se desenvolvam nesta parte da planta, a maior parte não se aplica ao aumento de concentração de ácido nítrico ou aumento de produção de ácido gerado no processo. Estes se focam na destruição do gás de cauda da unidade por meio de processos catalíticos. Skalska *et al.* (2010) e Yildirim *et al.* (2012) mostraram estas tendências. Skalska *et al.* (2010) mostrou diferentes métodos empregados na eliminação de NO_x, enquanto Yildirim *et al.* (2012) mostrou dentre vários sistemas de absorção reativa, o foco na eliminação, ou redução das emissões em plantas de produção de ácido nítrico e as tendências que aparecem no mesmo sentido.

O prolongamento de um sistema de absorção ou seu aprimoramento é custoso sob o ponto de vista de projeto. Ele envolve a construção e adição de novos equipamentos. Há, porém vantagens em empregar o sistema de absorção para abatimento de gases nitrosos. Isso pode ser visto no trabalho de Zornitza (2011) no qual, por meio de análise exérgica, foi demonstrado que o sistema de absorção é o mais

ambientalmente amigável dentre os processos de eliminação de gases nitrosos, quando comparadas as soluções de abatimento térmico ou mesmo catalítico.

Os reatores catalíticos ou leitos catalíticos que utilizam amônia são uma das alternativas às colunas de absorção. Seu espaço é menor do que o de uma coluna de absorção, mas é necessário operar em alta temperatura (próximo a 300 °C) e com uma quantidade de catalisador proporcional à vazão de gás a ser abatida. Catalisadores para este processo eram feitos a partir de metais nobres, (Roy *et al.* 2007 e Yung *et al.* 2009).

Embora a tendência seja a de se focar na eliminação dos gases emitidos no processo, há trabalhos interessantes no sentido da melhoria do sistema de absorção e na produção de ácido nítrico como por exemplo o uso de micro canais, que pode ser visto no trabalho de Lee e Haynes (2017), que nos leva a uma reflexão mais profunda sobre os atuais processos amplamente utilizados para produção de ácido nítrico. Outro trabalho interessante, embora não relacionado ao sistema de absorção, mas é relevante para o aumento de produção de nítrico é o de Grande (2018), que trata da oxidação seletiva do NO antes do sistema de absorção. Neste caso além de fazer a oxidação seletiva com platina, há também a recuperação rápida da energia desta reação nos trocadores de calor do sistema de resfriamento da planta, fato que não acontece normalmente quando tratamos desta oxidação no sistema de absorção.

Com relação às colunas de prato com resfriamento por estágio, esta configuração consiste na adição de serpentinas de resfriamento em cada um dos estágios. Nesta serpentina pode ser utilizado água ou outro fluido refrigerante, desde que seja possível manter a coluna em temperatura baixa, pois além de beneficiar a absorção de NO₂, há redução do risco de corrosão do equipamento. Sua localização é acima dos pratos da coluna criando uma “cobertura” de serpentinas sobre o estágio. A Figura 2.7 mostra uma unidade de produção de ácido nítrico com uma coluna de absorção, com pratos refrigerados individualmente por serpentinas. A Figura 2.8 mostra com mais detalhes um destes estágios, com a distribuição das serpentinas no meio e as chicanas para o direcionamento do fluxo de solução ácida sobre o prato.



Figura 2.7: Unidade industrial de produção de ácido nítrico com sistema de absorção para gases nitrosos. Com refrigeração individual por prato –Fonte: Thyssen Krup.



Figura 2.8: Visão interna de prato de coluna com refrigeração individual por estágio. Fonte: Roberts Company.

Este cuidado com a refrigeração não é um fato que colabora isoladamente com a produção de ácido nítrico, a temperatura é um fator também a ser considerado quando tratamos de riscos de corrosão neste sistema. Há redução no risco de corrosão do meio, à medida que há queda de temperatura. Os dados podem ser verificados por diferentes fornecedores de material. A curva apresentada na Figura 2.9 foi obtida pela empresa sueca SANDVIK e mostra a curva de isocorrosão do ácido nítrico, que traz a relação entre a resistência do material, a temperatura e a concentração de ácido nítrico. Em preto (traço longo-traço curto) a curva referente ao ácido nítrico e seu ponto de ebulição com diferentes composições e em azul as curvas do aço inox 304L (tracejada), em que a letra “L” se refere ao baixo teor de carbono presente na liga e o aço inox duplex ou SAF2304 (linha sólida).

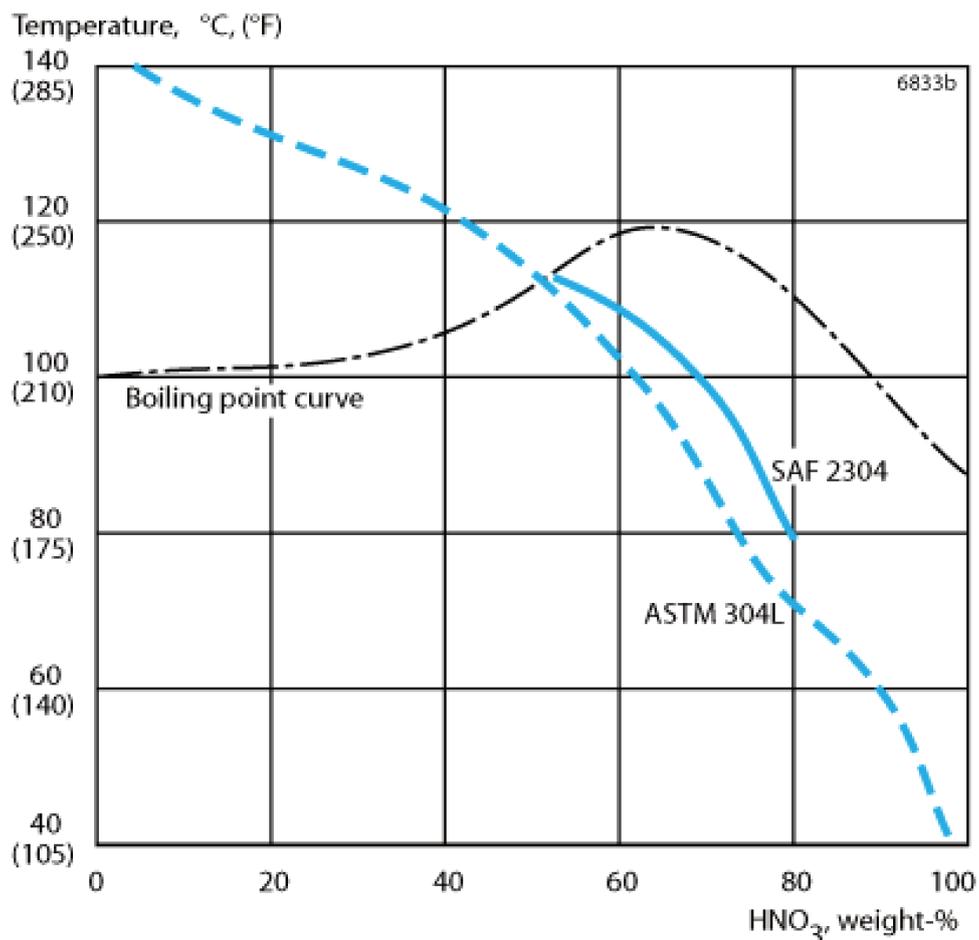


Figura 2.9: Curva de isocorrosão do ácido nítrico. A curva preta se refere ao ponto de ebulição do ácido nítrico enquanto as curvas azuis a dois tipos de aços inoxidáveis, SAF 2304 também conhecido como duplex e ASTM 304L – Fonte: SANDVIK (2020).

Não é incomum ver sistemas de absorção operando com água fria (entre 10 °C e 15 °C), sendo que unidades no hemisfério norte em zonas temperadas têm ótimo desempenho ao longo do ano por conta das temperaturas mais amenas. Este é um fato citado por Holma e Sohlo (1979), e confirmado pelo autor em visita a plantas na França e Holanda, e em conversas com produtores dos Estados Unidos e Canadá. No Brasil é mais normal ver sistemas operando seu sistema de resfriamento com água de torres de resfriamento, que não conseguem atingir temperaturas muito baixas e acabam operando no território nacional com temperatura de bulbo úmido (média máxima diária) entre 21 °C e 29 °C. Especificamente na região de Campinas com seu melhor valor em 24 °C, (Alpina Equipamentos - <http://www.alpinaequipamentos.com.br/artigos/4/tabela-de-temperatura-de-bulbo-umido>).

Além da temperatura a disponibilidade de oxigênio é outro fator importante para ser avaliado. Por conta da necessidade de oxigênio para a oxidação do NO é normal que sistemas de absorção como esse tenham alimentação de ar em alguns pontos do processo. Oxigênio puro, correntes de ar enriquecidas com oxigênio, como citado por Joshi *et al.* (1985) e Kankani *et al.* (2015) e até ozônio, como estudado por Kinga *et al.* (2010); para que, além da oxidação mais efetiva, haja também a possibilidade de alta produção com poucos equipamentos. É claro que a inserção de oxigênio puro é mais cara que a injeção de ar, uma vez que para obtenção de oxigênio é necessário o fracionamento do ar. A inserção de oxigênio, no entanto, pode trazer benefícios ao processo e aumentar a produtividade, com maior disponibilidade de agente oxidante para reação de formação de NO₂. A retirada de nitrogênio do meio faz com que o volume dos equipamentos seja melhor aproveitado, ajudando a controlar e adição de água, possibilitando maior autonomia sobre a concentração de ácido nítrico gerado.

Somado às dificuldades e particularidades supracitadas temos também na lista o estudo da planta para melhorias de processo. Este método em grandes unidades é feito com um auxílio de uma simulação de processo. Quando falamos de ambientes de simulação há poucas opções para esta operação. Os simuladores comerciais comuns não possuem em sua biblioteca padrão opções de pacotes termodinâmicos que representem, com fidelidade, todo o processo descrito.

Normalmente são necessárias adaptações das bibliotecas de operações unitárias ou divisões irreais do processo por vários equipamentos. Isto é feito para que

possam ser simulados separadamente os processos de absorção, dessorção e reação. O único simulador que possui uma biblioteca específica pronta para este caso é o ProSim®, que utiliza correlações específicas para gases nitrosos. Há também uma biblioteca de equipamentos específicos para este tipo de processo que acabam sendo vitais para eficácia da produção e que não são encontrados em outros processos industriais usuais.

Pode-se dizer que os principais problemas do ponto de vista de simulação são os diferentes processos que ocorrem dentro dos equipamentos, uma vez que nestes, além de sua função principal, há sempre a ocorrência de reações químicas. Nos trocadores de calor, por exemplo, ocorre resfriamento, há condensação e reação na fase líquida à medida que ela se forma, e na fase gasosa que continua seu caminho até o sistema de absorção. Nas colunas de absorção, na verdade temos o processo de absorção reativa. Neste sistema de operações em que há reações químicas, elas se tornam relevantes, dificultando a simulação do processo.

Após abordar a visão geral de uma planta de ácido nítrico, passando pela formação do NO e tratando da oxidação do mesmo até chegar ao ácido nítrico, foi colocado em foco o sistema de absorção. No sistema de absorção considerou-se a abordagem clássica e uma breve passagem pela absorção reativa, este que é o processo que se encaixa com o que realmente ocorre dentro de uma planta de ácido nítrico. Esta visão foi importante para que se possa entender o que acontece na unidade e as dificuldades que este processo apresenta. Seus equipamentos acabam sempre executando função de reatores além daquela para qual foram dimensionados. Este fato aponta para uma conclusão importante, a de que em uma unidade de produção de ácido nítrico este pode ser formado em vários pontos diferentes do processo, entretanto a maior parte será gerada na coluna de absorção.

Sabendo isso, simular este processo não é uma tarefa fácil, mas é possível. Os conceitos apresentados neste capítulo, foi realizado um estudo de caso onde efetivamente uma pequena unidade de produção de ácido nítrico será simulada e apresentada com o intuito de que sejam exploradas diferentes configurações de parâmetros de processo, para que se possa avaliar a possibilidade de aumento de produção de ácido nítrico e redução da emissão de NO_x. Na sequência será mostrada a simulação do sistema e o programa utilizado. Suas particularidades e o modelo utilizado

para sua execução. Todas as simplificações adotadas no estudo, além dos detalhes da metodologia.

3 - Estudo de caso

No estudo apresentado, para análise da influência das variáveis operacionais, foi utilizada o simulador de processo, o ProSim Plus HNO₃ 3.6.10. Esta versão do simulador é dedicada exclusivamente à produção de ácido nítrico e segundo a avaliação do autor, com a experiência na área, tem o melhor conjunto de equações e o pacote termodinâmico entre os demais programas de simulação comerciais. A grande vantagem aqui é a de fazer a simulação como a planta realmente é, sem ter que dividir equipamentos para realizar adaptações como, por exemplo, um sistema de oxidação e absorção no mesmo tipo de equipamento. Em uma planta de ácido nítrico todo equipamento tem reações acontecendo em seu meio, os trocadores de calor, vasos e colunas de absorção. As opções dadas neste simulador comercial não são encontradas em outros simuladores como ASPEN PLUS® e ASPEN HYSYS®, que são grandes programas disponíveis no mercado. Todos foram explorados pelo autor com resultados insatisfatórios. O conjunto de equações escolhidas para cada equipamento será mostrado quando for discutida a descrição da simulação.

Para avaliar cenários e estudar melhores condições operacionais e configurações para reduzir a concentração de gases nitrosos e aumentar a produção de ácido nítrico, o estudo de caso escolhido foi uma pequena planta de ácido nítrico, com produção de 54 mil toneladas/ano, o equivalente a uma produção diária de 150 toneladas por dia. A configuração da unidade foi focada na corrente de saída do reator até a coluna de absorção. A capacidade da unidade foi escolhida em 150 toneladas dia para representar uma unidade de produção pequena. Este tipo de unidade geralmente é configurado para operar no sistema de pressão única. Nesta configuração o compressor de ar está a montante do reator de oxidação de amônia. A pequena produção também é adequada para vários tipos de produtos não focando somente na produção de fertilizante. Esta configuração também é interessante para *sites* menores que podem ou não expandir com o tempo uma vez que o investimento inicial de uma unidade pequena é menor. Unidades de produção alta geralmente utilizam sistema de pressão alta ou unidades tipo “dual – pressure”. Há também o aspecto de intervenções no processo uma vez que unidade de pressão mais alta tem trocas de catalisador mais frequentes para manter o

mesmo desempenho. Isso se deve especialmente a maior perda de catalisador no processo.

Foi escolhida uma unidade e não só o sistema de absorção para que caso haja a necessidade de fazer modificações a montante da coluna de absorção, os efeitos possam ser analisados ao longo do processo. Um exemplo seria adicionar uma coluna de absorção extra, um trocador de calor extra no sistema de resfriamento entre o reator de oxidação de amônia e o sistema de absorção, ou até um reator novo com a função de auxiliar a oxidação de NO. Os três são exemplos de equipamentos que teriam um impacto no sistema de absorção e não necessariamente fazem parte deste. A simulação da planta como um todo também permite que se faça uma análise de aumento de produção pela injeção de amônia no sistema caso haja redução de emissões, ou se deseje desenhar um aumento de capacidade e sejam analisados efeitos sobre o sistema de absorção atual.

Os dados de entrada e resultados do caso base podem ser vistos na Tabela 3.1. Com estes pode-se iniciar a descrição do caso base.

Tabela 3.1: Dados de entrada e resultados de todas as correntes do caso base simulado.

Correntes	1	2	3	4
Vazão total (kmol/h)	1108,32	1138,39	1120,63	914,49
Fração molar				
Amônia	1,09E-01	0,00	0,00	0,00
Óxido nítrico	0,00	1,02E-01	7,17E-02	4,00E-02
Dióxido de nitrogênio	0,00	0,00	3,16E-02	4,88E-02
Tetróxido de nitrogênio	0,00	0,00	2,89E-05	1,55E-02
Óxido nitroso	0,00	5,29E-05	5,37E-05	6,58E-05
Oxigênio	1,87E-01	5,20E-02	3,71E-02	1,98E-02
Nitrogênio	6,96E-01	6,79E-01	6,90E-01	8,46E-01
Argônio	8,40E-03	8,18E-03	8,31E-03	1,02E-02
Água	0,00	1,59E-01	1,61E-01	1,99E-02
Temperatura (°C)	285,00	265,00	152,58	45,75
Pressão (kPa)	495,85	490,94	461,52	456,62
Correntes	5	6	7	8
Vazão total (kmol/h)	0,00	165,46	165,46	165,46
Fração molar				
Ácido nítrico	0,00	3,74E-02	3,74E-02	3,74E-02
Água	0,00	9,63E-01	9,63E-01	9,63E-01
Temperatura (°C)	152,58	45,75	45,75	30,00
Pressão (kPa)	461,52	456,62	456,62	456,62

Tabela 3.2: Dados de entrada e resultados de todas as correntes do caso base simulado (continuação).

Correntes	9	10	11	12
Vazão total (kmol/h)	189,90	1104,85	957,99	394,91
Fração molar				
Ácido nítrico	0,00	0,00	2,63E-07	2,85E-01
Óxido nítrico	0,00	3,31E-02	1,84E-03	0,00
Dióxido de nitrogênio	0,00	4,12E-02	5,26E-04	7,48E-05
Tetróxido de nitrogênio	0,00	1,24E-02	5,33E-06	1,27E-03
Óxido nitroso	0,00	5,45E-05	6,28E-05	0,00
Oxigênio	2,10E-01	5,25E-02	1,46E-02	0,00
Nitrogênio	7,81E-01	8,34E-01	9,62E-01	0,00
Argônio	9,43E-03	1,00E-02	1,16E-02	0,00
Água	0,00	1,65E-02	9,32E-03	7,14E-01
Temperatura (°C)	40,00	44,01	30,49	60,53
Pressão (kPa)	1081,99	456,62	456,62	456,6199295
Correntes	13	14	15	
Vazão total (kmol/h)	166,53	22203,35	22203,35	
Fração molar				
Água	1,00	1,00	1,00	
Temperatura (°C)	30,00	30,00	36,09	
Pressão (kPa)	885,857	300	300	

A planta em questão, como já mencionado, opera no sistema *single pressure* sendo que o equipamento que governa o processo é o compressor de ar que se localiza a montante do reator de oxidação de amônia. Como ele é a força motriz da unidade nada opera acima da sua pressão de descarga, ou seja este é o ponto mais alto de pressão na planta. Este sistema é mais simples que o *dual pressure* e há uma maior facilidade para sua simulação, uma vez que o compressor não está entre o reator e a coluna de absorção. O compressor não foi representado, e não há maiores detalhes com relação ao tipo e porte na simulação por este não ser um alvo do estudo em questão.

O processo pode ser descrito, baseado na Figura 3.1. O Reator é alimentado pela corrente [1] que contém uma mistura de ar e amônia. Na simulação o reator em questão é de conversão para NO com valor fixado de 97%. A base para esta escolha está no Thiemann *et al.* (2012) que aponta para uma faixa de conversão entre 93% e 98%.

