

**Estudo da Incineração Catalítica de Compostos
Voláteis Orgânicos em Planta Piloto**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS
QUÍMICOS

**ESTUDO DA INCINERAÇÃO CATALÍTICA DE COMPOSTOS
VOLÁTEIS ORGÂNICOS EM PLANTA PILOTO**

AUTOR: GEORGES KASKANTZIS NETO
ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ CLÁUDIO MOURA

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
COMO PARTE DOS REQUISITOS EXIGIDOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA.

MAIO / 1995
CAMPINAS - SÃO PAULO

UNIDADE	OC
N.º BIBLIOTECA:	UNICAMP
V.	K152e
TÍTULO	25.812
PREÇO	433,95
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	05/10/95
N.º CPD	

CM-00077373-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

K152e

Kaskantzis Neto, Georges

Estudo da incineração catalítica de compostos voláteis orgânicos em planta piloto. / Georges Kaskantzis Neto.-- Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientador: José Cláudio Moura.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Ar-Poluição. 2. Incineração. 3. Catálise. I. José Cláudio Moura. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pelo Engenheiro Químico Georges Kaskantzis Neto, e aprovada pela comissão Julgadora em29 / ...05../...1995.

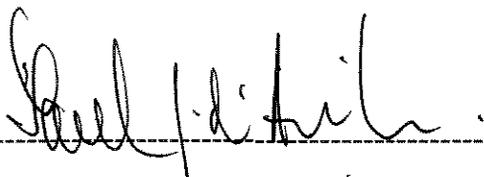


José Cláudio Moura

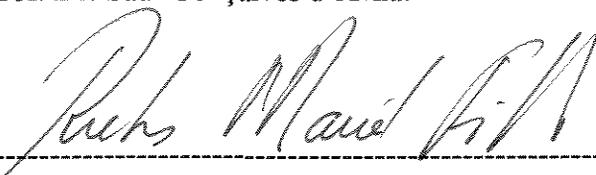
Tese defendida e aprovada, em ...29.. de..maio...de 1995,
pela banca examinadora constituída pelos professores:



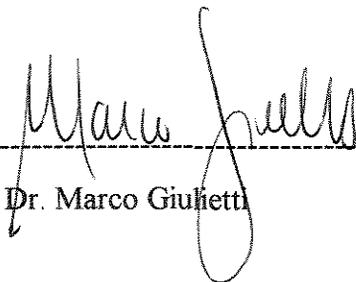
Prof. Dr. José Cláudio Moura (Orientador)



Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho



Prof. Dr. Marco Giuletta



Prof. Dr. Moacir Kaminski

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Cláudio Moura pela orientação legando-me paciência, conhecimento e a incomparável altivez de seu espírito.

Aos colegas e professores da Faculdade de Engenharia Química, sem os quais não seria possível o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Théo Guenter Kieckbusch pelo empréstimo do sistema de análise.

Aos professores colegas do Departamento de Tecnologia Química da Universidade Federal do Paraná pela confiança depositada.

À TERMOQUIP, especialmente ao Engenheiro Themístocles, pela ajuda prestada no projeto e construção da instalação experimental.

À FAEP pelos recursos para a realização do trabalho conforme solicitação número 0139/92.

Ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

A redução de compostos voláteis orgânicos (VOCs) através da incineração catalítica é estudada em instalação piloto contendo um reator de leito fixo de catalisador de paládio suportado em alumina. Os experimentos com etanol, tolueno, acetona, acetato de etila, n-hexano e a mistura contendo acetona, acetato de etila e n-hexano, diluídos em ar, são conduzidos na faixa de temperatura de 200° - 380°C, vazões de 0,20 - 0,70 Nm³/min e concentrações de 300 - 3000 ppmv de VOC. O efeito da variação de entalpia devido a taxa de reação dos diferentes compostos estudados, é igualado através da definição de uma base energética comum a todos os compostos, permitindo a comparação dos resultados. Os resultados são analisados de forma qualitativa, verificando-se a influência das variáveis operacionais sobre a conversão e, estabelecendo-se a ordem de facilidade de conversão dos VOCs em relação a temperatura de entrada do gás. A análise quantitativa dos resultados é realizada com o modelo adiabático unidimensional utilizando como taxa global de reação, a taxa de transferência de massa dos reagentes da fase fluida para a superfície do catalisador. A eficiência do trocador de calor na recuperação de energia do sistema é determinada para várias condições operacionais. Os resultados mostram que a eficiência na incineração catalítica é superior a 98% para os VOCs e para a mistura em condições de operação adequadas e que a diferença de temperatura entre a máxima atingida e a máxima de operação permite estabelecer compensação para a mudança da atividade catalítica.