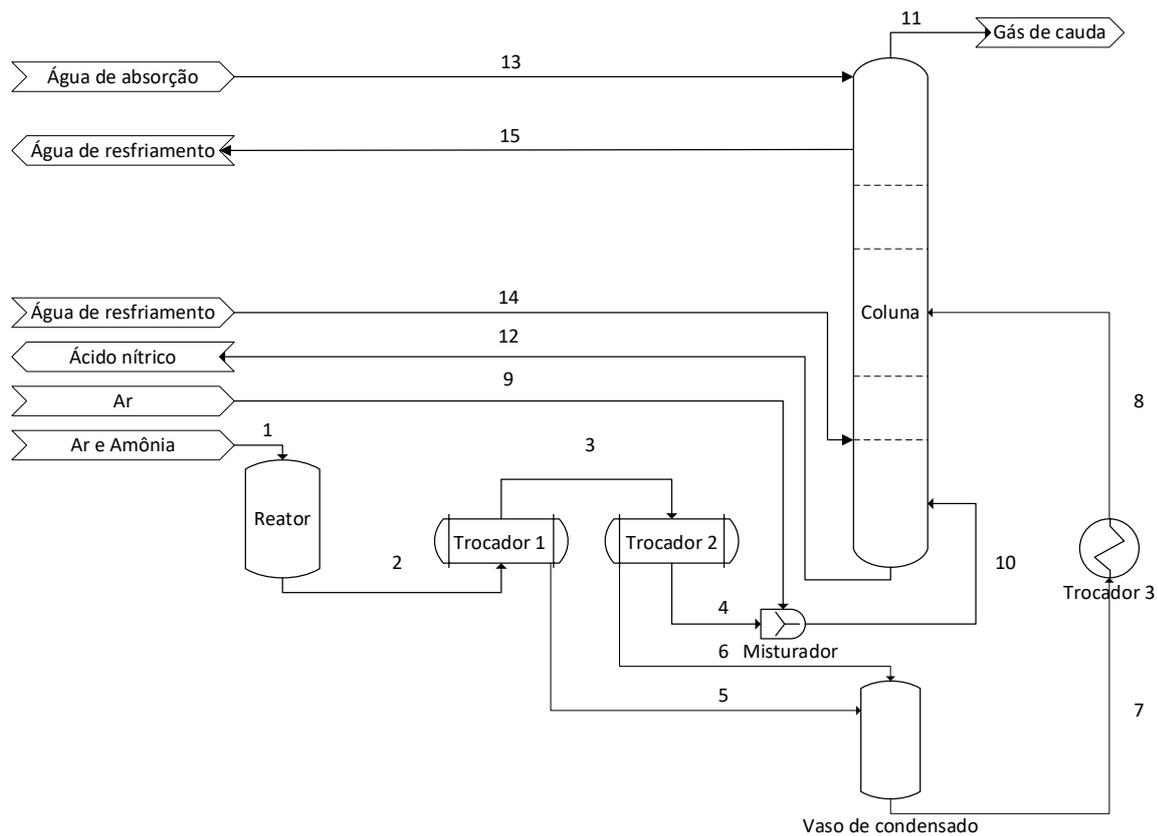


Figura 3.1: Planta de ácido nítrico utilizada no estudo de caso

A reação acontece sobre uma tela catalítica de platina com ródio (variando entre 5% e 10% em massa) e o calor residual é utilizado para geração de vapor em uma caldeira. A temperatura de reação varia entre 880 °C e 900 °C para plantas de pressão média, e de 800 °C até 950 °C se pensarmos em todos os tipos de configuração de pressão (Thiemann *et al.*, 2012).

Neste caso, a caldeira, não é representada e está integrada ao reator, uma vez que este estudo não tem como objetivo explorar maneiras de maximizar a produção de vapor ou buscar novos usos para esta energia. No caso estudado a caldeira tem a função de reduzir a temperatura do gás de processo antes de sua entrada no sistema de resfriamento anterior ao sistema de absorção. Após a passagem pela caldeira a mistura gasosa se apresenta na Corrente [2] a 290 °C e é conduzida a um processo de resfriamento que se iniciará no Trocador 1.

Entre o reator e a coluna existe um sistema de resfriamento e condensação que acaba gerando ácido nítrico em baixa concentração. Este sistema é composto por

dois trocadores de calor em série, representados pelo Trocador 1, alimentado pela Corrente [2] e o Trocador 2, alimentado pela Corrente [3], ambos do tipo casco e tubos. Este tipo de trocador é usual para unidades de ácido nítrico uma vez que a perda de carga é minimizada se comparada com outros tipos de trocadores de calor, além de que o gás nitroso vai acabar condensando com a água e formando ácido nítrico. A condensação em cada um dos equipamentos é representada pela Corrente [5] no Trocador 1 e pela Corrente [6] no Trocador 2.

Cada trocador de calor da sequência tem diferentes taxas de oxidação e absorção, haja vista, que as temperaturas serão diferentes em cada equipamento. O ácido nítrico de baixa concentração é drenado nas Correntes [5] e Corrente [6] à medida que vai sendo formado e vai se acumulando no vaso de condensado. Posteriormente este ácido será alimentado na coluna de absorção, Corrente [7], em um prato que tenha uma concentração próxima à sua. Os dados destes equipamentos são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.3: Dados gerais dos trocadores de calor 1 e 2 apresentados na simulação da planta de ácido nítrico.

Propriedades	Trocador 1	Trocador 2
Área (m ²)	424,11	126,89
Coefficiente de troca térmica (kcal h ⁻¹ m ⁻² K ⁻¹)	20	650
LMTD (°C)	163,91	42,53

A intenção de ter pelo menos dois equipamentos na simulação é para que haja uma aproximação maior com a realidade mesmo em um arranjo simplificado. Em unidade de ácido nítrico é comum que haja mais de um trocador de calor presente nesta parte da planta, para um melhor aproveitamento de diferentes fontes de energia do processo. O trabalho de Mewada e Nimkar (2015) mostra um arranjo de minimização de perdas de exergia em uma planta real com 4 (quatro) trocadores de calor entre o reator e a coluna de absorção. Grande *et al.* (2018) mostraram um arranjo com 8 (oito) trocadores entre o reator e a coluna de absorção em seu trabalho de intensificação de processo.

A quantidade de trocadores de calor que constitui a rede entre o reator e a coluna só depende do uso que será dado para esta energia recuperada. Não é o foco

deste trabalho, mas a energia liberada pela reação pode ter diversos usos na unidade de ácido nítrico. Os mais comuns são a evaporação da amônia, o pré-aquecimento da água que será utilizada no reator para geração de vapor, o aquecimento da corrente de entrada do reator de oxidação da amônia, ou ainda o aquecimento da corrente de gases de saída da coluna de absorção para o sistema de abatimento de NO_x . A área dos trocadores foi estimada para que os mesmos entregassem um gás de processo com temperatura entre 40°C e 50°C . O valor tem relação com a utilidade disponível, água a 30°C , e com referências como Chaterjee and Joshi (2008) que definem essa temperatura em 40°C , Suchak and Joshi (1994) com 48°C . Holma and Sohlo (1979) que são uma referência próxima com relação a pressão do caso base tinham 30°C como referência, mas nesse caso também trabalharam com temperaturas de resfriamento mais baixas, em 20°C .

O ácido gerado neste sistema de resfriamento é misturado no Vaso de condensado, antes de entrar no sistema de absorção. Este ácido é alimentado na coluna de absorção em um estágio em que a temperatura e sua concentração causem pouca influência no processo. No caso estudado a Corrente [7] é resfriada a 30°C pelo Trocador 3 e após este processo encaminhada para a coluna pela Corrente [8], alimentada em um prato mais próximo de sua concentração e temperatura para que não haja uma grande perturbação no processo. O gás na Corrente [2] encontra-se na temperatura de 290°C , agora na Corrente [4], chega a cerca de 50°C , a qual é combinada no Misturador com a Corrente [9], que é composta por ar. A Corrente [9] acaba sendo injetada no processo para auxiliar na oxidação total do NO. A mistura das correntes [4] e [9] resulta na corrente [10], que é encaminhada para o sistema de absorção da unidade. Esta corrente de ar secundária não é fornecida pelo compressor principal da reação, mas sim por um compressor secundário que opera exclusivamente para este ponto do processo. Esta configuração foi escolhida devido as diferentes características de temperatura dos pontos onde o ar é injetado. Na alimentação do reator de oxidação de amônia não há necessidade de resfriamento do ar a ser colocado no processo, enquanto no sistema de absorção quanto mais frio este estiver melhor será a absorção e a conversão de NO na cadeia de reações envolvidas. Esta observação não impede que uma unidade seja projetada somente com um equipamento para alimentação de ar.

O sistema de absorção, foco deste trabalho, é composto por apenas uma coluna de 2,75 m de diâmetro, com 60 pratos perfurados. A distância entre pratos é de 0,9 m e as perfurações são de 0,003 m. Todos os pratos são resfriados por um conjunto de

serpentinhas iguais. Não há pratos que não possuem serpentinhas. Cada conjunto com área de 8,47 m². Este conjunto de serpentinhas é alimentado com 400 m³/h de água de resfriamento provida por sistema de torres. A água é alimentada na coluna a 30 °C e pressão atmosférica.

A configuração escolhida pode ser vista na Tabela 3.4 tem referência no trabalho de Suchak e Joshi (1994) que fornece todos os dados dimensionais da coluna de absorção para uma planta com produção de 750 t/dia e podem ser vistos na Tabela 3.3. A partir dessa referência foram feitas modificações para que na saída da coluna a concentração de NO_x da Corrente [12], identificada como emissão de gases do sistema de absorção estivesse na faixa de emissão próxima a 2500 ppm. Este valor alto tem como base as condições de operação escolhidas para a unidade e para o sistema de utilidades associado a esta. Há valores acima de 1000 ppm no trabalho apresentado por Holma e Sohlo (1979). Este trabalho foi desenvolvido em uma unidade de média pressão, tal como a escolhida para o caso base. Ray e Johnston (1989), Chatterjee e Joshi (2008), e Liu *et al.* (2013), são exemplos de sistemas de absorção que trabalham a pressão alta e todos têm emissões menores que o trabalho de Holma e Sohlo (1979). Os detalhes de serpentinhas em todos estágios também são comuns a unidades de absorção em plantas de ácido nítrico. Estas não estão presentes em unidades que operam com recheio como mostrado por Joshi *et al.* (1985).

Tabela 3.4: Especificação utilizada como base da coluna de absorção utilizada na simulação.

Especificação da Coluna	
Diâmetro da coluna	5,5
Número de pratos	73
Distância entre pratos (m)	0,7
Diâmetro da perfuração dos pratos (m)	0,004

Fonte: Suchak and Joshi (1994)

Tabela 3.5: Especificação da coluna de absorção utilizada na simulação.

Especificação da Coluna	
Diâmetro da coluna	2,75
Número de pratos	60
Distância entre pratos (m)	0,9
Diâmetro da perfuração dos pratos (m)	0,003
Área da serpentina por prato (m²)	8,47

Há a opção de se operar com mais colunas de absorção. No entanto é comum ver unidades com apenas uma coluna. Nos artigos estudados apenas o trabalho de Holma e Sohlo (1979) apresentou mais de uma coluna de absorção. A configuração apresentada por eles possuía 38 estágios no total. As demais unidades apresentaram configuração com uma coluna de absorção, salvo a coluna de branqueamento que é tratada separadamente por ser uma coluna de remoção de gases em equilíbrio com o ácido nítrico final. O arranjo com mais de uma coluna é citado por Webb (1923), e está associado a pressão mais baixa de operação. A experiência do próprio autor confirma esta citação.

O gás rico em NO_x que vem dos trocadores de calor é alimentado no fundo da Coluna de absorção pela Corrente [10] e sai pelo topo desta, representada pela Corrente [12]. A água de absorção é alimentada no topo da coluna pela Corrente [11] à temperatura de 30 °C. Todo ácido nítrico produzido sai pelo fundo da coluna e é conduzido para um sistema de armazenamento fora da unidade pela Corrente [13].

A Corrente [12] que contém o gás de cauda é conduzido para um sistema de abatimento de NO_x, para que seja realizado o controle das emissões da planta. O sistema de abatimento não foi representado pelo mesmo motivo pelo qual os compressores e a caldeira também não foram.

Com esta descrição em mente foi estipulada uma metodologia de pontos a serem examinados. Como já mostrado anteriormente no Capítulo 2, o bom desempenho do sistema de absorção, depende do conjunto de variáveis: temperaturas, pressão concentração de oxigênio e água. A melhor maneira de avaliar a influência dessas variáveis, é analisando uma análise paramétrica avaliando os resultados obtidos visando aumento da produção de ácido nítrico e redução da emissão de gases.

4- Metodologia de trabalho

Para que a planta de ácido nítrico fosse avaliada, foi utilizada uma ferramenta computacional de simulação de processo que permitiu avaliar modificações das variáveis operacionais e configurações do processo, gerando diferentes cenários de operação da planta. Cada um dos cenários foi estudado. As possíveis modificações podem ser: mudança de variáveis de processo, a inserção de novos equipamentos ou trocas de internos nas colunas ou trocadores.

Estas possibilidades podem ser levantadas de acordo com a avaliação. A exploração de novos equipamentos ou configurações internas é relevante e pode levar uma unidade industrial a um novo patamar, mas deve-se explorar ao máximo o sistema, como este foi concebido e configurado. Esta abordagem é a mesma que seria feita em uma unidade real que busca melhorar seu desempenho.

A estrutura da metodologia inicialmente elaborada é apresentada na Figura 4.1. A sequência escolhida permite com que seja feita a avaliação dos parâmetros com os dados de literatura e que à medida que o estudo e as conclusões iniciais são obtidas, sejam feitas implementações de mudanças ao longo do processo para avaliação dos resultados obtidos e possíveis desdobramentos que fazem com que o ciclo de estudo se reinicie a partir dos resultados obtidos.

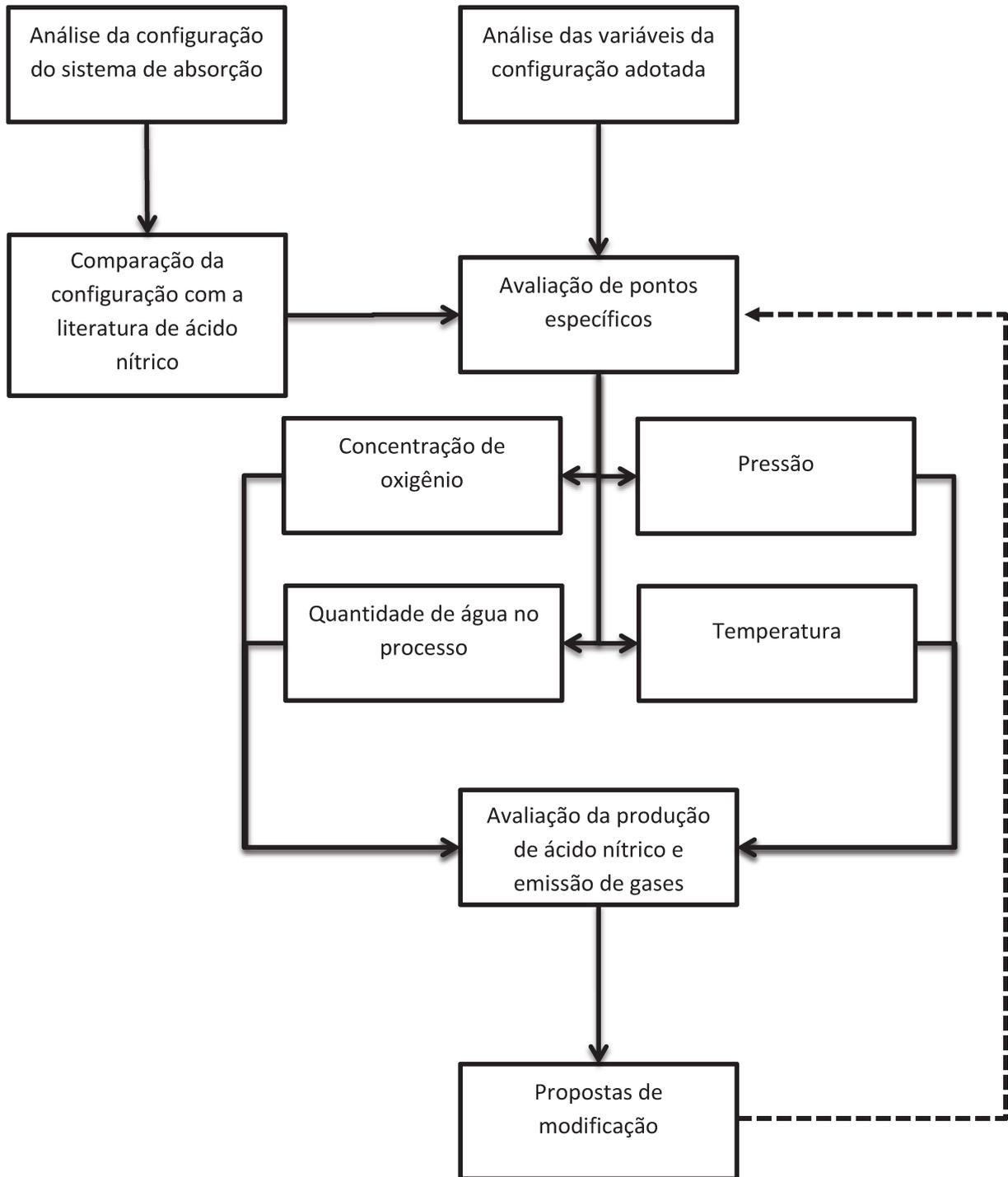


Figura 4.1: Metodologia inicial adotada para abordagem do sistema de absorção de NO_x.

Com esta sequência de análise serão feitas as avaliações dos parâmetros de processo da unidade de ácido nítrico individualmente com a finalidade de se verificar o impacto de cada variável escolhida. Para que a exploração seja realizada é necessário avaliar o modelo escolhido para a simulação do caso base e verificar se os dados obtidos podem ser considerados confiáveis.

4.1 Descrição e validação do modelo

A Figura 4.2, mostra a simulação feita no programa ProSim Plus versão para ácido nítrico, muito semelhante ao esquema apresentado na Figura 3.1 que descreve o estudo de caso. Nela é possível ver a representação dos equipamentos que compõem a planta de ácido nítrico. A simulação levou em consideração a planta como um todo e não somente a coluna de absorção e seus respectivos sistemas de troca térmica. Não foram considerados tanques intermediários, sistemas de utilidades (como a caldeira de produção de vapor) e possíveis integrações energéticas.