Palavras Chave: Poluição Atmosférica, Compostos Voláteis Orgânicos (VOCs), Incineração Catalítica.

NOMENCLATURA

A	- área da seção transversal do reator (cm^2).
BE	- base energética (kcal/Nm^3).
C	- concentração (mol/cm^3).
cp	- calor específico do gás ($\text{cal/g } ^\circ\text{C}$).
Da	- número de Damköhler.
$D_{A,B}$	- difusividade mássica molecular da espécie A em B (cm^2/s).
De	- difusividade mássica efetiva (cm^2/s).
dp	- diâmetro da partícula do catalisador (cm).
E	- eficiência
Ea	- energia de ativação (cal/mol).
F	- fluxo molar ($\text{mol/cm}^2 \text{ s}$).
G	- fluxo mássico específico ($\text{g/cm}^2 \text{ s}$).
h	- coeficiente de transferência de calor ($\text{cal/h m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$).
ΔH	- variação de entalpia da reação (cal/mol).
jd	- fator de Colburn para a transferência de massa.
jh	- fator de Colburn para a transferência de calor.
k	- constante cinética da reação.
kc	- coeficiente convectivo de transferência de massa (cm/s).
kap	- constante cinética aparente da reação.
K	- constante de equilíbrio de adsorção.
M	- massa molecular (g/mol).
\dot{M}	- vazão mássica (kg/min).
n	- ordem da reação.
P	- pressão (atm).
q	- taxa real de transferência de calor ($\text{cal/cm}^2 \text{ h}$).
Q	- vazão de gás (Nm^3/min).
R	- constante universal dos gases ideais.
r	- taxa de reação
r_m	- taxa de transferência de massa (mol/g cat s).
r_{int}	- taxa intrínseca da reação.

- r_g - taxa global da reação.
 r_{exp} - taxa de reação do VOC experimental (mol VOC/g cat s).
 Re - número de Reynolds.
 s - velocidade espacial (h^{-1}).
 S_a - área da superfície interna do catalisador (cm^2).
 S_x - área da superfície externa do catalisador (cm^2).
 sg - área externa específica do catalisador (cm^2/g).
 Sc - número de Schmidt.
 T - temperatura absoluta (K).
 TE - temperatura de entrada do gás ($^{\circ}C$).
 u - velocidade do gás (cm/s).
 V_g - volume da partícula do catalisador (cm^3).
 X - conversão (%).
 z - comprimento (cm).
 W - massa de catalisador (g).

Letras gregas

- α - constante adimensional da equação 2.12-2.
 β - termicidade de Prater.
 γ - número de Arrhenius.
 ϵ - porosidade do leito de catalisador.
 ϵ_0 - constante da equação 2.12-9.
 η - fator de efetividade interno isotérmico do catalisador.
 η' - fator de efetividade interno não isotérmico do catalisador.
 η_0 - fator de efetividade externo isotérmico.
 η'_0 - fator de efetividade externo não isotérmico.
 η_g - fator de efetividade global da reação.
 λ_e - condutividade térmica efetiva do gás (cal/cm s $^{\circ}C$).
 μ - viscosidade do gás (g/cm s).
 ν - viscosidade cinemática do gás (cm^2/s).
 ν - coeficiente estequiométrico.
 ρ - massa específica do gás (g/cm^3).

- ρ_B - densidade do leito de catalisador (g/cm^3).
 ρ_p - massa específica da partícula de catalisador (g/cm^3).
 σ - diâmetro eficaz de colisão (Å).
 τ - constante adimensional da equação 2.12-9.
 ϕ - módulo de Thiele.
 Ω_D - integral de colisão.

Subscritos

- A - espécie química genérica.
AR - ar.
B - espécie química genérica.
cal - valor calculado da variável.
exp - valor experimental da variável.
F - fluido.
g - gás.
i - componente genérico.
mis - mistura.
O - seio da fase fluida.
S - superfície do catalisador.
T - total.
voc - composto volátil orgânico.

Superscritos

- o - condição de entrada do reator.