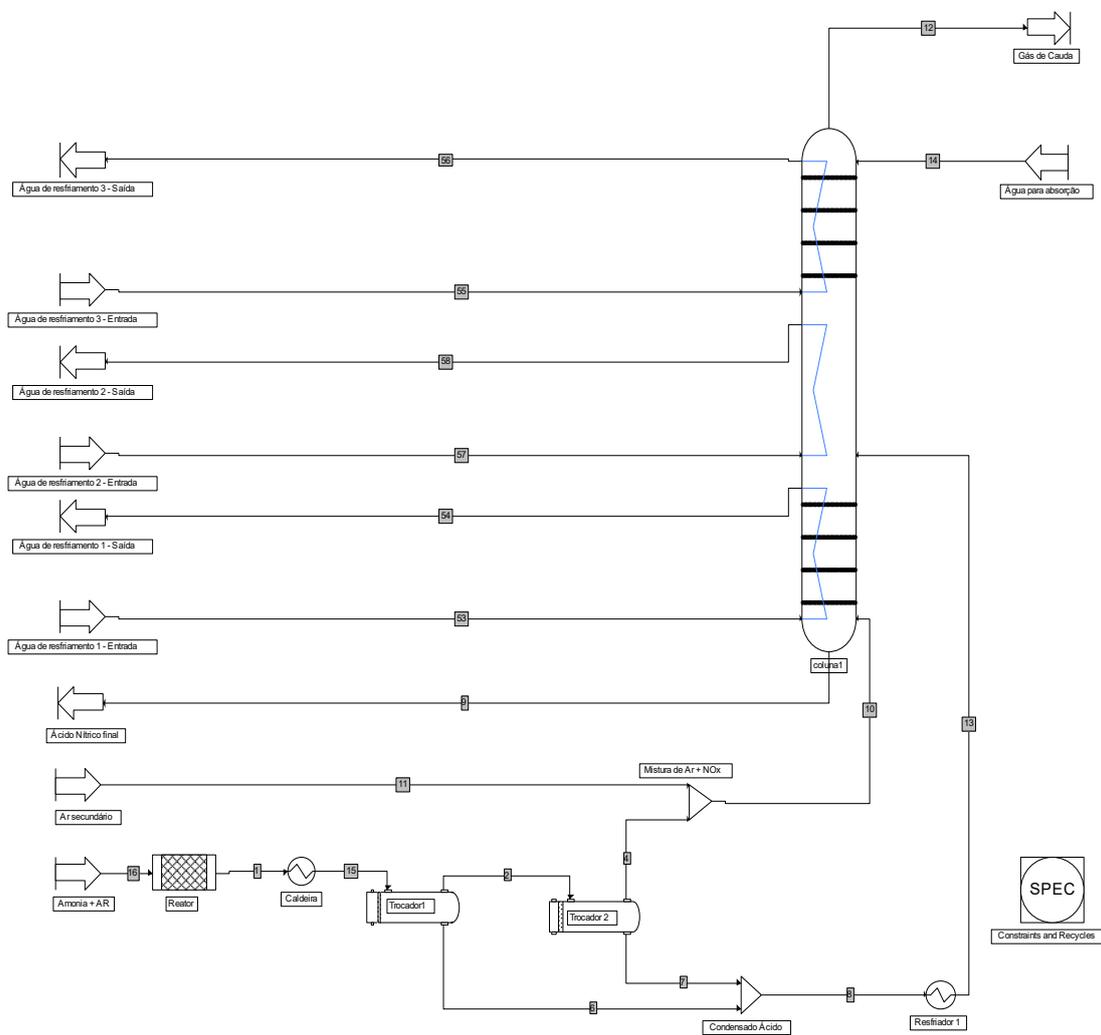


Figura 4.2: tela do simulador ProSim Plus com a simulação do estudo de caso apresentado.

Com relação ao pacote termodinâmico, o programa sugere um pacote próprio específico para ácido nítrico, que é de propriedade da ProSim. Como o pacote escolhido é fechado, uma pequena comparação foi feita para mostrar as diferenças entre o pacote escolhido e o modelo de Engels. O modelo de Engels é baseado no trabalho de Hermann Engels, e foi escolhido por ter sido feito para o cálculo de equilíbrio de fases (equilíbrio líquido-vapor) e propriedades termodinâmicas (entropia e entalpia) de soluções aquosas de ácidos fortes. Pontos específicos que são levados em consideração por esse modelo são: lidar com a dissociação de ácidos em meio aquoso, equilíbrio líquido-vapor envolvendo azeótropos como nítrico e água e a entalpia de diluição.

Este breve comparativo executado, usa as variáveis que serão exploradas neste trabalho. A experiência do autor neste assunto mostra que o pacote da ProSim é bom e tem aderência a uma planta industrial. Este pequeno comparativo pode ser visto na Tabela 4.1. Ele foi feito alterando o pacote termodinâmico da simulação, e mantendo todas as configurações e dimensionamento relativos aos equipamentos utilizados.

Os equipamentos utilizados na simulação têm opções próprias para determinação das equações utilizadas. Como há opções em literatura para estes cálculos, estas opções foram inseridas no programa pela própria ProSim e podem ser alteradas de acordo com a necessidade do usuário.

A tela de escolha de equações, para colunas de recheio e para a colunas de prato podem ser vistas na Figura 4.3 e Figura 4.4. Na simulação proposta só há coluna de pratos. A série de equações escolhidas pode ser vista na Tabela 4.2. As equações escolhidas são as mais novas e específicas publicadas para ácido nítrico, além disso, a sequência de equações escolhidas já produziu resultados satisfatórios em simulações anteriores de sistemas de plantas de ácido nítrico com o autor, e no presente trabalho quando a simulação foi solicitada para comparação do sistema de absorção também foram obtidos resultados satisfatórios.

Tabela 4.1: Comparativo do caso base de simulação do estudo entre o pacote para ácido nítrico da empresa ProSim e o modelo de Engels

Parâmetros operacionais	Nítrico específico	Engels	Desvio (%)
Temperatura da água de resfriamento (°C)	30	30	-
Pressão de operação (kPa)	492,59	492,59	-
Alimentação de água de absorção (kmol)	166,52	166,52	-
Produção de ácido nítrico (kmol/h)	112,49	112,52	0,03
Concentração de ácido nítrico final (%)	58,04	58,04	0,01
Emissão de NOx no gás de cauda (ppm)	2374,93	2332,38	1,82

Oxidation reaction rate constant

Calculated from

Equilibrium of N2O3 formation

Calculated from

Equilibrium of the nitrogen oxides-water nitric acid system

Calculated from

Gas liquid interfacial area

Calculated from

Dimerisation equilibrium constant

Calculated from

Equilibrium of nitrous acid disappearance

Calculated from

Transfer coefficient for the absorption of N2O4

Calculated from

Liquid holdup in the packing

Calculated from

Figura 4.3: Página de configuração da coluna de recheio no programa ProSim Plus HNO₃, mostrando as equações escolhidas para simulação.

Correlations

Oxidation reaction rate constant

Calculated from

Koukolik

Dimerisation equilibrium constant

Calculated from

Koukolik

Equilibrium of the nitrogen oxides-water nitric acid system

Calculated from

Zhidkov

Figura 4.4: Página de configuração da coluna de pratos refrigerados no programa ProSim Plus HNO₃, mostrando as equações escolhidas para simulação.

Tabela 4.2: Equações utilizadas na simulação da coluna de pratos no programa ProSim Plus HNO₃.

Reação	Equação	Fonte
Equação (2.10)	$\ln k_1 = \frac{1289,2}{T} - 1,18248$	Koukolik e Marek (1968)
Equação (2.11)	$\ln k_3 = \frac{6891,64}{T} - 21,24366$	Koukolik e Marek (1968)
Equilíbrio termodinâmico (NO _x -H ₂ O-HNO ₃)	$\log k_4 = 6,5235 - \log\left(\frac{0,85}{0,85 - \omega}\right) + 2,2215 \log\left(\frac{1}{\omega}\right) - 5,618\omega - 0,0485\omega^2 + 0,01666\omega T$ $k_4 = \frac{P_{NO}}{P_{NO_2}^3}$	Zhidkov (1971)
Eficiência de absorção	$\eta = \alpha + KC_{HNO_3} + 0,0041P^{1,85} + 0,0067h - 0,002(T - 273,15) - 0,43V_g$ $\log_{10}\alpha = -0,35 - 0,01s - 0,357\log_{10}d$ $K = 0,0071 + 2,10^{-4}P - 0,015V_g$	Atroschenko (1974)

Colunas de pratos refrigerados são comuns no universo de produção de ácido nítrico, sendo amplamente utilizadas e já citadas no Capítulo 2.

Este tipo de equipamento pode ser encontrado em literatura inclusive com equações de modelagem. Ele é estudado e mostrado por Atroschenko *et al.* (1965), Zhidkov *et al.* (1971), Zhidkov *et al.* (1974), Joshi *et al.* (1985), Chatterjee, e Joshi (2008), que utilizaram colunas de pratos refrigerados, ou tiveram parte dos estudos feitos em colunas deste tipo.

O alvo da simulação com o pacote termodinâmico, equações e dimensionamento proposto foi se aproximar de uma planta real de ácido nítrico. Em literatura há alguns exemplos de unidades simuladas, a maior parte operando com pressão mais alta que o modelo proposto. Há poucos exemplos de unidades de média ou de baixa pressão.

Ray e Johnston (1989), Chatterjee e Joshi (2008), e Liu *et al.* (2013), são exemplos de sistemas de absorção que trabalharam a pressão alta. Este tipo de sistema tem um nível de emissões mais baixo, geralmente abaixo de 1000 ppm de NO_x, chegando a patamares menores que 200 ppm.

Holma e Sohlo (1979), mostraram um exemplo de planta operando a média pressão e foi a referência utilizada para a simulação deste trabalho.

Há ainda trabalhos como o de Kankani *et al.* (2015), que não se comparam a nenhuma referência externa mas cobriram amplas faixas de pressão. Este tipo de comparativo acaba passando por sistemas de média e alta pressão.

A Tabela 4.3 mostra os níveis de emissão e concentração de produto final para as diferentes plantas citadas e os resultados do cenário base da simulação deste trabalho.

Tabela 4.3: Dados de operação de diferentes plantas de ácido nítrico para diferentes autores.

Trabalhos	Pressão de operação (kgf/cm ²)	Temperatura da água de resfriamento (°C)	Concentração de HNO ₃ (%)	NO _x emitido no gás de cauda (ppm)
Ray e Johnston (1989)	9,68	7	60,0	<1000
Chatterjee e Joshi (2008)	12,03-13,20	20	59,63 – 60,03	<200
Liu et al. (2013)	10,95	30	59,7	152
Holma e Sohlo (1979)	5,58	15 - 20	61,0	1090
Caso Base	5,023	30	58,0	2375

Apesar da comparação mostrar que o estudo de caso é a unidade com mais emissões e menor concentração de ácido nítrico, isso é compreendido por conta da diferença de pressão e da temperatura da água de resfriamento. Se aumentarmos a pressão do sistema e modificarmos a temperatura de resfriamento, sem alterar o dimensionamento da simulação, teremos diferentes cenários com relação à emissão de NO_x no gás de cauda do sistema de absorção. Entretanto a concentração de ácido nítrico final está mais relacionada a inserção de água de absorção e meta de produção com relação a concentração de ácido nítrico final.

A Tabela 4.4 mostra a diferença com relação a modificações de pressão e a temperatura da água de resfriamento, na quantidade de NO_x emitido.

As modificações citadas trazem a simulação proposta para o mesmo patamar que as unidades mostradas em diferentes artigos. O que foi feito aqui foi simplesmente trocar a pressão de operação e a temperatura da água de resfriamento de acordo com o que foi reportado pelos autores. Isso prova que além das escolhas de equações

parecerem adequadas, o impacto pesado da temperatura e pressão em um sistema de absorção.

Tabela 4.4 :Dados de operação de diferentes plantas de ácido nítrico para diferentes autores e comparativo com o arranjo de simulação feito para o estudo.

Trabalhos	Pressão de operação (kg _f /cm ²)	Temperatura da água de resfriamento (°C)	Concentração de HNO ₃ (%)	NOx emitido no gás de cauda (ppm)
Ray e Johnston (1989)	9,68	7	60,0	<1000
Simulação (dados Ray/Jonhston)	9,68	7	57,5	102,6
Chatterjee e Joshi (2008)	12,03-13,20	20	59,63 – 60,03	<200
Simulação (dados Chatterjee/Joshi)	13,2	20	58,0	60,34
Liu et al (2013)	10,95	30	59,7	152
Simulação (dados Liu)	10,95	30	57,9	124
Holma e Sohlo (1979)	5,58	15 - 20	61,0	1090
Simulação (dados Holma/Sohlo)	5,58	15	57,8	1093
Simulação (original)	5,023	30	58,0	2375

Esta avaliação mostra que o caso base com o modelo escolhido é robusto e pode ser considerado adequado para a avaliação da unidade de ácido nítrico proposta. Na sequência a exploração do caso base será realizada. As variáveis de processo definidas serão avaliadas individualmente e posteriormente em conjunto para que a melhor configuração de planta seja definida.

5 - Resultados e discussão

A primeira avaliação foi feita levando em consideração os parâmetros principais (variáveis operacionais) para garantir o funcionamento adequado do sistema de absorção: concentração de oxigênio presente, pressão de operação, temperatura das colunas, vazão de água de absorção. Os parâmetros principais a serem monitorados foram o nível de emissão de NO_x no gás de cauda da coluna de absorção, a quantidade de ácido nítrico gerado no fundo da coluna e a concentração do produto final. Todos os números avaliados foram retirados da simulação rodando o caso base. Os dados de entrada e resultados podem ser vistos na Tabela 3.1.

Com os resultados iniciais encontrados, a exploração parte para um segundo nível em que os principais parâmetros de reação serão modificados e avaliados individualmente para que seu impacto sobre o produto final e as emissões possa ser verificado. Na sequência esta mesma análise será realizada com a combinação dos melhores parâmetros encontrados individualmente

5.1.1 Vazão de ar secundário

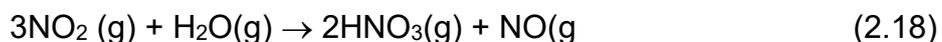
A quantidade de oxigênio é um parâmetro fundamental para oxidação do NO, e nem sempre é levado em consideração em estudos relativos à produção de ácido nítrico. Em uma planta geralmente esta concentração é modificada pela vazão de ar que é utilizada no processo, seja ela no reator de oxidação de amônia ou pela adição de ar extra.

A concentração de oxigênio é bem explorada por Joshi *et al.* (1985) que avalia a razão molar de oxigênio com relação à quantidade de NO presente na corrente de entrada. Neste caso o valor mínimo seria o estequiométrico de 0,5 mol de oxigênio para cada mol de NO. Este valor é compreendido pela Equação 2.10.



No entanto o valor ideal deve ser maior devido a geração de NO que temos à medida que o processo avança muda, já que é gerado NO quando NO₂ e N₂O₄ são absorvidos em água. O valor mínimo para oxidação completa seria de 0,75 e não 0,5,

segundo Joshi *et al.* (1985). Este valor é confirmado quando além da Equação 2.10, utilizamos na análise a Equação 2.18. Esta razão molar de oxigênio na reação química será considerada no trabalho a concentração de oxigênio.



Chatterjee e Joshi (2008) quando simularam um sistema de produção de ácido nítrico do tipo *single pressure* fizeram uma análise ampla sobre o assunto. Entre outros parâmetros explorados, como pressão e temperatura a concentração de oxigênio é alterada via alimentação de ar. O estudo avaliou diferentes quantidades de excesso de ar e seu impacto sobre a temperatura em pressão fixa de trabalho. O ar em excesso varia de 4,98% a 8,54%. Esta variação tem relação direta com as limitações de emissão de NO_x no gás de cauda. Na medida em que há uma alteração de temperatura na coluna de absorção para uma mesma pressão a quantidade de ar deve ser alterada. Um exemplo dado no trabalho em questão mostra um aumento da vazão 1,5% no ar para uma mudança de 10 °C na temperatura do sistema de absorção. O aumento é compreensível uma vez que a temperatura mais baixa favorece a oxidação do NO, como já destacado no Capítulo 2.

Liu *et al.* (2013) fizeram um comparativo com relação a concentração de de oxigênio no meio a ser absorvido, mas não há um aprofundamento com relação a razão molar de oxigênio e NO no meio. O efeito do aumento de oxigênio, (de 4% até 6,5%) é sentido com um pequeno aumento na concentração final de ácido nítrico, (variação de menos de 0,5%) e uma grande queda na quantidade de NO_x perdido no gás de cauda da unidade (cerca de 260 ppm para 120 ppm).

Kankani *et al.*(2015) mostraram em seu trabalho de intensificação de processo um foco na concentração de oxigênio e modificações em uma unidade de produção de ácido nítrico com inserção de oxigênio puro no sistema de absorção. Embora não se trate da mesma situação da simulação deste trabalho que é feito com entrada de ar, a análise é muito interessante. Os efeitos de um aumento da concentração de oxigênio sobre o dimensionamento do sistema podem ser interpretados como oportunidades para colunas de absorção já construídas uma vez que o aumento da concentração de oxigênio mostra

que o diâmetro da coluna pode ser menor e isso leva a pensar que em uma coluna já construída uma alteração deste tipo aumenta o volume de oxidação entre estágios.

O uso de outros gases como ozônio é discutido também em literatura. Há referências antigas como Webb (1923), e novas como Skalska *et al.*(2012) e oferecidas comercialmente por grandes produtores de gases como Linde e Mersser.

Na simulação deste trabalho a razão molar entre oxigênio e NO na entrada do sistema de absorção é de 1,58. Este número já representa uma quantidade de oxigênio suficiente para oxidação do NO como reportado por Joshi *et al.* (1985). Esta condição de partida representa o dobro do mínimo necessário. Parte do oxigênio vem ainda do reator de oxidação de amônia que alimentado com uma razão molar de 1,72 de oxigênio para cada mol de amônia. O restante do oxigênio é provido por uma corrente de ar alimentado na entrada da coluna de absorção. O valor inicial desta corrente é de 189,90 kmol.

A análise inicial é semelhante à feita por Chatterjee e Joshi (2008) e Liu *et al.* (2013), com a variação da alimentação de na entrada da coluna sem alterar a quantidade inserida no reator de oxidação de amônia para que não houvesse alteração na saída dos trocadores de calor. As alterações da entrada extra de ar só afetaram a entrada do sistema de absorção.

Vazões menores do que o valor estipulado para a simulação mostraram queda na produção de ácido nítrico e aumento na emissão de NO_x. Variando a vazão de ar entre 189,90 kmol/h e 241,69 kmol/h houve redução das emissões e aumento de produção de ácido nítrico. Valores maiores do que 241,69 kmol/h mostraram redução na produção e redução no NO_x emitido. Os resultados da análise podem ser vistos na Tabela 5.1, e na Figura 5.1.

Tabela 5.1: Avaliação da simulação para diferentes vazões de ar secundário (caso base em destaque).

Vazão de ar secundário (kmol/h)	NO _x (ppm)	Produção de Ácido Nítrico (kmol/h)	Variação de emissão (%)	Variação de produção (%)
138,11	4083,80	111,06	72,00	-1,30
172,64	2702,50	112,23	13,80	-0,20
189,90	2374,93	112,50	0,00	0,00
207,16	2153,17	112,68	-9,30	0,20
241,69	1881,43	112,89	-20,80	0,30
276,22	1735,03	112,99	-26,90	0,40
310,74	1657,50	113,03	-30,20	0,50
345,27	1623,73	113,02	-31,60	0,50
379,80	1621,27	112,98	-31,70	0,40
414,33	1643,69	112,90	-30,80	0,40

Por se tratar de uma medição de concentração no gás de cauda não é surpreendente a redução do NO_x emitido, devido a um efeito de diluição. A queda na produção a partir de um certo número pode ser atribuída ao efeito de “*stripping*” que é utilizado em muitas plantas de ácido nítrico, geralmente em uma coluna de absorção separada do circuito principal. Esta coluna é comumente conhecida como “*bleacher*” ou coluna de branqueamento.

Este equipamento tem como função principal remover gases dissolvidos com o ácido nítrico final e retorná-los para o processo. Esta etapa é citada na literatura com, por exemplo, em Ray e Johnston (1989), Kirk-Othmer (2012) e Ullman (2012). Ingale *et al.*(2009) incluíram em seu modelo de absorção esta coluna citada. Este efeito de branqueamento é conseguido com a passagem de ar pois a pressão parcial dos óxidos de nitrogênio é baixa. O NO é removido do líquido e posteriormente oxidado a NO₂, enquanto um residual de ácido nitroso sofre decomposição.

Esta é uma citação relevante e que explica o efeito observado na simulação que não melhora sua produção de nítrico indefinidamente com a adição de ar, como pode ser visto na Tabela 5.1 que mostra o ponto ótimo com a alimentação de ar secundário em 310,74 kmol/h.