Siglas

- EPA - Environmental Protection Agency.
LEL - limite inferior de explosividade.
PCI - poder calorífico inferior (kcal/kg).
VOC - composto volátil orgânico.
UEL - limite superior de explosividade.

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 2.1 - Composição do ar atmosférico seco ao nível do mar, 5
- Tabela 2.2 - Classificação dos contaminantes gasosos, 5
- Tabela 2.3 - Níveis de concentração dos poluentes gasosos no ar atmosférico limpo e contaminando, 6
- Tabela 2.4 - Padrões primários e secundários da qualidade do ar atmosférico, 8
- Tabela 2.5 - Propriedades físico-químicas dos VOCs, 11
- Tabela 2.6 - Emissões médias de VOCs nos EUA no ano de 1979, 11
- Tabela 2.7 - Os compostos voláteis orgânicos típicos utilizados na indústria, 12
- Tabela 3.1 - Condições de operação do cromatógrafo em função do VOC analisado, 51
- Tabela 3.2 - Reagentes utilizados e propriedades físicas e termodinâmicas, 56
- Tabela 3.3 - Principais características do catalisador, 56
- Tabela 3.4 - Variáveis e faixas operacionais estudadas, 58
- Tabela 3.5 - Conjunto de curvas cinéticas determinadas em função das condições experimentais e compostos voláteis orgânicos estudados, 59
- Tabela 4.1 - Simbologia adotada na definição do código de identificação do ponto experimental, 69
- Tabela 4.2 - Pontos experimentais da incineração catalítica do etanol diluído em ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 70
- Tabela 4.3 - Pontos experimentais da incineração catalítica do tolueno diluído em ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 70
- Tabela 4.4 - Pontos experimentais da incineração catalítica da acetona diluída em ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 71
- Tabela 4.5 - Pontos experimentais da incineração catalítica da acetona diluída em ar na base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 71
- Tabela 4.6 - Pontos experimentais da incineração catalítica do acetato de etila diluído em ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 72
- Tabela 4.7 - Pontos experimentais da incineração catalítica do acetato de etila diluído em ar na base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 73
- Tabela 4.8 - Pontos experimentais da incineração catalítica do n-hexano diluído em ar na base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 73

Tabela 4.9 - Pontos experimentais da incineração catalítica do n-hexano diluído em ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 74

Tabela 4.10 - Pontos experimentais da incineração catalítica da mistura de acetona, acetato de etila e n-hexano, diluída em ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 75

Tabela 4.11 - Pontos experimentais da incineração catalítica da mistura de acetona, acetato de etila e n-hexano, diluída em ar na base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 76

Tabela 4.12 - Temperatura máxima observada no leito de catalisador durante a incineração catalítica da mistura de VOCs, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética ≈ 19 e 38 kcal/Nm^3 , 82

Tabela 4.13 - Taxa de reação experimental dos VOCs estudados para diversas condições operacionais, 85

Tabela 4.14 - Resultados da solução do modelo adiabático unidimensional para as condições experimentais, temperatura de entrada do gás = 340°C , $s = 85427 \text{ h}^{-1}$ e concentração de 1713 ppmv, correspondente ao ponto D8538-6 do sistema acetato de etilar, 94

Tabela 4.15 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração do etilacetato a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 96

Tabela 4.16 - Valores da conversão experimental, calculada e desvio relativo da conversão experimental em relação a calculada, para o acetato de etila, na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$ a $s \approx 30000, 70000$ e 85000 h^{-1} , 97

Tabela 4.17 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema etanol-ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 98

Tabela 4.18 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema tolueno-ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 99

Tabela 4.19 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema acetona-ar na base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 99

Tabela 4.20 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema acetona-ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 100

Tabela 4.21 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema acetato de etila -ar na base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 100

Tabela 4.22 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema acetato de etila-ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 101

Tabela 4.23 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema n-hexano-ar na base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 101

Tabela 4.24 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema n-hexano-ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 102

Tabela 4.25 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração do etanol a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 103

Tabela 4.26 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração do tolueno a $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 104

Tabela 4.27 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração da acetona a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 105

Tabela 4.28 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração da acetona a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 106

Tabela 4.29 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração do etilacetato a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 107

Tabela 4.30 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração do n-hexano a $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 108

Tabela 4.31 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração do n-hexano a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 109

Tabela 4.32 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração do n-hexano a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 110

Tabela 4.33 - Valores experimentais da temperatura axial do gás ao longo do comprimento do leito de catalisador, para a incineração catalítica do n-hexano, 111

Tabela 4.34 - Eficiência de recuperação de calor para diversas condições operacionais, 112

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Esquema de uma instalação de incineração catalítica de compostos voláteis orgânicos com recuperação de energia, 15
- Figura 2.2 - Curva de conversão do composto volátil orgânico em função da temperatura de entrada do gás, caracterizando duas regiões distintas de operação do catalisador, 25
- Figura 2.3 - Fator de efetividade externo isotérmico η_0 em função do número de Damköhler Da , para diferentes ordens de reação, 28
- Figura 2.4 - Fator de efetividade externo não isotérmico η'_0 em função do produto $\eta'_0 \cdot Da$, para reações de primeira ordem e diversos τ , 30
- Figura 2.5 - Fator de efetividade interno isotérmico em função do módulo de Thiele para várias formas de partícula de catalisador, 31
- Figura 2.6 - Fator de efetividade interno não isotérmico versus módulo de Thiele para uma reação de primeira ordem exotérmica ocorrendo em uma partícula esférica de catalisador, 33
- Figura 2.7 - Influência das limitações difusionais à transferência de massa na energia de ativação das reações catalíticas, 36
- Figura 3.1 - Diagrama de blocos da instalação experimental, 44
- Figura 3.2 - Fluxograma da instalação piloto para o estudo da incineração catalítica de VOC, 45
- Figura 3.3 - Fotografia da instalação experimental mostrando o reator, vaporizador e as linhas aquecidas de amostragem de gás, 47
- Figura 3.4 - Fotografia da instalação experimental mostrando o trocador de calor e parte do aquecedor, 47
- Figura 3.5 - Reator de leito fixo para incineração catalítica de VOC, 48
- Figura 4.1 - Curva de conversão do etanol, tolueno, acetona, acetato de etila e n-hexano, a $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 61
- Figura 4.2 - Curva de conversão do etanol, tolueno, acetona, acetato de etila e n-hexano, a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 62
- Figura 4.3 - Curva de conversão do etanol, tolueno, acetona, acetato de etila e n-hexano, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 63

Figura 4.4 - Curva de conversão da acetona, acetato de etila e n-hexano, a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 64

Figura 4.5 - Curva de conversão da acetona, acetato de etila e n-hexano, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 65

Figura 4.6 - Curva de conversão da mistura de acetona, acetato de etila e n-hexano, a $s \approx 30000, 70000$ e 85000 h^{-1} , na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 66

Figura 4.7 - Curva de conversão da mistura de acetona, acetato de etila e n-hexano a $s \approx 70000$ e 85000 h^{-1} , na base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 67

Figura 4.8 - Efeito da temperatura de entrada do gás na conversão dos VOCs a $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, para o tolueno, acetona e acetato de etila, diluídos em ar, 78

Figura 4.9 - Efeito da temperatura de entrada do gás na conversão da mistura de acetona, acetato de etila e n-hexano diluídos em ar, a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 78

Figura 4.10 - Efeito da vazão do gás na conversão do tolueno diluído em ar, na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$ a $s \approx 30000, 70000$ e 85000 h^{-1} , 79

Figura 4.11 - Efeito da vazão do gás na conversão do acetato de etila diluído em ar, na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$ a $s \approx 30000, 70000$ e 85000 h^{-1} , 80

Figura 4.12 - Efeito da vazão do gás na conversão do acetato de etila na mistura, na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$ a $s \approx 30000, 70000$ e 85000 h^{-1} , 80

Figura 4.13 - Efeito da concentração do n-hexano em ar, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$ (852 ppmv) e base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$ (423 ppmv), 81

Figura 4.14 - Efeito da concentração da mistura em ar, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$ (1595 ppmv) e base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$ (801 ppmv), 82

Figura 4.15 - Influência da concentração do n-hexano no perfil de temperatura axial do gás, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$, na base energética de $37,8 \text{ kcal/Nm}^3$ (855 ppmv) e $18,79 \text{ kcal/Nm}^3$ (423 ppmv), para os pontos E8538-5 e E8519-4, respectivamente, 83