Podemos também pensar em outra forma de abordar a oxidação de NO na coluna. Esta reação é a mais exotérmica que acontece no sistema. Este é um fato que acaba sendo um problema para o sistema de absorção uma vez que sua eficiência é beneficiada por temperaturas baixas. Outro fato importante é que esta é uma reação que acontece em fase gasosa. Isso faz com que o espaço vazio entre pratos seja importante uma vez que a tendência é de que as reações em fase gasosa aconteçam nesse espaço. Sendo assim, o aumento da quantidade de oxigênio no sistema indica um aumento significativo na quantidade de gás total, o que pode levar a um volume reacional insuficiente no sistema de absorção onde a maior parte deve ser oxidada. Com isso posto uma outra maneira de abordar o problema da quantidade de oxigênio e a razão entre oxigênio e NO, seria calcular o volume reacional, por uma aproximação a um PFR (*plug flow reactor*), como descrito por Joshi *et al.* (1985). Fazendo com que a reação de oxidação do NO ocorra majoritariamente fora da coluna faz com que este equipamento seja mais dedicado a absorção, o que deve reduzir a emissão de NO_x do sistema.

Tendo isso em mente foi realizada uma avaliação de volume reacional para oxidação de NO e seu efeito sobre a produção e emissão de NO_x, apresentado no próximo item.

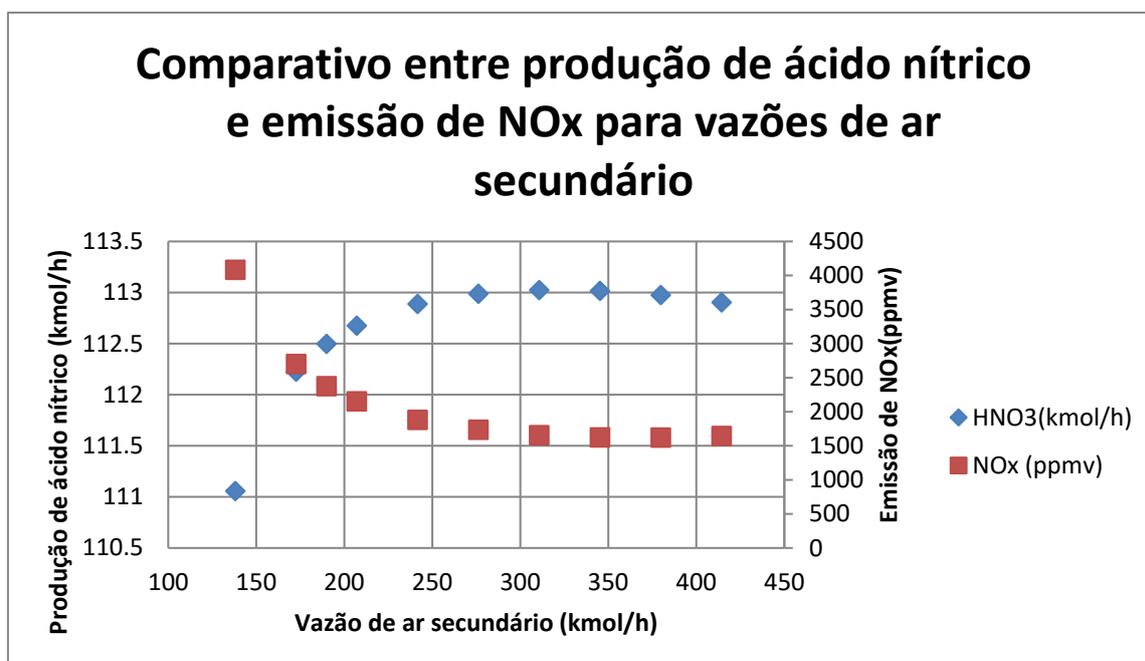


Figura 5.1: Comparativo entre o ácido nítrico produzido e a emissão de NO_x no gás de cauda do sistema de absorção para diferentes vazões de ar secundário.

5.1.1.1 Volume reacional

O cálculo do volume reacional leva em consideração a pressão do sistema e a temperatura da corrente de entrada da coluna, sendo que a temperatura será outro ponto explorado nos resultados. Este tipo de análise faz sentido se levarmos em consideração que a quantidade de oxigênio disponível no meio seria o suficiente para oxidação do NO. Como citado no tópico anterior a razão de oxigênio para NO deve ser de 0,75 para que a oxidação total seja possível. A simulação em questão tem o valor desta razão em 1,58, portanto se houver o volume reacional necessário deveríamos ter a oxidação total do NO.

Para avaliação foi considerado o modelo descrito por Joshi *et al.* (1985), mostrado na Equação 5.1. O modelo tem foco no cálculo do volume reacional para oxidação do NO, e não leva em consideração a absorção dos demais componentes gerados subsequentemente. Este tipo de avaliação é importante para que se tenha sensibilidade com relação à proposta dos parâmetros a serem modificados uma vez que alterando a concentração de oxigênio, temperatura e pressão os efeitos serão sentidos diretamente no sistema de absorção. Esta modificação certamente trará uma maior carga térmica ao sistema de absorção, pela exotermia da reação de oxidação do NO. Este tipo de cálculo também pode ser utilizado para checagem da alimentação de oxigênio ou ar extra na planta. Isso seria possível se considerarmos os volumes de diferentes equipamentos e a concentração de oxigênio e NO na entrada destes.

$$V_r = \frac{12M_G U_m (1+b)}{K_p \left(\frac{1}{1+b}\right)^2 p^2} \left\{ \frac{1}{(3-4b)^2} \ln \frac{2b}{3} \left(\frac{3-2\beta}{2b-\beta} \right) + \frac{2\beta}{3(4b-3)(3-2\beta)} \right\} \quad (5.1)$$

V_r = Volume do reator (m³)

p = Pressão de operação (atm)

U_m = Volume molar de gás (m³/kmol)

b = Razão molar entre oxigênio e óxido nítrico

M_g = Vazão molar de gás (kmol/s)

β = Conversão de óxido nítrico levando em consideração o óxido nítrico liberado na absorção do NO₂ (%)

Para realização do cálculo, considerando o cenário proposto foi assumido que K_p e p são constantes ao longo do equipamento e K_p é determinado utilizando a Figura 5.2, feita a partir do trabalho de Joshi *et al.* (1985). A pressão foi considerada constante pois se trata de um processo com gás, e as perdas de carga são pequenas. Em um processo de produção de nítrico há um grande esforço para que a perda de carga do reator até a coluna de absorção seja minimizada, justamente para que a absorção ocorra de maneira mais eficiente. A constante da taxa foi considerada constante ao longo do reator como uma simplificação de cálculo, da mesma forma que foi feito por Joshi *et al.* (1985) quando foi apresentado o cálculo. A integração pode ser realizada para obter um resultado com mais precisão.

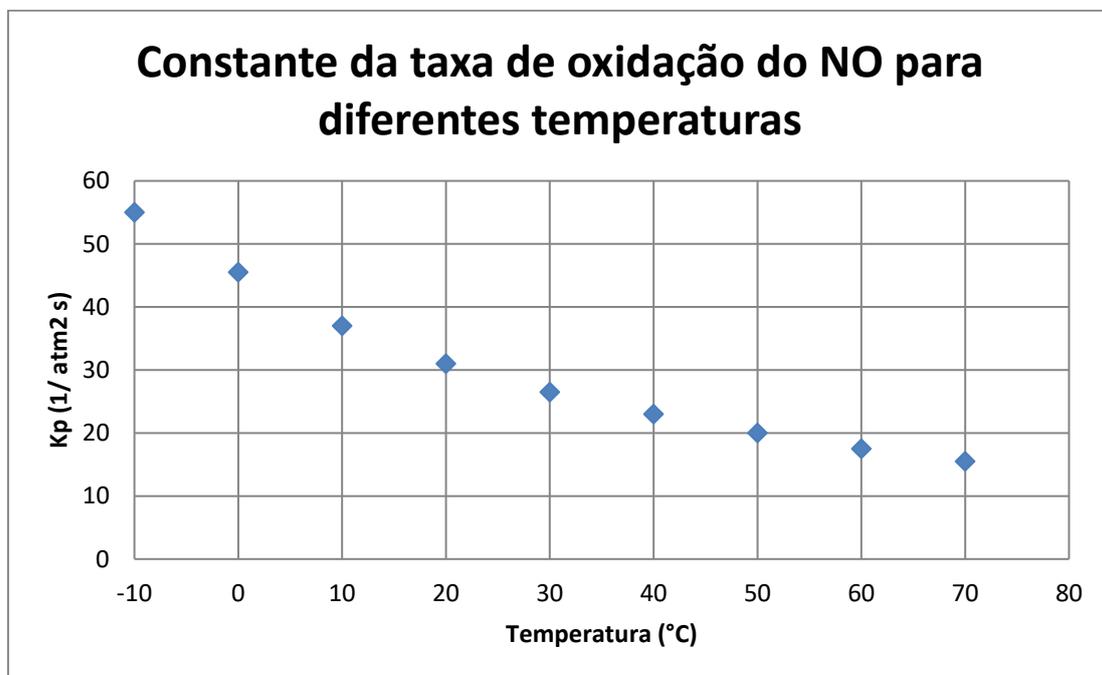


Figura 5.2: Constante da taxa de oxidação de NO para diferentes temperaturas utilizando a equação de Bodestein.

A diferença na conversão de NO pode ser vista na Figura 5.2 Os dados plotados mostram que a variação de temperatura do meio modifica a taxa. Fica claro que a queda de temperatura beneficia conversão de NO. No caso estudado não foi modificada a temperatura da corrente de entrada, e não foi realizado qualquer resfriamento no reator calculado.

Os dados de entrada para número de mols de NO, oxigênio, temperatura e pressão são os mesmos para todos os cenários calculados. Isso significa que a vazão de ar para oxidação da amônia e a corrente de ar secundário estão fixas nos valores iniciais do cenário base de simulação. O resumo destes dados pode ser visto na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Dados iniciais para avaliação do volume reacional para oxidação do NO.

NO (mols)	Razão O ₂ /NO	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)
36606,80	1,58	44,01	456

A partir dos dados apresentados foram calculados diferentes cenários de conversão de NO. Para cada cenário o produto foi um diferente volume reacional. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Volumes reacionais calculados para diferentes conversões escolhidas do NO.

Conversão NO % (cálculo)	Volume reacional calculado (m ³)
10	0,32
25	1,01
50	3,33
75	11,55
90	39,94
99	513,05

O volume reacional apresentado na simulação se traduz na inclusão de um PFR (*plug flow reactor*) no sistema. Na prática seria a colocação de um tubo com o volume adequado e monitoramento de temperatura ao longo do seu comprimento. A representação na simulação pode ser vista na Figura 5.3. Nesta há a inserção do reator ente a junção da corrente de ar e a saída de gases do Trocador de calor 2 e a coluna de absorção, isso seria o equivalente a corrente [10] da Figura 3.1 na qual foi descrito o processo no qual se apoia o caso base.

A escolha de inserir um PFR foi feita para monitorar a oxidação do NO e ter um resultado comparável com a equação utilizada e evitar efeitos posteriores que devem acontecer na coluna de absorção com a presença de água. O conteúdo saído da reação foi alimentado na coluna de absorção sem alteração de temperatura.

Na simulação a equação utilizada para oxidação do NO não foi a de Bodestein e sim a de Koukolik e Marek, portanto são esperadas diferenças de conversão entre a simulação e o sistema calculado. Os dados da Tabela 5.4, mostram o aumento do volume reacional à medida que foi imposta uma maior conversão de NO, e o aumento de temperatura na saída do reator.

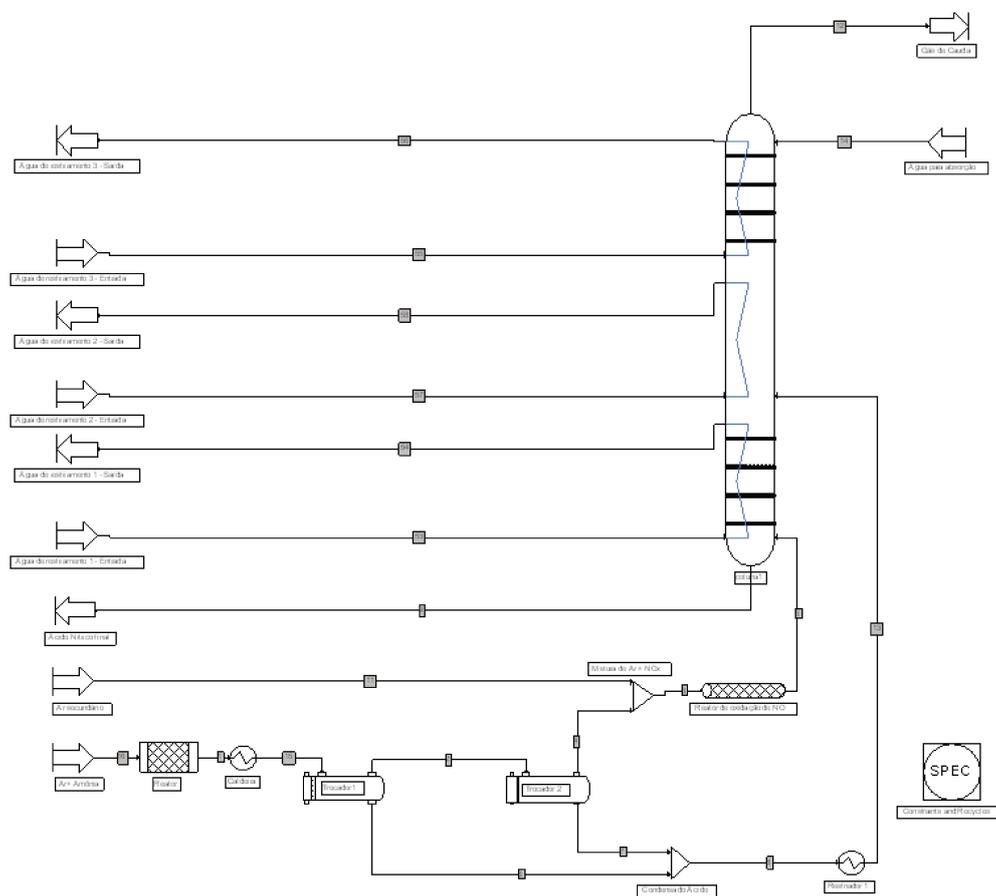


Figura 5.3: Visão da simulação de processo com a inserção do reator para oxidação do NO.

Tabela 5.4: Dados de conversão de NO na simulação e no cálculo realizado para diferentes volumes reacionais e respectivos aumentos de temperatura.

Conversão NO %(cálculo)	Conversão de NO% (simulação)	Volume reacional calculado (m ³)	Aumento de temperatura (°C)
10,00	9,82	0,32	4,50
25,00	24,03	1,01	10,92
50,00	47,67	3,33	21,59
75,00	72,73	11,55	33,25
90,00	88,91	39,94	41,14
99,00	98,91	513,05	46,19

O comportamento pode ser visto na Figura 5.4. O perfil da curva apresentada é o mesmo que veríamos no cálculo de um PFR, com a maior conversão concentrada no início do reator e uma necessidade de maiores volumes à medida que é exigida uma maior conversão da espécie escolhida. A Figura 5.4 mostra também, com um pouco mais de detalhe, os volumes com conversão abaixo de 90% uma vez que o valor de conversão para 99% é muito alto e acaba destoando dos demais na curva, fazendo com que a visualização dos volumes menores fiquem prejudicados.



Figura 5.4: Volume reacional necessário para diferentes conversões de NO propostas excluindo o valor de conversão de 99%

Outro ponto é a diferença pequena entre a equação utilizada e o resultado da simulação. A diferença atribuída está no uso da equação que estima a constante da taxa, feita no trabalho de Joshi J.B (1985) com uma variação da equação de Bodestein e da equação de Koukolik e Marek citada por Holma e Sohlo (1979) e na simulação. As diferenças entre as duas podem ser vistas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Equações para definição de k da reação de oxidação do NO.

Equação da oxidação do NO	Fonte
$\log_{10} k_1 = \left(\frac{652,10}{T} \right) - 0,7370$	Joshi J.B <i>et. al</i> (1984)
$\ln k_1 = \frac{1289,2}{T} - 1,18248$	Koukolik e Marek (1968)

Fonte: Joshi *et al.* (1985) e Koukolik e Marek (1968).

Os resultados com os diferentes volumes reacionais mostraram redução sensível de emissão e aumento pequeno de produção, além da pequena diferença no resultado do volume reacional calculado com diferentes equações da taxa para a oxidação do NO. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Comparativo dos volumes reacionais calculados e dos volumes reacionais obtidos na simulação feita no programa ProSim HNO₃ (caso base em destaque).

Volume reacional calculado (m ³)	NO _x (ppm)	Produção de ácido nítrico (kmol/h)	Varição de emissão (%)	Varição de produção (%)
0,00	2374,93	112,50	0,00	0,00
0,32	2374,47	112,50	-0,02	0,00
1,01	2371,88	112,51	-0,13	0,01
3,33	2365,19	112,54	-0,41	0,04
11,55	2351,18	112,59	-1,00	0,08
39,94	2335,48	112,64	-1,66	0,13
513,05	2221,66	112,68	-6,45	0,16

O comparativo entre o aumento do volume reacional e a redução da emissão de NO_x pode ser visto na Figura 5.5, em conjunto com o aumento de produção de ácido nítrico. O resultado da comparação é esperado, à medida que o volume reacional aumenta há redução da emissão de NO_x e aumento de produção.

Provavelmente uma combinação de aumento de volume reacional e queda de temperatura mostre resultados melhores. O aumento de temperatura na saída da reação é significativo alterando muito a temperatura do fundo da coluna de absorção. Isso acaba prejudicando a absorção de NO_2 e N_2O_4 . Esta mesma conclusão foi apontada por Kankani *et al.* (2015) quando eles investigaram o efeito da temperatura sobre seu sistema com inserção de oxigênio puro.

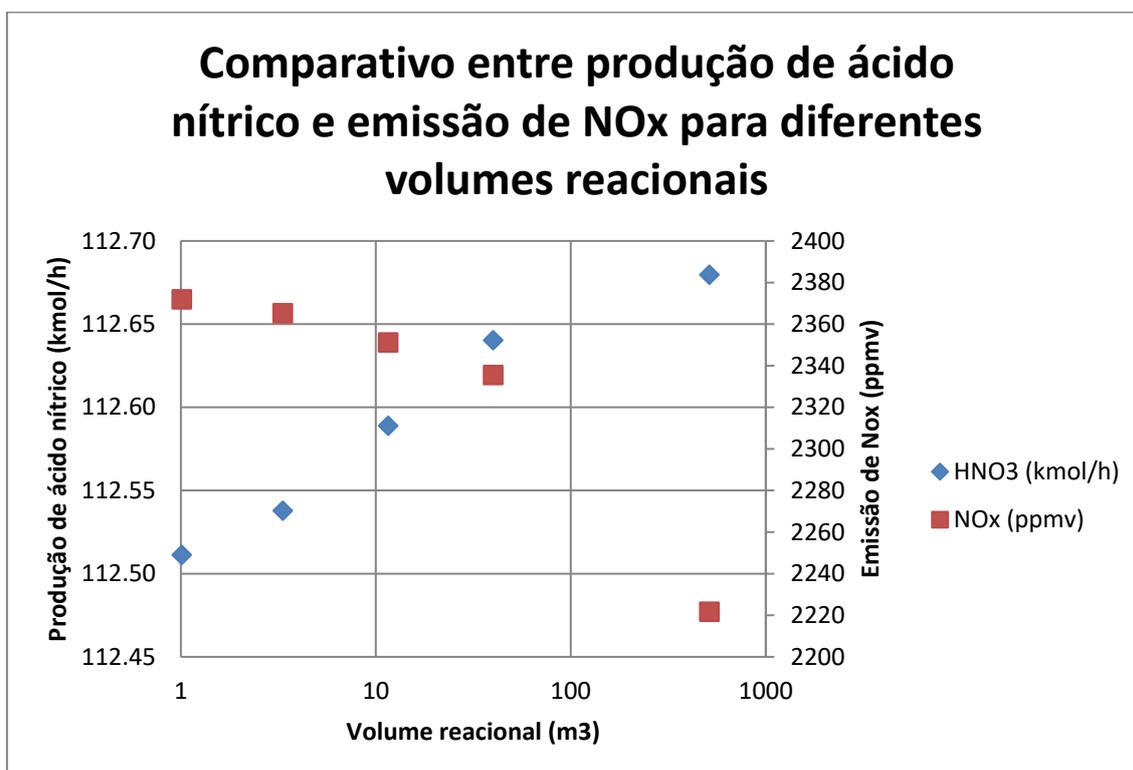


Figura 5.5: Comparativo de emissão de NO_x e aumento de produção de ácido nítrico com o aumento do volume reacional anterior a entrada na coluna de absorção.