Figura 4.16 - Influência da concentração do n-hexano no perfil de temperatura radial do gás, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$, na base energética de $37,8 \text{ kcal/Nm}^3$ (855 ppmv) e $18,79 \text{ kcal/Nm}^3$ (423 ppmv), para os pontos E8538-5 e E8519-4, respectivamente, 84

Figura 4.17 - Coeficiente de difusão mássica molecular dos VOCs no ar, em função da temperatura, para o n-hexano, acetato de etila, tolueno, etanol e acetona, 87

Figura 4.18 - Comportamento das taxas de reação experimentais do acetato de etila em função da temperatura média do leito de catalisador, caracterizando duas regiões distintas de operação do catalisador, 93

Figura 4.19 - Perfil da concentração do acetato de etila, do coeficiente convectivo de transferência de massa e da taxa de reação ao longo do reator, obtidos pela solução do modelo adiabático unidimensional para o ponto D8538-6, 95

Figura 4.20 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos D8538-6, D8538-7 e D8538-8, da incineração catalítica do etilacetato, conduzida a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 96

Figura 4.21 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos A7038-4, A7038-5 e A7038-6, da incineração catalítica do etanol, conduzida a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 103

Figura 4.22 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos B3038-4, B3038-5 e B3038-6, da incineração catalítica do tolueno, conduzida a $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 104

Figura 4.23 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos C7038-4, C7038-5 e C7038-6, da incineração catalítica da acetona, conduzida a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 105

Figura 4.24 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos C7019-7, C7019-8 e C7019-9, da incineração catalítica da acetona, conduzida a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 106

Figura 4.25 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos D7038-5, D7038-6 e D7038-7, da incineração catalítica do acetato de etila, conduzida a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 107

Figura 4.26 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos E3038-5 e E3038-6 da incineração catalítica do n-hexano, conduzida a $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 108

Figura 4.27 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos E8538-5, E8538-6 e E8538-7, da incineração catalítica do n-hexano, conduzida a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, 109

- Figura 4.28 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos E8519-5, E8519-6 e E8519-7, da incineração catalítica do n-hexano, conduzida a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$, 110
- Figura A.1.1- Curva de calibração do rotâmetro para o tolueno, 122
- Figura A.1.2 - Curva de calibração do cromatógrafo para o tolueno, 122
- Figura A.1.3- Curva de calibração do rotâmetro para o etanol, 123
- Figura A.1.4 - Curva de calibração do cromatógrafo para o etanol, 123
- Figura A.1.5- Curva de calibração do rotâmetro para a acetona, 124
- Figura A.1.6 - Curva de calibração do cromatógrafo para a acetona, 124
- Figura A.1.7- Curva de calibração do rotâmetro para o acetato de etila, 125
- Figura A.1.8 - Curva de calibração do cromatógrafo para o acetato de etila, 125
- Figura A.1.9- Curva de calibração do rotâmetro para o n-hexano, 126
- Figura A.1.10 - Curva de calibração do cromatógrafo para o n-hexano, 126
- Figura A.1.11- Curva de calibração do rotâmetro para a mistura líquida de 36,95% (v/v) de acetona, 38,42% (v/v) de acetato de etila e 24,63% (v/v) de n-hexano, 127
- Figura A.1.12 - Curva de calibração da placa de orifício para a medida da vazão de ar, 127

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS, vi

RESUMO, vii

NOMENCLATURA, viii

ÍNDICE DE TABELAS, xi

ÍNDICE DE FIGURAS, xiv

SUMÁRIO, xviii

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO, 1

CAPÍTULO 2. REVISÃO DO ESTADO DA ARTE, 3

2.1. Introdução, 3

2.2. A poluição atmosférica, 3

2.3. Os contaminantes atmosféricos, 4

2.4. Os efeitos da contaminação do ar atmosférico, 6

2.5. Os padrões de qualidade do ar atmosférico, 7

2.6. Os compostos voláteis orgânicos, 9

2.7. As fontes emissoras de compostos voláteis orgânicos, 11

2.8. As tecnologias disponíveis para a redução de VOCs, 12

2.9. A comparação técnica e econômica das tecnológicas de redução de VOCs, 16

2.10. Os atuais processos de incineração catalítica de VOCs, 19

2.11. Os estudos relevantes sobre a incineração catalítica de VOCs, 21

2.12. Os fenômenos de transporte de massa e calor associados ao processo da incineração catalítica, 24

2.13. As correlações para o cálculo do coeficiente de transferência de massa em leitos fixos, 37

2.14. A modelagem de reatores químicos, 39

2.15. A eficiência de recuperação de calor, 41

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS, 43

3.1. Introdução, 43

3.2. A instalação experimental, 43

3.2.1. O sistema de medida de vazão, 43

3.2.2. O sistema de alimentação dos reagentes, 49

3.2.3. O sistema de reação,	49
3.2.4. O sistema de aquecimento e recuperação de energia,	50
3.2.5. O sistema de análise,	51
3.2.6. O sistema de instrumentação e controle,	52
3.2.7. A calibração dos instrumentos,	53
3.2.8. A técnica de operação,	54
3.3. Os reagentes empregados,	55
3.4. Ativação do catalisador,	57
3.5. As condições experimentais,	57
3.6. A base energética,	58
3.7. O conjunto de experimentos,	59
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E ANÁLISES,	60
4.1. Introdução,	60
4.2. As curvas de conversão dos compostos voláteis orgânicos,	60
4.3. Os pontos experimentais,	68
4.4. Análise qualitativa dos pontos experimentais,	77
4.4.1. O efeito da temperatura de entrada do gás na conversão dos VOCs,	77
4.4.2. O efeito da vazão do gás na conversão dos VOCs,	79
4.4.3. O efeito da concentração na conversão dos VOCs,	81
4.4.4. O estabelecimento da ordem de facilidade de conversão dos VOCs,	84
4.5. Análise quantitativa dos pontos experimentais,	87
4.5.1. O modelo do reator de incineração catalítica dos VOCs,	88
4.5.2. A sistemática de seleção e tratamento dos pontos experimentais,	92
4.5.3. Os resultados do modelo adiabático unidimensional,	97
4.5.4. A eficiência de recuperação de calor,	112
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES,	113
REFERÊNCIAS,	116
APÊNDICE A - CURVAS DE CALIBRAÇÃO,	122
APÊNDICE B - PROGRAMA DE CÁLCULO DO REATOR ADIABÁTICO,	128
ABSTRACT,	135

Capítulo 1

Introdução

Durante muitos anos a preocupação contra a poluição se voltava quase que exclusivamente para a defesa dos empregados em indústrias onde era elevado o risco de danos à saúde, em face dos contaminantes e poluentes nelas utilizados e produzidos.

Nos últimos anos, a opinião pública, alertada por defensores da preservação ecológica, tomou conhecimento e se posicionou em defesa do meio ambiente contra várias formas de devastação e poluição, entre as quais as que decorrem do lançamento, na atmosfera, de gases, fumaças, vapores, particulados e fumos provenientes das mais variadas indústrias.

Entidades nacionais e de âmbito internacional, governos, partidos políticos e meios de comunicação se mobilizam para impedir que os efeitos da poluição atinjam as temíveis proporções de calamidade em escala mundial, afetando a saúde, a temperatura, os climas, os níveis dos mares, a camada protetora de ozônio e ocasionando a precipitação de chuvas ácidas.

A solução dessas questões em âmbito do planeta é o grande desafio que os países de todo o mundo deverão enfrentar, para preservar as condições de sobrevivência das gerações futuras.

A solução global é complexa e dispendiosa, mas não é concebível que se aguardem anos até que a ciência chegue a precisar melhor as causas da perturbação ecológica. Enquanto se realizam as pesquisas, é imprescindível combater causas perfeitamente conhecidas como poluidoras, conscientizando as indústrias a se equiparem com os recursos que impeçam males que possam ser causados aos seus operários e, pela poluição da atmosfera circundante, às populações mais ou menos afastadas.

Os países mais industrializados são certamente os mais poluidores, mas atualmente investem mais maciçamente em controle da poluição e eliminação de resíduos poluidores oriundos de combustão e de processos industriais (Macintyre, 1990).

O propósito deste trabalho é contribuir para a redução de contaminantes gasosos, através do estudo da incineração catalítica de compostos voláteis orgânicos.

O objetivo do estudo é avaliar a influência das principais variáveis operacionais sobre a conversão do etanol, acetona, acetato de etila, n-hexano e da mistura de acetona, acetato de etila e n-hexano, diluídos em ar, e comparar os valores experimentais de conversão e temperatura com os valores calculados pelo modelo adiabático do reator.