A avaliação da inserção de uma corrente maior de ar no sistema e a adição de um PFR se mostram benéficas. Estas alterações têm impacto no processo, especialmente na redução da perda de NO_x do sistema de absorção. Certamente estas modificações seriam consideradas em um processo real uma vez que a modificação da vazão de ar

depende somente da capacidade do compressor, e a inserção de um PFR não é complexa comparada por exemplo a colocação de um novo reator de oxidação de amônia ou mesmo uma nova coluna de absorção.

5.1.2 Pressão de operação

A pressão de operação deste sistema é mantida pelo compressor de ar no início do processo. Não há outro ponto em que haja um equipamento para aumentar a pressão, uma vez que a planta simulada é um modelo do tipo *single pressure*. A pressão de operação não é um parâmetro alterado normalmente na produção do ácido nítrico. Isso se deve ao desenho da unidade de produção que em geral tem um foco específico com todos seus equipamentos dimensionados para operação na faixa de pressão desejada. Como citado no Capítulo 1 as plantas de produção de ácido nítrico se dividem em dois grupos, as *single pressure* onde o compressor na alimentação do reator de oxidação de amônia determina a pressão do sistema e as *dual pressure* onde o compressor entre a reação de oxidação de amônia e o sistema de absorção dita como a planta opera. As plantas do tipo *single pressure* ainda tem uma segunda classificação que as organiza entre plantas de baixa pressão, média pressão e alta pressão. Thiemann *et al.* (2012), traz uma classificação que pode ser vista na Tabela 5.7 que ilustra as diferentes faixas de pressão.

Tabela 5.7: Faixas de pressão de operação de unidades de produção de ácido nítrico e classificação de tipo de unidade.

Faixa de pressão de operação (kPa)	Tipo de unidade
100 à 220	Baixa pressão
230 à 600	Média pressão
700 à 1100	Alta pressão

Outro fator que é considerado para escolha e manutenção da planta de produção de ácido nítrico, ligado diretamente a pressão é a de perdas de catalisador. Unidades que operam em pressão mais baixa acabam perdendo menos catalisador ao longo da campanha de operação enquanto unidades de pressão mais alta perdem mais

catalisador ao longo de sua operação. Os mecanismos de perda não serão detalhados e informações básicas sobre o assunto podem ser encontradas no Ullmann (2012) e no Kirk-Othmer (2012).

Na análise realizada a expectativa é de que pressão mais alta certamente colabora com o aumento da produção de ácido nítrico e com a redução de emissões do sistema. O seu efeito sobre a absorção dos gases, pode ser visto na Equação 2.22, Equação 2.23 e Equação 2.24 já que o aumento da pressão fará com que haja um aumento na pressão parcial dos gases e um aumento também na taxa de absorção.

A oxidação de NO também será afetada positivamente pelo aumento da pressão. Apesar da Equação 2.21 não considerar a pressão parcial de NO ou de oxigênio, Chatterjee e Joshi (2008) e Kankani *et al.* (2015), destacaram que o aumento da pressão vai aumentar a pressão parcial de oxigênio e NO no meio fazendo com que haja também aumento na taxa de oxidação de NO. O mesmo efeito foi destacado por Sherwood e Pigford (1952). Liu *et al.* (2013) e Holma e Sohlo (1979), destacaram em seus trabalhos a queda na emissão de NO_x com o aumento de pressão do sistema. Holma e Sohlo (1979), ainda citaram que é fácil entender por que tantas colunas de absorção de NO_x estão migrando para operação em alta pressão. As avaliações feitas para a simulação mostram o mesmo comportamento descrito pelos demais pesquisadores que estudaram o tema. A Tabela 5.8, mostra que pela pressão do sistema a maior vantagem é operar em pressões mais altas. Essa vantagem é clara tanto sobre o ponto de vista de emissões de NO_x quanto do de produção de ácido nítrico.

Tabela 5.8: Avaliação da simulação para diferentes cenários de aumento de pressão da unidade.

Pressão de entrada na coluna (kPa)	NO _x (ppm)	Produção de ácido nítrico (kmol/h)	Varição de emissão (%)	Varição de produção (%)
257,91	31858,80	83,54	1241	-25,7
355,98	6572,08	108,84	177	-3,2
456,01	2374,93	112,50	0	0,0
588,40	967,17	113,42	-59	0,8
686,47	578,39	113,61	-76	1,0
846,31	296,44	113,80	-88	1,2
882,60	258,56	113,80	-89	1,2

Esta é uma modificação com um grande potencial para a unidade, embora seja complexa para ser executada. A mudança na pressão acaba de certa forma descaracterizando a unidade de produção de ácido nítrico. Quando pensamos em uma unidade industrial a mudança de pressão pode ter implicações grandes relativas aos equipamentos existentes, uma vez que estes foram dimensionados para outra pressão de operação, e até no planejamento de campanha do catalisador utilizado na oxidação da amônia. Do ponto de vista técnico é fácil observar a grande redução na emissão de NO_x e um pequeno aumento na produção. Isso acaba indicando por que tantas unidades de produção de ácido nítrico e trabalhos nesta área são feitos com unidades de alta pressão.

5.1.3 Temperatura da água de resfriamento

As temperaturas das colunas são muito importantes para as reações que ocorrem no sistema de absorção. Em uma unidade, este valor é determinado pela temperatura e vazão da água de resfriamento utilizada no sistema.

Em geral em processo de absorção de gases a temperatura deve ser baixa. No caso da absorção de NO_x não só o processo de absorção é beneficiado como as reações que acontecem no meio, na sua maior parte, também são.

Operações com baixas temperatura para absorção de gases e oxidação de NO foi discutida por diversos autores como Webb (1923), Joshi *et al.* (1985), Sherwood e Pigford (1952). Também foram feitas avaliações com relação a mudanças de temperatura e a produção de ácido nítrico e emissão de gases nitrosos. Este tipo de análise pode ser encontrada em trabalhos como os de Holma e Sohlo (1979), Chaterjee e Joshi (2008), Liu *et al.* (2013) e Kankani *et al.* (2015). Em todos os casos a recomendação de baixa temperatura está ligada à oxidação do NO.

Outro ponto relevante é que todos destacam que a redução de temperatura excessiva não é sempre benéfica globalmente, já que há um custo de energia associado à redução da temperatura da água.

Chatterjee e Joshi (2008) quando analisaram a otimização de uma unidade *single pressure* operaram entre 40 °C e 50 °C nas colunas de absorção para uma unidade produzindo ácido nítrico a 60%, mas compensam a temperatura com aumento no excesso de ar e aumento de pressão. Um fato interessante neste caso é que uma das conclusões do estudo é de que a queda de 10 °C na temperatura da coluna poderia levar a uma redução de custo de 1,1% com emissão de 200 ppm de NO_x no gás de cauda, um limite de emissão imposto no estudo. A maior preocupação neste caso era com o fundo da coluna que necessita de um resfriamento maior por se tratar da zona de oxidação do NO.

Na simulação realizada para o estudo a premissa foi de um sistema de água de resfriamento que operasse a temperatura inicial de 30 °C. Seguindo a mesma linha a água utilizada no sistema de absorção também mantém a mesma temperatura. O perfil de temperatura apresentado pela coluna inicialmente pode ser visto na Figura 5.7 e na Tabela 5.11. Uma observação a ser feita é que é considerado o fundo da coluna o estágio 60 enquanto o topo o estágio 1.

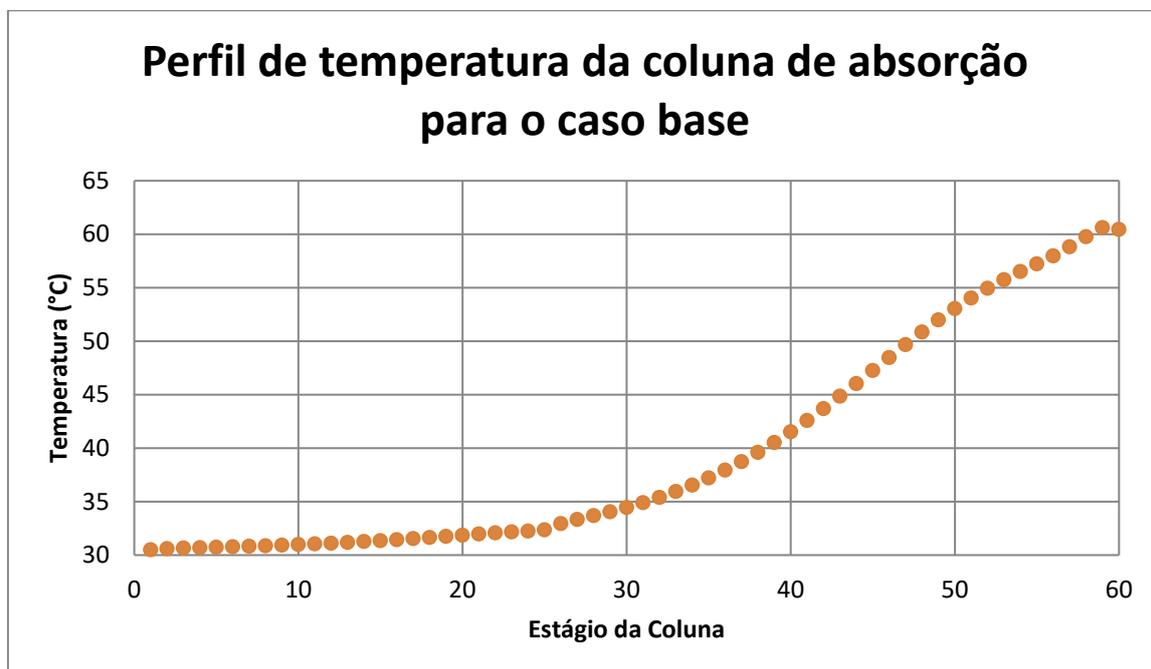


Figura 5.6: Perfil de temperatura da coluna de absorção para a configuração determinada como caso base.

Nesta mesma tabela podemos ver a temperatura da água na entrada das serpentinas de resfriamento e na saída. Este tipo de dado é possível de ser calculado devido ao balanço de energia realizado que leva em consideração os parâmetros

reacionais além da área das serpentinas em cada estágio da coluna. Lembrando que todos os pratos são resfriados por um conjunto de serpentinas.

Tabela 5.9: Perfil de temperatura para fase líquida, gasosa e as temperaturas de água de resfriamento na entrada e na saída das serpentinas da coluna de absorção para o caso base.

Estágio	Temperatura do líquido (°C)	Temperatura do gás (°C)	Temperatura de entrada da água (°C)	Temperatura de saída da água (°C)
1	30,49	30,49	30,00	30,31
2	30,61	30,76	30,00	30,38
3	30,66	30,82	30,00	30,41
4	30,70	30,87	30,00	30,44
5	30,74	30,92	30,00	30,46
6	30,78	30,97	30,00	30,49
7	30,83	31,03	30,00	30,52
8	30,88	31,09	30,00	30,55
9	30,93	31,15	30,00	30,58
10	30,99	31,22	30,00	30,62
11	31,05	31,30	30,00	30,66
12	31,12	31,38	30,00	30,70
13	31,19	31,47	30,00	30,74
14	31,27	31,56	30,00	30,79
15	31,35	31,67	30,00	30,85
16	31,44	31,78	30,00	30,90
17	31,54	31,90	30,00	30,96
18	31,64	32,02	30,00	31,03
19	31,75	32,16	30,00	31,09
20	31,86	32,30	30,00	31,16
21	31,97	32,44	30,00	31,23
22	32,08	32,59	30,00	31,30

Estágio	Temperatura do líquido (°C)	Temperatura do gás (°C)	Temperatura de entrada da água (°C)	Temperatura de saída da água (°C)
23	32,17	32,72	30,00	31,36
24	32,25	32,84	30,00	31,41
25	32,37	33,01	30,00	31,48
26	32,94	33,63	30,00	31,84
27	33,33	34,08	30,00	32,08
28	33,69	34,50	30,00	32,31
29	34,06	34,94	30,00	32,54
30	34,46	35,42	30,00	32,79
31	34,90	35,94	30,00	33,07
32	35,40	36,53	30,00	33,38
33	35,94	37,18	30,00	33,72
34	36,55	37,89	30,00	34,10
35	37,21	38,67	30,00	34,51
36	37,94	39,53	30,00	34,97
37	38,73	40,47	30,00	35,46
38	39,60	41,49	30,00	36,00
39	40,53	42,58	30,00	36,59
40	41,52	43,76	30,00	37,21
41	42,58	45,01	30,00	37,87
42	43,69	46,32	30,00	38,57
43	44,85	47,69	30,00	39,29
44	46,04	49,10	30,00	40,04
45	47,25	50,54	30,00	40,79
46	48,47	51,99	30,00	41,56
47	49,68	53,43	30,00	42,31
48	50,86	54,84	30,00	43,05
49	51,99	56,19	30,00	43,76
50	53,05	57,45	30,00	44,42
51	54,04	58,60	30,00	45,04

Estágio	Temperatura do líquido (°C)	Temperatura do gás (°C)	Temperatura de entrada da água (°C)	Temperatura de saída da água (°C)
52	54,94	59,62	30,00	45,60
53	55,76	60,50	30,00	46,11
54	56,51	61,25	30,00	46,58
55	57,23	61,91	30,00	47,03
56	57,98	62,56	30,00	47,51
57	58,82	63,32	30,00	48,03
58	59,76	64,34	30,00	48,62
59	60,61	65,78	30,00	49,15
60	60,45	68,00	30,00	49,05

A avaliação dos cenários de temperatura consistiu inicialmente de realizar uma mudança na temperatura da água de resfriamento, variando sua temperatura de 50°C até 5 °C. Os resultados condizem com os apresentados nos trabalhos citados neste capítulo, mostrando que temperaturas mais baixas são benéficas para redução de emissões e para o aumento de produção. Seu efeito sobre os dois parâmetros é menor que o de pressão, mas ainda assim é muito grande quando observada as emissões de NO_x, para a atmosfera. Os resultados da avaliação podem ser vistos na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Avaliação da simulação para diferentes cenários de diminuição de temperatura da água de resfriamento da coluna de absorção da unidade.

Temperatura da água (°C)	NO_x (ppm)	Nítrico produzido (kmol/h)	Variação de emissão (%)	Variação de produção (%)
50,00	5932,63	96,16	150	-15
40,00	3458,83	98,65	46	-12
30,00	2374,93	112,50	0	0,0
25,00	2072,00	112,75	-13	0,2
15,00	1604,20	113,11	-32	0,5
5,00	1257,09	113,34	-47	0,7

Assim como a pressão, a temperatura do sistema de absorção é um parâmetro bem conhecido e explorado. Holma e Sohlo (1979) fizeram esta observação em seu trabalho citando a temperatura da água que é utilizada na planta e as variações que esta acaba implicando no processo. Este é um parâmetro importante e que também pode ser alterado sem modificações na estrutura da unidade. A temperatura depende do sistema de utilidades utilizado e por isso é considerado que seja uma mudança externa a planta. A redução de perdas de NO_x sé é menor que o vista na modificação de pressão, e sabe-se do se benefício para as reações que ocorrem na coluna. Este fato é relevante pois em um possível aumento de injeção de amônia no processo para aumento de produção as condições de temperatura podem permitir que não hajam perdas maiores que as usuais.

5.1.4 Quantidade de água alimentada nas colunas

Uma análise da quantidade de água das colunas não é normalmente discutida ou estudada em literatura aberta. A quantidade de água utilizada para coluna não é uma preocupação de operação com relação a concentração de nítrico enviado para o processo quando falamos de maximização. Na experiência do autor não é comum ver por exemplo cálculos de taxa de inundação das colunas de absorção o que seria importante para avaliação de carga dentro da coluna avaliação de eficiência do equipamento. Em um eventual aumento de produção da unidade a avaliação da alimentação de água no sistema de absorção pode auxiliar na manutenção da concentração de ácido nítrico ou a maximizar a quantidade de NO_x absorvido.

Não foram encontrados em literatura aberta, estudos que mostrem o valor ótimo para a vazão de água no sistema. A vazão de água está sempre associada a taxa de resfriamento nas colunas de recheio ou de absorção. Joshi *et al.* (1985), descreveram que a vazão ótima de água deve levar em consideração as cargas de bombeamento a remoção de calor no meio, (no caso de colunas de recheio) e o volume da coluna absorvedora para determinação da vazão otimizada.

Liu *et al.* (2013) até citaram a quantidade de água consumida e mostra a queda de emissões junto com a queda de concentração à medida que mais água é utilizada no sistema de absorção. No estudo há uma redução de cerca de 80 ppm para um aumento

de 277,54 kmol/h de vazão de água. O estudo acaba se direcionando para estabelecer a melhor vazão de água para a produção colocada sem preocupação com as emissões extras geradas. No caso estudado este valor deve estar ligado principalmente à concentração de nítrico gerado e a redução ou aumento do NO_x presente no gás de cauda.

O caso base parte de uma vazão inicial de 166,52 kmol/h, a temperatura de 30 °C. Neste caso somente a vazão foi alterada mantendo a temperatura inicial. O que foi observado é que o efeito sobre a produção acontece com o preço da diluição do ácido nítrico gerado, e que o efeito sobre as emissões é muito pequeno. A diluição é um item que nem sempre é bem-vindo. Ela pode causar problemas de transporte e armazenamento, uma vez que o volume total de ácido nítrico produzido aumenta, e pode ser um problema para a aplicação final. Isto está relacionado a como a planta que recebe o ácido foi projetada. Um exemplo seria uma unidade de concentração de ácido nítrico que é basicamente constituída de colunas de destilação. Para concentrar o ácido nítrico é preciso quebrar o azeótropo entre o ácido e a água. Mudanças de concentração do ácido que entra no processo podem mudar o perfil das colunas e quantidade de solvente a ser utilizado no sistema levando a alterações significativas de processo.

Os cenários avaliados, que podem ser vistos na Tabela 5.11, mostram que o aumento da quantidade de água reduz as emissões, mas em uma quantidade muito pequena. O aumento de produção também não é grande. Mesmo quando verificada a possibilidade de redução, o dano de produção é baixo enquanto o de emissões acaba sendo mais relevante. As alterações com relação à quantidade de água acabam sendo desprezíveis nas colunas com o objetivo de redução de emissões e aumento de produção, frente aos demais parâmetros estudados.