O trabalho é desenvolvido em três etapas, a primeira etapa consiste na coleta dos pontos experimentais da incineração catalítica de diferentes tipos de compostos voláteis orgânicos, a segunda etapa refere-se ao tratamento e análise qualitativa dos resultados e, a terceira etapa consiste na análise quantitativa dos resultados.

Os pontos experimentais da conversão dos compostos estudados em função da temperatura de entrada do gás, para diferentes concentrações em ar e vazões de gás, são coletados em uma instalação experimental em escala piloto contendo um reator de leito fixo de catalisador e demais sistemas auxiliares.

Uma base energética comum a todos os compostos estudados é estabelecida com o propósito de eliminar a influência da variação de entalpia da reação sobre os resultados, permitindo a sua comparação. O modelo matemático do reator é obtido com os balanços de massa e energia do sistema e, a taxa global da reação é adotada como sendo a taxa de transferência de massa dos compostos.

A revisão dos trabalhos encontrados na literatura, sobre a incineração catalítica de compostos voláteis orgânicos, é apresentada do segundo capítulo englobando, a comparação das técnicas utilizadas para a redução destes contaminantes, os atuais processos de incineração catalítica existentes, a descrição dos fenômenos de transporte associados ao processo da incineração catalítica e a modelagem do reator catalítico .

O capítulo três apresenta a descrição da instalação experimental em escala piloto, os reagentes e os critérios utilizados na sua escolha, o catalisador e suas características, a definição da base energética e as faixas das variáveis operacionais estudadas.

No capítulo quatro são apresentados os pontos experimentais coletados e respectivas curvas de conversão dos compostos estudados, a análise qualitativa e quantitativa dos resultados. A eficiência do trocador de calor na recuperação de uma parcela da energia introduzida no sistema também é apresentada.

Finalmente, no capítulo cinco são apresentadas as conclusões que mostram a viabilidade técnica da incineração catalítica para a redução de compostos voláteis orgânicos.

Capítulo 2

Revisão do Estado da Arte

2.1 - Introdução.

Este capítulo apresenta inicialmente uma descrição sobre o problema da poluição atmosférica, os principais contaminantes atmosféricos, os efeitos desses contaminantes sobre os corpos receptores e os padrões de qualidade do ar atmosférico.

A seguir, apresenta-se a definição dos contaminantes atmosféricos conhecidos como compostos voláteis orgânicos, as suas fontes emissoras, as tecnologias disponíveis para sua redução e a comparação técnica e econômica destas tecnologia.

Finalmente, apresenta-se uma descrição sobre o processo de incineração catalítica aplicada na redução dos compostos voláteis orgânicos, os estudos relevantes sobre a incineração catalítica destes contaminantes, os fenômenos de transporte associados à taxa de reação e a modelagem dos reatores químicos heterogêneos.

2.2 - A Poluição Atmosférica.

A contaminação atmosférica pode ser definida como qualquer condição atmosférica na qual certas substâncias alcançam concentrações elevadas acima de seu nível normal, podendo produzir efeitos mensuráveis sobre os seres vivos e os materiais.

As substâncias podem ser qualquer elemento ou composto químico natural ou artificial capaz de permanecer ou ser arrastado pelo ar atmosférico. Esses poluentes podem existir na atmosfera na forma de gases, gotas ou partículas sólidas.

O problema da contaminação atmosférica pode ser representado de forma simples como um sistema integrado de três componentes básicos, as fontes emissoras dos poluentes, a atmosfera e os corpos receptores.

As fontes emissoras lançam os contaminantes primários na atmosfera onde em combinação com os seus constituintes, transformam-se quimicamente em contaminantes secundários, os quais são lançados sobre os corpos receptores.

O objetivo principal de um estudo sobre esse sistema consiste em encontrar uma solução técnica e econômica adequada para se reduzir a contaminação atmosférica.

Na realidade é praticamente impossível eliminar por completo todas as emissões artificiais de gases e partículas da atmosfera.

O mais razoável é reduzir as emissões desses contaminantes a níveis de concentração em que os graves efeitos desfavoráveis, associados com a presença desses poluentes no ar, sejam eliminados.

A redução da poluição atmosférica nos grandes centros urbanos do mundo exigirá grandes investimentos econômicos, assim como, mudanças no modo de vida e nos hábitos do uso da energia e dos produtos químicos.