Tabela 5.11: Avaliação da simulação para diferentes cenários de aumento de água de absorção da coluna.

Vazão de água (kmol/h)	NO _x (ppm)	Nítrico produzido (kmol/h)	Varição de emissão (%)	Varição de produção (%)
138,77	2413,05	112,36	1,6	-0,1
166,53	2374,93	112,50	0,0	0,0
194,28	2356,61	112,59	-0,8	0,1
277,54	2348,01	112,74	-1,1	0,2

O efeito de alteração da variação de água mais relevante foi com relação a mudança de concentração do produto final que chega a variar 10% entre o cenário de alimentação mínima e o de alimentação máxima, como pode ser visto na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Modificação na concentração do ácido nítrico final para diferentes quantidades de água de absorção.

Vazão de água (kmol/h)	Concentração do ácido nítrico produzido (%)
138,77	60
166,53	58
194,28	56
277,54	50

A avaliação da água mostra que este parâmetro realmente tem pouco importância com relação a emissão de NO_x ou a produção de ácido nítrico. A diluição do ácido nítrico produzido pode ser um problema dependendo da aplicação do produto final. Uma análise mais interessante da água poderia ser realizada no caso de uma troca no gás que alimenta o sistema de absorção com o foi mostrado por Kankani *et al.*(2015), com a alimentação de oxigênio puro. A redução na quantidade de inertes no meio certamente requereria mudanças na alimentação de água.

5.1.5 Combinação de parâmetros

Para que a análise ficasse completa foram realizados cenários com a combinação dos parâmetros estudados. Foram retirados os 2 melhores resultados de cada um dos parâmetros, obtidos individualmente, para avaliar se a combinação destes traria um benefício maior de que a análise um parâmetro isolado. A motivação para esta análise é de que em nenhum dos casos houve uma grande alteração de produção de ácido nítrico, e este é um dos principais resultados do estudo. A Tabela 5.13 mostra os melhores resultados de forma organizada.

Tabela 5.13: Conjunto dos dois melhores resultados de cada parâmetro que foi analisado individualmente para melhoria de produção e redução de emissões em uma unidade de produção de ácido nítrico.

Vazão de ar secundário (kmol/h)	Volume reacional pré coluna(m ³)	Água de absorção (kmol/h)	Temperatura da água (°C)	Pressão na entrada da coluna (kPa)	NOx (ppm)	Nítrico produzido (kmol/h)	Varição de emissão (%)	Varição de produção (%)
189,90	0,00	166,53	30,00	882,60	258,57	113,80	-89,11	1,16
189,90	0,00	166,53	30,00	846,31	296,45	113,80	-87,52	1,16
189,90	0,00	166,53	15,00	456,01	1604,20	113,11	-32,45	0,54
189,90	0,00	166,53	5,00	456,01	1257,09	113,34	-47,07	0,75
189,90	0,00	194,28	30,00	456,01	2356,61	112,59	-0,77	0,09
189,90	0,00	277,54	30,00	456,01	2348,01	112,74	-1,13	0,22
189,90	39,94	166,53	30,00	456,01	2335,48	112,64	-1,66	0,13
189,90	513,05	166,53	30,00	456,01	2221,66	112,68	-6,45	0,16
310,74	0,00	166,53	30,00	456,01	1657,50	113,02	-30,20	0,50
345,27	0,00	166,53	30,00	456,01	1623,73	113,02	-31,60	0,50

Dos resultados obtidos nas variações individuais o aumento de pressão mostrou a melhor redução de emissão e os maiores aumentos de produção, enquanto a variação na água de absorção mostrou a menor variação com relação à emissão e um dos menores aumentos de produção seguido do aumento do volume reacional. Outro fato relevante a ser citado com relação à água é que mesmo na situação em que houve um melhor resultado de emissão e produção o efeito de diluição no produto final, parece significativo reduzindo a concentração do produto final em 8%. A vazão molar de ácido produzido nos dois casos é pequena tendo uma variação de 0,15 kmol/h. Este efeito não

é relevante quando tratamos da corrente de gás emitido. Por essa razão o melhor valor apresentado será considerado o de 194,28 kmol/h de água.

As modificações de temperatura levaram a grandes reduções de emissão e o segundo maior aumento de produção sendo que a temperatura de 5 °C merece o destaque com uma redução de quase 50% nas emissões e um aumento de produção de 0,75%, com relação ao caso base. O aumento na alimentação de ar secundário também trouxe resultados relevantes na redução de emissões. O aumento de produção mostra que a redução de emissão tem relação com a produção de ácido nítrico. A mesma relação de redução de emissão e aumento de produção mostrado pelo aumento da alimentação de ar pode ser observado pela redução da temperatura da água de resfriamento da coluna para 15 °C. Nestes casos a produção sobe cerca de 0,5% enquanto as emissões são reduzidas em cerca de 30%.

O aumento, ou a criação de um volume reacional, representado por um PFR parece ter pouco impacto na produção e na emissão, mas causou um efeito importante do ponto de vista molar da corrente de entrada da coluna e na temperatura uma vez que houve queda do NO na corrente de entrada da coluna por conta da oxidação de mais de 90%. Isso causou expressivos aumentos de temperatura, nos dois casos acima de 40 °C. Acredita-se que este resultado combinado a uma queda de temperatura na coluna possa levar a resultados melhores na redução de emissão e na produção dos que os mostrados na análise individual que na melhor hipótese foram de 6,45% nas emissões e aumentos de produção de 0,16%.

Apesar desta classificação inicial nenhuma das variáveis mostrou um aumento de produção próximo ao nível da redução de emissão obtida nas variações de parâmetros. A combinação de variáveis pode mostrar resultados diferentes. É importante citar a possibilidade dado que a redução de emissão não necessariamente representa aumento direto de produção. A redução de emissão pode mostrar sim que há a possibilidade de aumentar a entrada de gás na coluna, em outras palavras isso significaria ter um aumento de injeção de amônia no reator e conseqüentemente um aumento de produção na planta como um todo. Claro que isso pode ser visto de outra forma, uma vez que para o abatimento de NO_x nas unidades de produção de ácido nítrico há reatores para esta função. Roy *et al* (2007) citaram métodos catalíticos para abatimento de NO_x. Entre os métodos apresentados há uso de hidrogênio, monóxido de carbono, ozônio e amônia.

Todos estes insumos acabam sendo economizados em uma eventual redução de emissão. Isto deve ser citado para que seja lembrado que o valor a ser enviado para atmosfera sempre será determinado pelo órgão ambiental local (Como citado no item 2.1.1 100 ppm na Europa e 1,6 kg/t no Brasil para planta com produção maior que 120 t/dia). O grande ganho na redução de emissão no sistema de absorção é a redução de consumo de insumos reacionais para o abatimento do NO_x.

Das variáveis apresentadas no estudo a que menos há possibilidade de modificação em uma unidade industrial é justamente a que teve o maior impacto sobre a redução de emissão, a pressão. A pressão é uma definição de construção da planta. A maioria dos equipamentos será dimensionada para a pressão de trabalho do sistema. Em uma planta como definida no estudo, somente com a pressão definida pela compressão de ar no reator, todos equipamentos subsequentes terão limitações de pressão de operação condizentes com a pressão da reação. Os trocadores de calor e a coluna terão chapas mais finas e eventualmente não terão a possibilidade de suportar uma modificação drástica de pressão. O próprio compressor da unidade pode ser uma limitação. Este tipo de máquina também não costuma ter a possibilidade de mudanças drásticas de operação para que haja um aumento de pressão do sistema.

Outro fato interessante a ser descrito para justificar a não alteração de pressão é a perda de catalisador, e a quantidade de catalisador a ser utilizada no reator. Uma planta *single pressure* acaba tendo maiores perdas de catalisador à medida que a pressão do sistema aumenta. E isso é relevante no custo de produção da planta uma vez que as perdas deverão ser repostas em uma eventual troca de catalisador que deverá ser determinada justamente pelas perdas de catalisador e por consequência formação de NO no reator. Segundo o Thiemann *et al.* (2012) uma planta de média pressão como descrita deverá ter de 6 a 10 telas de catalisador e uma perda de catalisador estimada entre 0,15 g/t ácido nítrico e 0,20 g/t ácido nítrico. A faixa geralmente observada pode ser visto na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Perdas de catalisador e número de telas catalíticas pela pressão de operação de unidades de produção de ácido nítrico.

Pressão de operação (kPa)	Número de telas catalíticas	Perda de catalisador (g/t HNO ₃)
100-200	3-5	0,05-0,10
300-700	6-10	0,15-0,20
800-1200	20-50	0,25-0,50

Fonte: Thiemann et al. (2012)

O aumento de pressão levaria a mesma unidade a utilizar de 20 a 50 telas de catalisador e perdas de 0,25 g/t ácido nítrico chegando até 0,50 g/t ácido nítrico. O preço da platina em bolsa no mês de Outubro de 2019 chegou ao valor próximo de 118 mil reais por quilograma (*Kitco.com* – Outubro de 2019). Modificações na quantidade de platina utilizada na catálise e perdas de catalisador se tornam relevantes para o processo. No caso apresentado se considerarmos as menores perdas para a planta de média e alta pressão e a produção do caso base de 7088,78 kg/h de ácido nítrico operando uma planta 24 horas por dia 360 dias ao ano teríamos um aumento de perdas de 6,12 kg o equivalente a R\$ 722.000,00. Se considerarmos os mesmos dados e fizermos a diferença de perdas para os valores máximos este número aumenta para 18,37 kg, o equivalente a R\$ 2,168.

Há possibilidade de aumentar a vazão de água de absorção, também é possível aumentar a vazão de ar secundário mesmo que haja a necessidade de adicionar um novo compressor no sistema, uma vez que não falamos de uma mudança de pressão no sistema. A mudança de temperatura no sistema de resfriamento também pode carecer de investimento uma vez que o sistema foi apresentado com água de resfriamento na temperatura da 30 °C. Para alterar a temperatura da água de resfriamento são necessárias modificações, mas a margem da planta, no sistema de utilidades sem necessidade de mudanças nas colunas de absorção. A grande modificação necessária dentro do perímetro de operação da unidade é o volume reacional. A condição apresentada foi de um volume similar a um PFR para que não haja modificações na coluna. Isso faz com que o este volume reacional não seja uma modificação tão grande quanto uma modificação de pressão do sistema.

Com base nos melhores resultados apresentados nas avaliações individuais foram elaborados 3 cenários iniciais a serem analisados, que estão registrados na Tabela 5.15. O cenário 1 contendo os melhores valores para todos os parâmetros testados. O cenário 2 reduz o volume reacional na entrada da coluna e mantém os demais valores utilizados no cenário 1. O cenário 3, reduz um pouco a água de absorção a ser utilizada, voltando ao valor apresentado como base. Neste cenário a manutenção dos demais valores do cenário 2.

Tabela 5.15 : Cenários de avaliação baseados nos melhores valores de parâmetros analisados individualmente.

Cenário	Volume reacional pré coluna(m ³)	Temperatura da água (°C)	Água de absorção (kmol/h)	Vazão de ar secundário (kmol/h)
1	513,05	5,00	194,28	310,74
2	39,93	5,00	194,28	310,74
3	39,93	5,00	166,53	310,94

A investigação dos cenários seguiu os mesmos padrões que foram utilizados para as avaliações de parâmetros individuais, levando em consideração a concentração de NO_x no gás de cauda, a quantidade de nítrico produzido, a comparação de redução na emissão e de aumento de produção. Um novo parâmetro foi adicionado para que também seja avaliado o efeito de concentração de ácido nítrico. Isso se deve ao efeito que um aumento da quantidade de água de absorção pode ter no produto final. Este ponto foi avaliado quando houve a variação de água de absorção por conta justamente de possíveis impactos que podem ocorrer no transporte de produto final ou de seu uso subsequente.

Os resultados da avaliação podem ser vistos na Tabela 5.16. Os resultados de todos os cenários mostram uma grande queda na concentração de NO_x na corrente de gás de cauda da coluna de absorção. Redução maior que a observada quando houve a alteração somente da temperatura da água de resfriamento da coluna (Tabela 5.10), que está identificado na Tabela 5.16 como “Caso base 5°C”.

Tabela 5.16: Resultados dos cenários de combinação de parâmetros e comparativo com o caso base de simulação.

Caso	NO _x (ppm)	Nítrico produzido (kmol/h)	Variação de emissão (%)	Variação de produção (%)	Concentração HNO ₃ (% mássica)
Base	2374,93	112,50	0,00	0,00	58,03
Caso base 5°C	1257,09	113,34	-47,07	0,75	57,67
Cenário 1	718,32	114,01	-69,75	1,34	55,68
Cenário 2	720,43	113,99	-69,67	1,33	55,68
Cenário 3	721,14	113,94	-69,64	1,28	57,88

Com relação à produção o aumento ultrapassa os melhores valores obtidos na análise dos parâmetros individuais, entretanto, não chega a ser significativo com relação à produção total da unidade, alcançando 1,34% no cenário 1.

As conclusões são similares quando avaliados os cenários 2 e 3. As reduções de emissão nestes dois cenários são semelhantes às vistas no cenário 1. As diferenças entre os cenários são pequenas. Quando comparamos os cenários 2 e 3 com o cenário 1 que tem a menor emissão de gases a diferença é respectivamente de 0,3% e 0,4%. A comparação de produção segue o mesmo padrão, respectivamente 0,02% e 0,06%.

Essas diferenças pequenas mostram que na eventualidade de executar modificações como as apresentadas, em uma unidade real, não é necessário partir para uma configuração mais agressiva e construir um grande reator na entrada da coluna de absorção. A diferença dos reatores propostos nos cenários 2 e 3, comparados ao cenário 1 é de 473 m³. A quantidade de água no comparativo também mostrou uma pequena modificação do cenário base para o cenário 3 com uma diferença de 0,15%, entretanto quando comparamos os cenários 1 e 2 ao caso base a diferença se torna mais significativa, 2,35%.

Em linhas gerais os três cenários mostram vantagens com relação ao comparativo feito para variação individual dos parâmetros. Um ponto muito interessante é que a oxidação do NO em conjunção a queda da temperatura da água de resfriamento

derrubam significativamente as emissões. O fato da maior parte do NO não entrar na coluna reduz o aumento de temperatura no meio, uma vez que a oxidação do NO que ocorrerá na coluna será o residual da corrente de entrada adicionado ao NO gerado na formação do ácido nítrico. Este fato acaba favorecendo a absorção do NO₂ e faz com que parte do NO₂ fique em equilíbrio na fase líquida. Desta observação a conclusão mais importante é que se houvesse oportunidade adicionar mais amônia a reação de formação do NO, a planta poderia ter espaço para absorver uma fração extra de gás. Com base nisso no próximo item foi feito o estudo da adição extra de amônia.

5.1.6 Adição de amônia

Esta fração extra de amônia acabou gerando mais dois cenários para avaliação. Nestes dois cenários de número 4 e 5 foram mantidos os parâmetros de temperatura da água de resfriamento, vazão de água de absorção, vazão de ar secundário e volume reacional anterior à coluna de absorção analisados anteriormente no cenário 3. Os resultados avaliados também seguem o mesmo padrão mostrado nos cenários 1, 2 e 3. As modificações realizadas podem ser vistas na Tabela 5.17.

Não houve alterações na simulação com relação ao dimensionamento dos equipamentos ou a inserção de novas operações unitárias, portanto a simulação se manteve igual ao do caso base. Para que a reação de formação de NO não fosse alterada a razão molar de oxigênio e amônia foi mantida, isso quer dizer que para cada mol de amônia inserido no sistema foi colocado o equivalente a 1,72 mols de oxigênio. Esta foi a razão molar utilizada no reator para todas as simulações propostas.

Tabela 5.17: Conjunto dos cenários avaliados em simulação relativos a mistura de parâmetros de operação e adição extra de amônia no sistema reacional da unidade.

Cenário	1	2	3	4	5
Volume reacional pré coluna(m3)	513,05	39,93	39,93	39,93	39,93
Temperatura da água (°C)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Água de absorção (kmol/h)	194,28	194,28	194,28	194,28	194,28
Vazão de ar secundário (kmol/h)	310,74	310,74	310,74	310,74	310,74
Vazão adicional de amônia (kmol/h)	0,00	0,00	0,00	29,63	49,63
Vazão adicional de ar no reator (kmol/h)	0,00	0,00	0,00	243,70	407,32

As adições de amônia propostas mostram um cenário de alimentação de amônia intermediário e um subsequente que chegasse a um limite de emissão de NO_x próximo ao do caso base, (cerca de 2300 ppm). A aproximação do limite faz com que se coloque em perspectiva uma troca de aumento de produção por uma manutenção da emissão de NO_x.

A simulação dos cenários 4 e 5 podem ser vistas e comparadas com os cenários anteriores e o caso base. Os resultados são apresentados na Tabela 5.18 e na Figura 5.8 e Figura 5.9. Houve um aumento de produção para os dois novos cenários avaliados. Quando comparados ao cenário base há um aumento de produção de 25,89% no cenário 4 e um aumento de 41,86% quando comparado ao cenário 5.

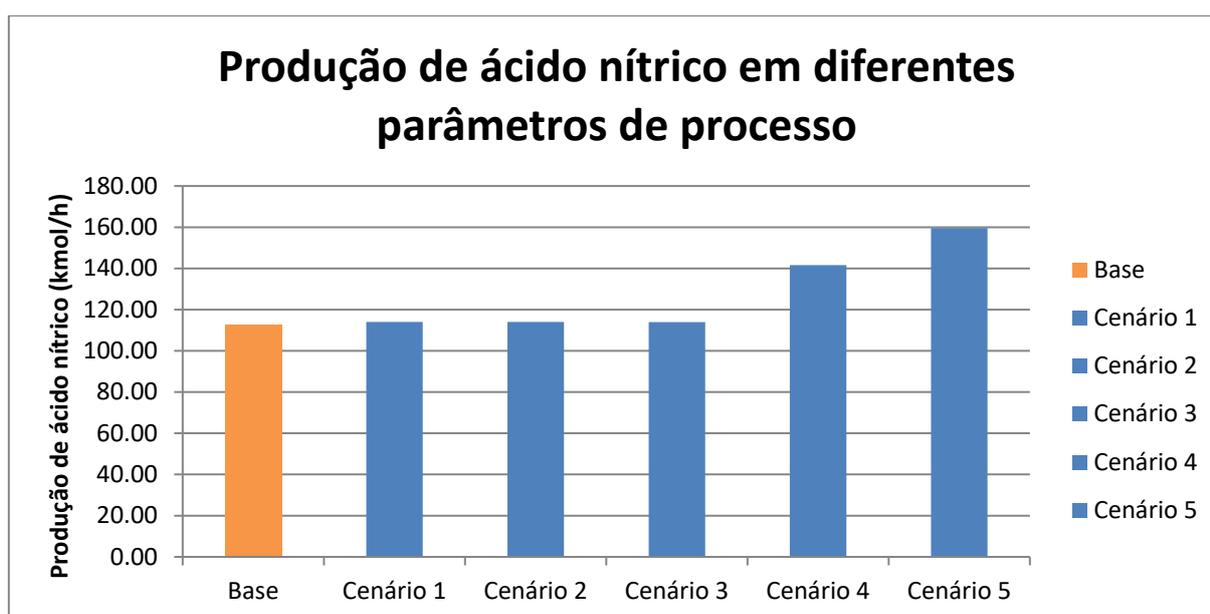


Figura 5.7: Comparativo da produção de ácido nítrico para os diferentes cenários de parâmetros alterados e de adição de amônia.

Estes dois resultados mostram que após as modificações nos demais parâmetros há espaço para uma admissão de mais NO_x no sistema e que este será absorvido e haverá a formação de ácido nítrico.

Tabela 5.18: Resultados dos cenários avaliados com modificação de parâmetros e adição de amônia como o comparativo da modificação e o caso base de simulação.

Caso	NO_x (ppm)	Nítrico produzido (kmol/h)	Variação de emissão (%)	Variação de produção (%)	Concentração HNO_3 (% mássica)
Base	2374,93	112,50	0,00	0,00	58,03
Cenário 1	718,32	114,01	-69,75	1,34	55,68
Cenário 2	720,43	113,99	-69,67	1,33	55,68
Cenário 3	721,14	113,94	-69,64	1,28	57,88
Cenário 4	1418,79	141,62	-40,26	25,89	60,78
Cenário 5	2311,61	159,59	-2,67	41,86	62,16

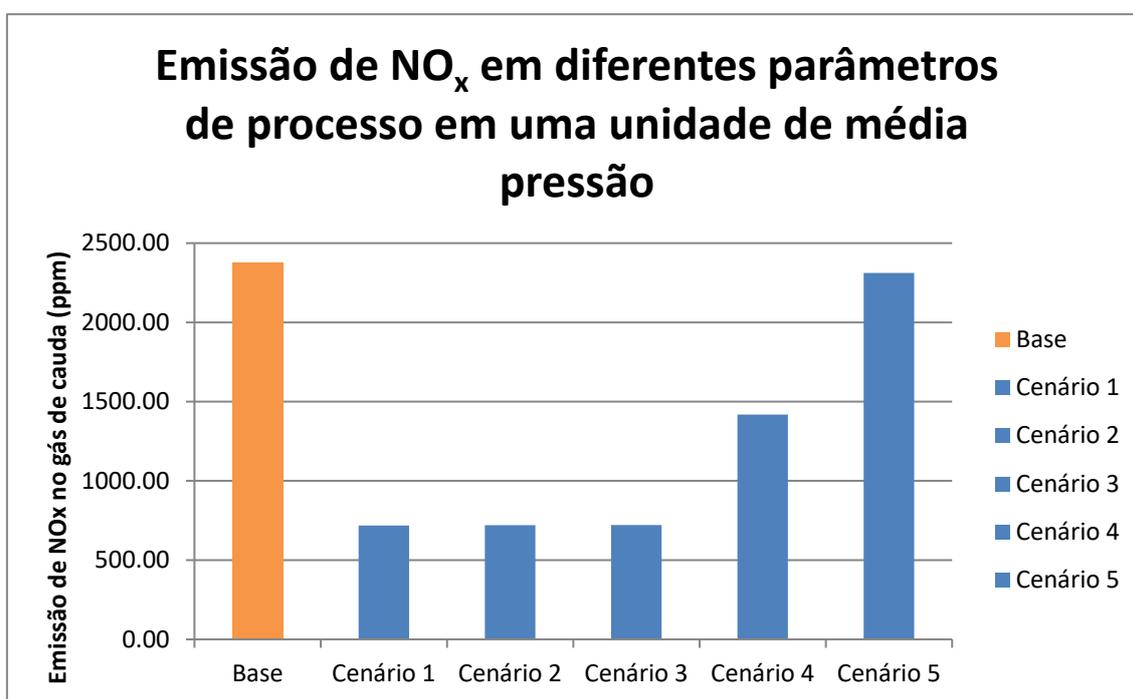


Figura 5.8: Comparativo de emissão de gases nitrosos para os diferentes cenários de parâmetros alterados e de adição de amônia.

O melhor valor de adição extra de amônia deve ser relacionado à emissão de NO_x no gás de cauda. No cenário 4 a emissão do sistema ainda é 40,26% menor que o cenário base, e há um aumento de concentração no valor de 2,75% com relação a configuração original. No cenário 5 a emissão é apenas 2,67% menor que o cenário original com um aumento de concentração 4,13%. A intenção do cenário 5 era de se aproximar ao máximo da emissão original da simulação base, portanto não há uma surpresa neste quesito.

A baixa temperatura, como citado anteriormente, age como um ponto positivo nas reações que ocorrem na coluna e na taxa de absorção. O baixo aumento de produção nos cenários anteriores (cenário 1, cenário 2 e cenário 3) foi um indicativo de que com as modificações propostas a redução de emissão aconteceria e provavelmente haveria espaço no sistema de absorção. Outro ponto certo neste aspecto foi à inserção do volume reacional que fez com que a maior parte do NO fosse oxidado anteriormente a coluna de absorção.

O aumento de emissões é esperado uma vez que não houve aumento do reator anterior à coluna de absorção. Isto fez com que parte do NO extra no sistema passasse a ser oxidado dentro da coluna de absorção. Isso faz com que haja uma fração maior de oxidação na coluna aumentando a temperatura interna e “reduzindo” o volume da coluna disponível para realizar somente absorção de gases.

Isso fica mais claro à medida que mais NO é inserido no sistema, representado pelo cenário 5. Neste a emissão de NO_x praticamente se iguala ao cenário base. Esse efeito pode ser visto no perfil de temperatura da coluna quando comparado ao caso inicial. À medida que mais NO é inserido o perfil da coluna vai se aproximando do perfil do caso base. A temperatura do início da coluna também é um ponto interessante. O aumento com relação aos demais cenários indica uma maior oxidação de NO na coluna e não anteriormente como nos cenários 1,2 e 3. A quantidade de água também é um fator relevante e pode ser visto pelo aumento de concentração no cenário 4 e no cenário 5. A visão geral das modificações dos perfis de temperatura pode ser vista na Figura 5.10.

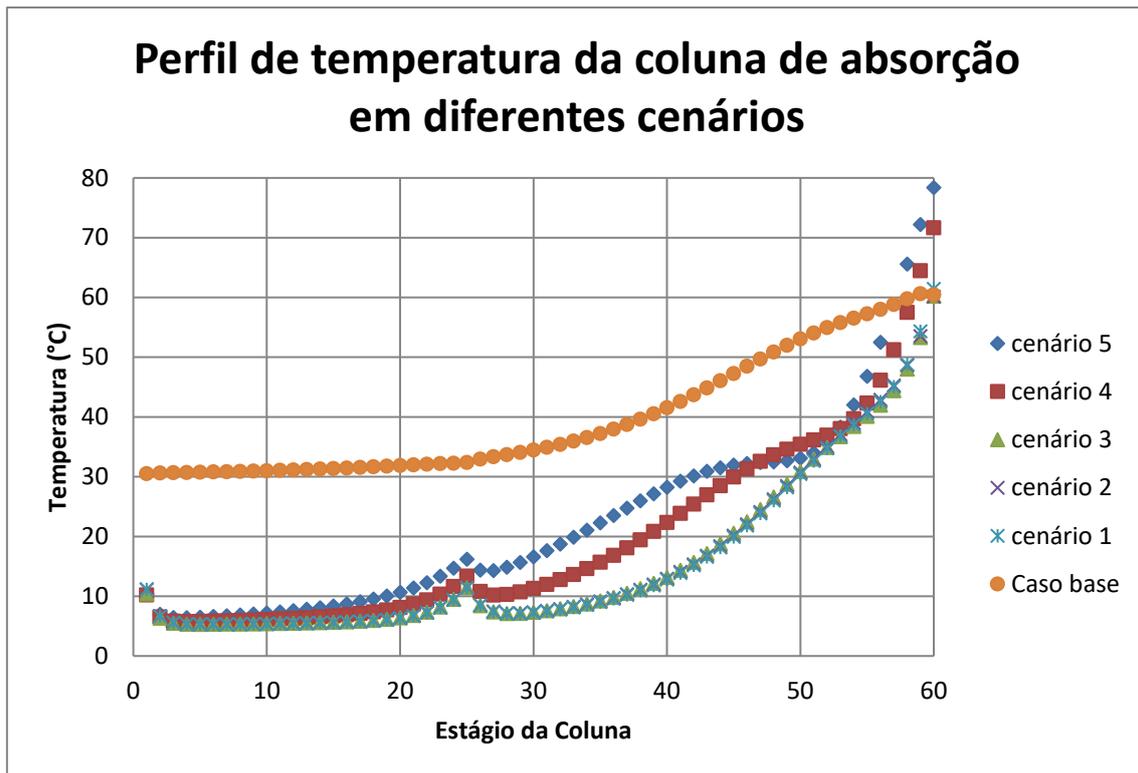


Figura 5.9: Perfil de temperatura da fase líquida da coluna de absorção para os diferentes cenários avaliados.

A opção que se apresenta é que há uma troca entre um aumento significativo de produção e a emissão da unidade após as mudanças operacionais propostas. Considerando as modificações propostas e as dificuldades associadas a cada parâmetro o aumento de produção pode ser um atrativo extra para alterações que levem, por exemplo, a um cenário 4 onde há redução de emissões e aumento de produção relevantes para a unidade. O conjunto de ganhos poderia ser justificativa suficiente para alterações como as propostas para atingir esta mudança de patamar na planta, muito embora a melhor maneira de avaliar estes tipos de modificação seria por meio de uma análise econômica dos cenários apresentados. Este tipo de análise não será discutido no presente trabalho. O comparativo quantitativo entre os diferentes cenários com relação a emissão e produção pode ser visto na Figura 5.11, e deixa clara a situação descrita, com o cenário 4 sendo um importante cenário intermediário entre a redução de emissões e aumento de produção.

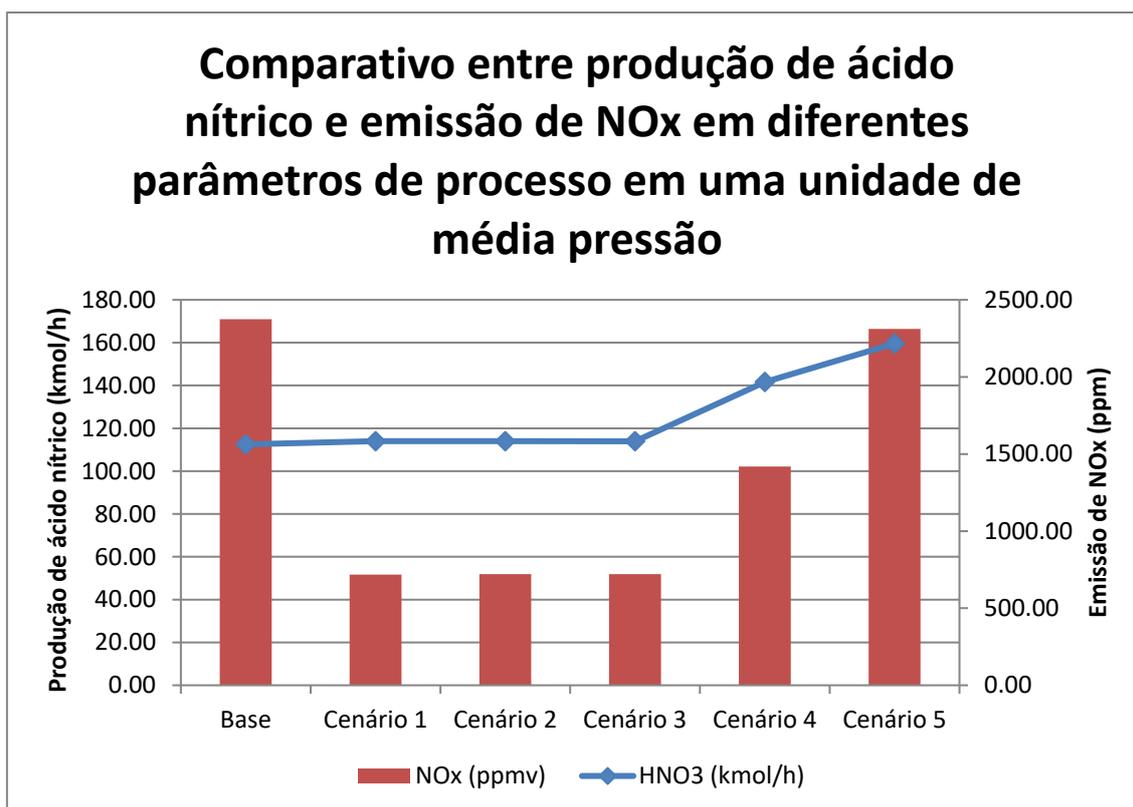


Figura 5.10: Comparativo de produção de ácido nítrico e emissões de NO_x para os diferentes cenários avaliados.

A análise da combinação de parâmetros mostra que é possível melhorar as condições do processo conforme descrito por diversos autores. A combinação de modificação de parâmetros acaba por ser muito boa para redução de emissões mas não para um aumento de produção significativo. Entretanto os cenários de combinação de parâmetros acabam tornando a unidade pronta para receber maiores cargas de gases nitrosos da reação fazendo com que seja possível produzir mais com níveis de emissão menores.

Este tipo de análise não é encontrado facilmente na literatura aberta. Há um trabalho semelhante de Chaterjee e Joshi (2008) de otimização e modelagem de coluna de absorção em alta pressão, mas com a restrição de emissão. O trabalho não compreende por exemplo a adição de um reator e todos parâmetros analisados individualmente.

A abordagem escolhida acaba sendo um caminho de exploração para unidades já construídas ou para um novo dimensionamento uma vez que com a vazão de

gás da reação é possível estabelecer cenários que podem ser inclusive modificados com relação a reação de oxidação de amônia. A utilização de um simulador comercial também facilita a exploração e amplia a diversidade de equipamentos a serem adicionados e retirados do processo. Isso pode ser necessário desde que haja necessidade, uma vez que a adição de amônia pode exigir maior retirada de calor do processo ou ampliação das tubulações e até do sistema de absorção.

6 - Conclusões

As principais metas de aumento de produção e de redução de emissões de NO_x podem ser atingidas com alterações de parâmetros de processo, sem mudanças no dimensionamento dos equipamentos. A análise de cada parâmetro sugerido mostrou que mesmo em modificações individuais há melhoras em ambas as metas, com um destaque maior para redução da emissão de NO_x.

Quando comparamos os dois melhores resultados de cada variação de parâmetro individual e os cinco cenários avaliados com a combinação dos melhores parâmetros é fácil notar que não há um aumento significativo de produção pela variação individual de cada parâmetro. A combinação destes e a adição NO no sistema consegue chegar a patamares novos de aumento de produção significativos. Esta advém da inserção extra de amônia no sistema para ser reagida no principal reator da planta. Os parâmetros alterados acabam levando a planta a uma nova condição de operação que permite este acréscimo de amônia no sistema. Na condição inicial de operação pré determinada, qualquer adição de gás levaria a um aumento de emissão de NO_x no gás de cauda do sistema de absorção e não a um aumento de produção significativo.

Alterações em outros parâmetros como vazão de água de absorção e aumento da vazão de ar secundário são benéficos, como visto nas avaliações individuais e nos cenários apresentados na Tabela 5.15, mas têm impacto pequeno se comparadas às modificações nas variáveis de pressão ou de temperatura. Estas duas variáveis se destacam em impacto nas análises individuais e nos cenários de combinação avaliados. O impacto não é inesperado e foi comentado por diversos autores. A Tabela 6.1 traz um resumo de todos os parâmetros avaliados. Esta Tabela traz os dois melhores valores de cada um dos parâmetros avaliados, assim como a Tabela 5.15 e adiciona no fundo os cinco cenários avaliados posteriormente. A Figura 6.1, na sequência mostra de forma gráfica todos os valores e os compara com relação a produção de ácido nítrico e a emissão de NO_x. Na Figura 6.1 os melhores resultados dos parâmetros analisados individualmente estão identificados com o nome da variável analisada e o numeral em romano I e II para diferenciar o item.

Tabela 6.1: Conjunto dos 2 melhores resultados de cada análise de parâmetros individuais e cenários de combinação de modificações de parâmetros e adição de amônia para aumento de produção.

Vazão de ar secundário (kmol/h)	Volume reacional pré coluna(m ³)	Água de absorção (kmol/h)	Temperatura da água (°C)	Pressão na entrada da coluna (kPa)	NOx (ppm)	Nítrico produzido (kmol/h)	Varição de emissão (%)	Varição de produção (%)
189,9	0,0	166,5	30	883	258,6	113,8	-89,11	1,16
189,9	0,0	166,5	30	846	296,4	113,8	-87,52	1,16
189,9	0,0	166,5	15	456	1604,2	113,1	-32,45	0,54
189,9	0,0	166,5	5	456	1257,1	113,3	-47,07	0,75
189,9	0,0	194,3	30	456	2356,6	112,6	-0,77	0,09
189,9	0,0	277,5	30	456	2348,0	112,7	-1,13	0,22
189,9	39,9	166,5	30	456	2335,5	112,6	-1,66	0,13
189,9	513,0	166,5	30	456	2221,7	112,7	-6,45	0,16
310,7	0,0	166,5	30	456	1657,5	113,0	-30,20	0,50
345,3	0,0	166,5	30	456	1623,7	113,0	-31,60	0,50
310,7	513,1	194,3	5	456	718,3	114,0	-69,75	1,34
310,7	39,9	194,3	5	456	720,4	114,0	-69,67	1,33
310,7	39,9	194,3	5	456	721,1	113,9	-69,64	1,28
310,7	39,9	194,3	5	456	1418,8	141,6	-40,26	25,89
310,7	39,9	194,3	5	456	2311,6	159,6	-2,67	41,86

Com relação à emissão de NO_x foi possível observar que mesmo com a modificação de parâmetros feita de maneira individual houve redução nas emissões totais,

especialmente quando houve redução na temperatura da água de resfriamento da coluna e aumento na pressão de operação do sistema de absorção. A combinação de modificação de parâmetros mostrou que esta redução pode ser maior, mas que ainda assim uma alteração significativa na pressão de operação ainda é o melhor método para reter emissões do sistema.

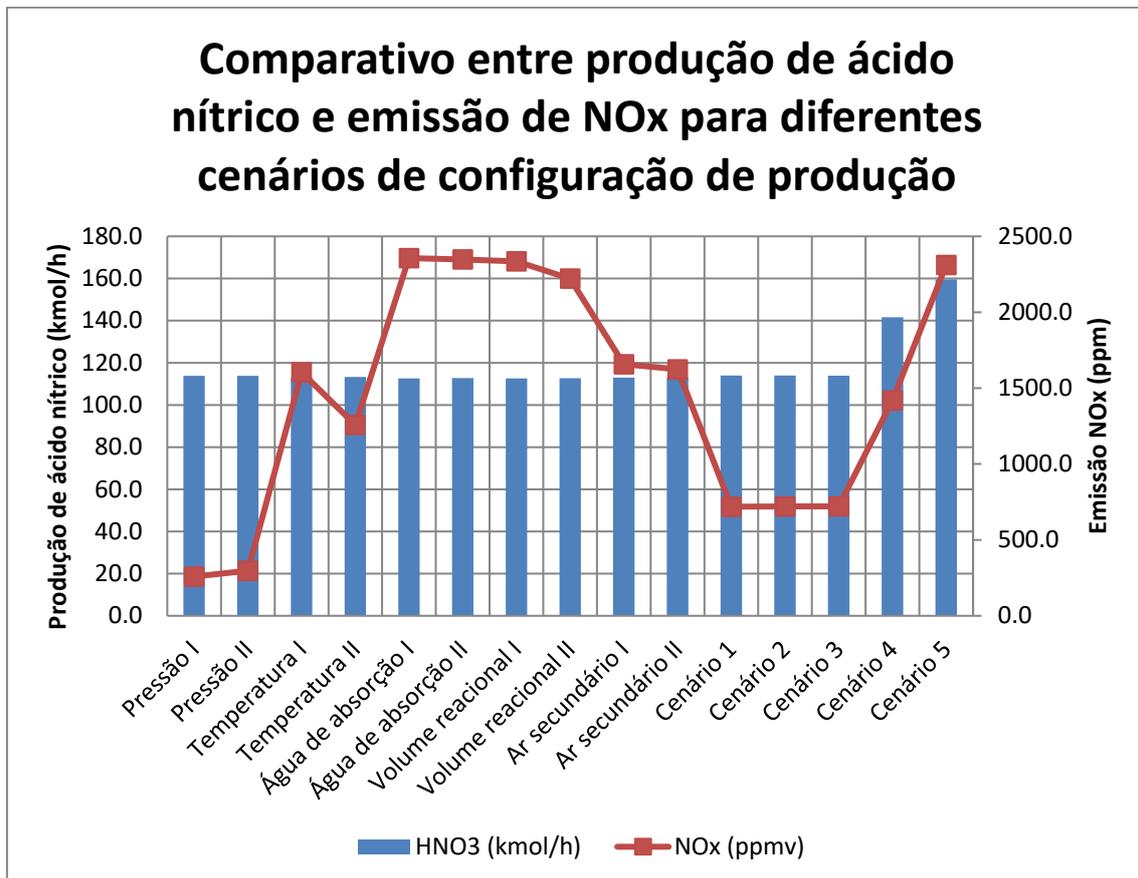


Figura 6.1: Comparativo entre os diversos cenários avaliados com alteração de parâmetros individuais e cenários com a modificação de conjunto de parâmetros e adição de amônia para aumento de produção.

Quando tratamos de aumento de produção a visão é diferente. À medida que modificações são realizadas para que mais NO seja inserido no sistema e a produção aumente, é esperado que houvesse um aumento de emissões. As modificações feitas para os cenários 4 e 5 mostram que todo trabalho feito no sistema de absorção que mostrou resultado por meio da queda na emissão de NO_x no gás de cauda se torna uma base para o aumento de produção da planta. Esse aumento é bem claro e pode ser visto facilmente na Figura 6.1.

As modificações nos cenários 1, 2 e 3 mostram como o dimensionamento das colunas deve estar conectado ao reator de oxidação de amônia, uma vez que as modificações realizadas antes do aumento de inserção de amônia surtiam um efeito muito pequeno na produção da unidade e um efeito maior sobre as emissões do sistema.

Nas análises de parâmetros certamente a pressão tem o efeito mais sensível sobre as emissões de NO_x , seguido da temperatura do sistema de água de resfriamento. Ambos têm as ações que mais se destacam em efeitos diretos na coluna. Observando os dois parâmetros o principal efeito é sobre a conversão de NO e absorção entre pratos na coluna. Ambos são citados por diversos autores como já descrito no Capítulo 5.

Por se tratar de uma planta *single pressure* o aumento de pressão é um problema que acaba descaracterizando o processo e também que foi descrito como de pressão média. Além deste há também a perda de catalisador que acaba sendo um fator relevante por conta, especialmente, do preço da platina o principal metal utilizado nas telas catalíticas. Se desconsiderarmos este fato é o meio mais efetivo de reduzir as emissões de NO_x .

A temperatura do sistema de resfriamento tem ação e efetividade igualmente semelhante a pressão. No caso estudado a temperatura da água utilizada variou de 30 °C até 5 °C, o que seria equivalente a um sistema de água de resfriamento até um sistema que depende de máquinas frigoríficas. A variação de temperatura mostra que uma unidade de produção de ácido nítrico pode sofrer mudanças de produção e emissão com a oscilação do sistema de resfriamento que pode acontecer entre as estações do ano. A mudança no sistema de resfriamento é sem dúvida um parâmetro que pode ser alterado em um caso de melhoria de processo, uma vez que sua alteração não impacta os equipamentos da unidade industrial diretamente.

Além da temperatura os processos de reação e absorção também se mostraram mais eficazes com a maior presença de oxigênio no meio, representado pela corrente de ar secundário inserido antes da entrada do sistema de absorção. A presença de mais ar no sistema acaba fazendo com que a oxidação no NO aconteça mais cedo na coluna em seus primeiros estágios aumentando a concentração de NO_2 e N_2O_4 no sistema. O efeito na corrente de saída da coluna onde foi observada a queda de NO_x foi maior por conta da diluição da corrente do que efetivamente por uma queda grande na vazão molar dos compostos que são considerados NO_x . O aumento de produção

observado posteriormente com a adição de amônia se deu rapidamente por conta da disponibilidade de oxigênio no meio que advém da análise deste parâmetro individual.

Pode se dizer o mesmo quando tratamos de um reator pré sistema de absorção. A adição deste componente fez com que a maior parte do NO gerado na reação pudesse ser reagido antes de entrar no sistema de absorção. Inicialmente não se viu um efeito muito grande da adição deste reator na produção e na emissão de gases. Isso pode ser atribuído ao aumento de temperatura da corrente de entrada da coluna que fez com que todo o perfil de temperatura da mesma ficasse mais alto, prejudicando o sistema de absorção e mesmo a oxidação do NO gerado na formação do ácido nítrico. Assim como o ar adicional, quando mais amônia foi introduzida no sistema e em conjunto com o sistema de resfriamento com ponto de operação mais baixo, este reator fez com que a coluna de absorção fosse mais bem aproveitada.

O controle de água, que não é normalmente abordado em estudos de produção de ácido nítrico é um parâmetro importante quando se trata de produzir com a maior concentração possível de ácido nítrico ou de reduzir ao máximo a emissão de NO_x do meio. Quando os efeitos de mais água no sistema são analisados percebe-se que não há ação relevante sobre a produção ou mesmo sobre as emissões. Não se pode dizer o mesmo de menos água onde as emissões e a produção acabam sendo afetadas. A concentração de ácido nítrico acaba sendo um fator mais importante do ponto de vista logístico e de aplicação, uma vez que há diferentes aplicações para o ácido nítrico.

Em linhas gerais a partir dos resultados obtidos neste trabalho, considera-se que valha a pena investir tempo e dinheiro em alteração que não modifiquem os equipamentos da unidade industrial como o sistema de água de resfriamento ou mesmo a vazão de ar secundário e a água disponível para o sistema de absorção. A intervenção mais simples seria a construção do reator anterior ao sistema de absorção que pode ser feito com a mesma visão de um PFR. A combinação destes fatores é mais efetiva para redução de emissão e aumento de produção do que qualquer alteração individual de parâmetros. Estes cenários mostram que há alternativas para redução de emissão sem aumento da coluna de absorção ou dos trocadores de calor da planta. O aumento de produção acontece em todos cenários, mais acentuadamente nos cenários em que foram avaliadas a combinação dos parâmetros.

Como conclusão final depois da avaliação das configurações propostas e comparação como caso base o Cenário 4 seria o que melhor atenderia a necessidade de redução de perdas de NO_x e aumento de produção. Pode-se observar na Tabela 6.2 o aumento na produção quase 26% e uma redução na emissão por volta de 40%.

Tabela 6.2: Avaliação dos resultados da melhor configuração encontrada e do caso base.

Caso	Nox (ppm)	HNO3 (kmol/h)	Varição de emissão (%)	Varição de produção (%)	Concentração de HNO3 (%)
Base	2374,93	112,50	0,00	0,00	58,03
Cenário 4	1418,79	141,62	-40,26	25,89	60,78

A Tabela 6.3 mostra que as modificações necessárias para esta realização não são grandes. Modificações na vazão de ar e na água de absorção podem ser feitas com ajustes no sistema de utilidades. Adição de amônia e ajuste de ar para oxidação também podem ser feitas sem modificações nos equipamentos. A mais custosa seria a colocação de um reator de cerca de 40 m³, no entanto o aumento de produção seria o maior incentivador para realização de modificações deste porte em uma unidade como a apresentada no caso base.

Tabela 6.3: Avaliação de parâmetros a serem modificados para aplicação do cenário 4 com relação ao caso base.

Caso	Base	Cenário 4
Vazão de ar secundário (kmol/h)	189,9	310,7
Volume reacional pré coluna (m³)	0,0	39,9
Água de absorção (kmol/h)	166,5	194,3
Temperatura da água (°C)	30	5
Pressão na entrada da coluna (kPa)	456	456

6.1 Recomendações para futuros estudos

Com relação a outras modificações e estudos a serem realizados neste sistema, existem pontos de processos relevantes que poderiam ser melhor explorados para maximizar a retenção de NO_x e aumentar a produção da planta.

Os cenários de modificação de parâmetros 4 e 5 mostraram que a combinação de modificações pode ser mais eficaz que a modificação individual de parâmetros. Uma questão interessante seria aumentar o número de cenários analisados e definir uma função objetivo a ser utilizada em um procedimento de otimização aplicando-se restrições de parâmetros e adição de outros fatores que podem ser adicionados como o fator de inundação da coluna de absorção e o coeficiente global de troca térmica da coluna e dos trocadores de calor. Também seria necessário adicionar o reator de oxidação que com diferentes razões de alimentação de amônia e ar somados ao sistema de absorção pode impulsionar a planta a novos pontos de produção e manter ou diminuir a emissão do processo.

Um estudo válido a ser adicionado ao da otimização seria o de perda de carga do circuito de reação e de resfriamento. Embora não pareça muito significativa à primeira vista a perda de carga do sistema pode ser definitiva para o aumento de produção da planta, uma vez que a queda de pressão teria que ser compensada pelo compressor de ar da reação. Qualquer perda de pressão em uma planta *single pressure* significa perda de desempenho. Este fato pode ser comprovado na análise de pressão do sistema feita neste trabalho no Capítulo 5.

Outro ponto que pode ser melhor avaliado é a área dos trocadores de calor antes da coluna de absorção e o reator de oxidação adicionado ao sistema. Ambos podem ter sistemas de resfriamento mais eficazes, no entanto o efeito deste tipo de modificação sobre a absorção não foi verificado.

Dentro da coluna de absorção outras configurações de prato e de recheio podem ser avaliadas. O aumento da área de resfriamento por pratos, por exemplo, pode ser um ponto de estudo bastante interessante para que se aperfeiçoe o custo do sistema de resfriamento.

Como o sistema de resfriamento se mostrou significativo, mais uma análise que se torna adequada é a variação de temperatura da água e da coluna de absorção ao longo do ano com as mudanças de temperatura média do meio com as estações do ano. Se estas flutuações forem muito grandes pode haver uma mudança de produção e emissão que impacte o custo de produção de uma unidade industrial.

Eventualmente uma análise técnico-econômica do sistema que compare perdas de NO_x com a produção de ácido nítrico pode mostrar que, alterações nos trocadores, ou até o dimensionamento de novos equipamentos poderão ser realizados sem um grande impacto financeiro sobre planta.

A última sugestão seria a de uma avaliação em simulação do uso de uma corrente de ar enriquecida com oxigênio, ou do uso de oxigênio puro. Normalmente o aumento da concentração de oxigênio é feita com ar o que acaba elevando a quantidade de inertes na corrente de alimentação das colunas. A inserção de ar é um fator que leva a consumos de água maior para manter o equilíbrio dentro da coluna, e pode reduzir a concentração de ácido gerado no sistema como visto no capítulo quando a entrada de água de absorção foi avaliada individualmente. A avaliação da substituição do ar pode levar a diferentes concentrações ao longo do circuito otimizando o uso do volume dos equipamentos e provavelmente minimizando perdas nítricas.

7- Referências bibliográficas

ATROSCHENKO, V.I; KONVISAR, V.I; IVAKHNENKO, M.T. **Absorption of nitrogen oxides in sieve plates columns**, Journal of applied chemistry of the USSR, Vol 88, pag. 2619-2622, 1965.

ATROSCHENKO, V.I; KONVISAR, V.I; KONVISAR, L.V. **Determination of the efficiency of sieve-trays in the absorption of nitrogen oxides under excess pressure**, The Soviet Chemical Industry 10:2, pag.148-150, 1974.

AUSTIN, G.T. **Shreve's Chemical Process Industries**, 5th edition, McGraw-Hill Book Company, p. 689-694, 1999.

BODESTEIN, M.Z; **Formation and dissociation of the higher nitrogen oxide**, Physik. Chem, 100, pag. 68, 1922.

BRASIL, N.I. et al. **Processamento de petróleo e gás**, LTC- Livros técnicos e científicos editora ltda, pag.75-84, 2012.

CHATTERJEE, I.B; JOSHI J.B. **Modeling, simulation and optimization: Mono pressure nitric acid process**, Chemical engineering journal, n.138, pag.556-577, 2007.

CLARKE, S.I; MAZZAFRO, W.J. **KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology- Nitric acid**, John Wiley & Sons, Vol.17, Inc. pag.2-27, 2012.

ENGELS H, **Phase Equilibria and Phase Diagrams of electrolytes**, Chemistry Data Series, Vol. XI, Part 1, DECHEMA 1990.

GRANDE, C.A; et al. **Process intensification in nitric acid plants by catalytic oxidation of nitric oxide**, Industrial & Engineering Chemical Research, Vol.57, pag.10180-10186, 2018.

HOLMA, H. SOHLO, J. **A mathematical model of an absorption tower of nitrogen oxides in nitric acid production**, Computers & Chemical Engineering, Vol.3, pag.135-141, 1979.

HÜPEN, B; KENIG, E.Y. **Rigorous modelling of NO_x absorption in tray and packed columns**, Chemical Engineering Science, n. 60, pag. 6462-6471, 2005.

INGALE, N.D; CHATTERJEE, I.B; JOSHI, J.B. **Role of nitrous acid decomposition in absorber and bleacher in nitric acid plant**, Chemical engineering journal, n.155,pag 851-858,2009.

JETHANI, K.R; SUCHAK, N.J; JOSHI J.B. **Modeling and simulation of spray column for NO_x absorption**, Computers chemical engineering,Vol.16, n1,pag.11-25,1992;

JOSHI, J.B;MAHAJANI,V.V;JUVEKAR,V.A. **Invited Review Absorption of NO_x Gases**, Chem.Eng.Commun.Vol.33 pag. 1-92;1985.

KOUKOLIK, M; MAREK, M. **Mathematical model of HNO₃ oxidation-absorption equipment**, Chem. Reaction Eng. Proceedings of the Fourth European Symposium, pag. 347-359, 1968.

KANKANI, V.G. *et al.* **Process intensification in manufacture of nitric acid: NO_x absorption using enriched and pure oxygen**, Chemical engineering journal, n.278, pag.430-446,2015.

LEE,J.J.L;HAYNES,B.S. **Process intensification writ large with microchannel absorption in nitric acid production**, Chemical Engineering Science,Vol. 169,pag.140-150,2017.

LIU,J. *et al.* **Simulation and optimization of absorption column of the dual-pressure nitric acid production process**, Advanced materials research, Vols.634-638,pag. 3830-3834,2013.

MACKOWIAK, J.F;GÓRAK, A;KENIG, E.Y. **Modelling of combined direct-contact condensation and reactive absorption in packed columns**, Chemical engineering journal, n.146, pag. 362-369, 2009.

MEWADA,R.K;NIMKAR,S.C. **Minimization of exergy losses in mono high pressure nitric acid process**, International Journal of Exergy, Vol. 17, N°2,pag.192-218, 2015.

MILLER,D.N. **Mass transfer in nitric acid absorption**, AIChE Journal, Vol. 33, N°8, pag.1351-1358,1987.

PRAUSNITZ, J.M; POLING, B.E; O'CONNEL, J.P. **The properties of gases and liquids**, Ed.5, McGraw-Hill book company, pag. 8.111-8.114, 2001.

RAY, M.S; JOHNSTON, D.W. **Design Project – A case study approach**, Ed.1, Gordon and Breach Science Publishers, pag 115-135,1989.

ROY, S; HEDGE, M.S; MADRAS, G. **Catalysis for NO_x abatement**, Applied energy, n.86, pag. 2283-2297, 2009.

SANDLER, S.I. **Chemical and engineering thermodynamics**, Ed.3, Jonh Wiley & Sons, pag. 448-451, pag.541-547, 1999.

SCHWARTZ, S.E; WHITE, W.E. **Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution**, Gordon and Breach Science Publishers, New York, NY Advances in environmental science and engineering, Vol. 4, pag.1-45, 1981.

SHERWOOD, T.K; PIGFORD R.L. **Absorption and Extraction**, McGraw-Hill, pag. 369-383,1952.

SKALSKA, K; MILLER, J.S; LEDAKOWICZ, S. **Trends in NO_x abatement: AA review**, Science of the total environment, n.408, pag.3976-3989, 2010.

SKALSKA, K; MILLER, J.S; LEDAKOWICZ, S. **Intensification of NO_x absorption process by means of ozone injection into exhaust gas stream**, Chemical engineering and processing, n.61, pag.69-74,2012.

SUCHAK,N.J; JOSHI,J.B. **Simulation and optimization of NO_x absorption system in nitric acid manufacture**, AIChE Journal, Vol.40,N°6,pag. 944-956, 1994.

THIEMANN, M; SCHEIBLER, E;WIEGAND,K.W. **ULLMANN'S Encyclopedia of industrial chemistry – Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Vol 24, pag. 177-225, 2012

WEBB,H.W. **Absorption of nitrous gases**, EDWARD ARNOLD & CO.1923

YILDIRIM, O. et al. **Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities**, Chemical Engineering Journal, n. 213, pag. 371–391, 2012.

YUNG, M.M; HOLMGREEN E.M; OZKAN, U.S. **Cobalt-based catalysts supported on titania and zirconia for the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide**, Journal of catalysis, n.247, pag.356-367, 2007

ZHIDKOV, B.A et al. **Calculating the efficiency of sieve trays in absorption of nitrogen oxides by aqueous nitric acid solutions**, Process & Equipment, The Soviet Chemical Industry 6:12, pag.768-770, 1974.

ZORNITZA, K.Y. **Application of the exergy method to the environmental impact estimation: The nitric acid production as a case study**, Energy, n.36, pag. 3733-3744, 2011.

Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry; Booklet No. 2 of 8 -PRODUCTION OF NITRIC ACID; EFMA European Fertilizer Manufacturers' Association, 2000.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA RESOLUÇÃO 436, ANEXO XII 48 CTCQA **Limites de emissão de poluentes atmosféricos gerados na produção de fertilizantes, ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico.**

<https://www.alpinaequipamentos.com.br/publicacao/tbu-cidades-brasileiras/3> (acessado em 23/03/2020)

<https://www.kitco.com/charts/liveplatinum.html> (acessado em 23/03/2020)

<https://www.marketreportsworld.com/global-nitric-acid-market-13079714> (acessado em 23/03/2020)

https://web.archive.org/web/20070424062750/http://eweb.chemeng.ed.ac.uk/chem_eng/az/eotrope_bank.html (acessado em 23/03/2020)

https://en.wikipedia.org/wiki/Ostwald_process (acessado em 23/03/2020)

https://unfccc.int/kyoto_protocol (acessado em 23/03/2020)

<http://www.an-na.org/> (acessado em 23/03/2020)

<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=660> (acessado em 23/03/2020)

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties)

[_of_Matter/Solutions_and_Mixtures/Ideal_Solutions/Dissolving_Gases_In_Liquids%2C_Henry's_Law](#) (acessado em 23/03/2020)

<https://www.materials.sandvik/pt-br/centro-de-materiais/datasheets-do-material/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-2304/> (acessado em 23/03/2020)