A necessidade de significativos gastos de recursos monetários certamente deverá envolver ações políticas e sociais para se alcançar os objetivos desejados.

2.3 - Os Contaminantes Atmosféricos.

A grande variedade de substâncias capazes de permanecer no ar resulta numa dificuldade em se estabelecer uma classificação ordenada das mesmas.

Basicamente, podemos dividir os contaminantes atmosféricos em dois grupos: Os contaminantes primários, aqueles procedentes das fontes emissoras e, os contaminantes secundários, aqueles originados por transformação química entre os contaminantes primários e os constituintes normais da atmosfera.

A análise das emissões procedentes das várias fontes nos fornece informações sobre o tipo e a quantidade dos contaminantes primários em termos de espécies químicas e estado físico em que se encontram. A identificação dos contaminantes secundários é obtida através das medidas realizadas na atmosfera.

A composição do ar atmosférico seco ao nível do mar é apresentada na Tabela 2.1. A concentração dos constituintes está expressa na unidade de partes por milhão em volume (ppmv), visto que a concentração dos contaminantes atmosféricos é pequena para ser expressa em outras unidades.

Nota-se que o ar atmosférico é constituído por uma mistura de gases e contém pequenas quantidades dos gases considerados tóxicos quando os seus níveis de concentração excedem os normais.

A Tabela 2.2 apresenta a classificação dos contaminantes atmosféricos gasosos em duas categorias (Davis e Cornwell, 1991). O contaminante primário e o contaminante

secundário correspondente formado pela reação do contaminante primário com os constituintes do ar atmosférico.

As reações que transformam os contaminantes primários em secundários são as reações térmicas e fotoquímicas que ocorrem na fase gasosa e, as iônicas de fase líquida que ocorrem nas gotas suspensas na atmosfera (Seinfeld, 1975).

As reações térmicas ocorrem através das colisões moleculares em níveis de energia adequados, as reações fotoquímicas envolvem a dissociação ou excitação das moléculas através da absorção de radiação e as reações na fase líquida são geralmente de natureza iônica.

Tabela 2.1 - Composição do ar atmosférico seco ao nível do mar (Seinfeld, 1975).

Constituinte Gasoso	Concentração (ppmv)
Nitrogênio	780840
Oxigênio	209460
Argônio	9340
Dióxido de Carbono	315
Neônio	18
Hélio	5,2
Metano	1,0 - 1,5
Criptônio	1,1
Óxido Nitroso	0,5
Xenônio	0,08
Hidrogênio	0,5

Tabela 2.2 - Classificação dos contaminantes atmosféricos gasosos.

Tipo de Contaminante	Contaminante Primário	Contaminante Secundário
Compostos de Enxofre	SO ₂ , H ₂ S	SO ₃ , H ₂ SO ₄
Compostos de Nitrogênio	NO, NH ₃	NO _x
Compostos de Carbono	Compostos C ₁ - C ₃	Aldeídos, Cetonas, Ésteres
Óxidos de Carbono	CO, CO ₂	nenhum
Compostos Halogenados	HF, HCl	nenhum

As principais fontes emissoras dos contaminantes primários são os processos de incineração de combustíveis fósseis contendo elevados teores de enxofre, de combustíveis refinados do petróleo e, os processos de combustão conduzidos a altas temperaturas na presença de oxigênio e nitrogênio. Os compostos halogenados se originam nos processos industriais que utilizam ou fabricam esses compostos (Davis e Cornwell, 1991).

A qualquer instante, no ar atmosférico dos centros urbanos ou industriais, existe certa quantidade de contaminantes primários e secundários.

As cidades situadas em zonas de clima frio onde a produção de energia elétrica e a calefação são intensas, constituem importantes fontes de emissão de contaminantes. Nas regiões de elevadas temperaturas, baixos níveis de umidade e alta incidência solar os contaminantes primários são transformados por oxidação em uma névoa conhecida como "smog" fotoquímico.

A Tabela 2.3 apresenta os níveis de concentração dos contaminantes gasosos encontrados no ar limpo e contaminado, conforme mostrado por Seinfeld (Seinfeld, 1975).

Tabela 2.3 - Níveis de concentração dos poluentes gasosos no ar atmosférico limpo e contaminado.

Contaminante	Ar limpo	Ar contaminado
SO ₂	0,001 - 0,01 ppmv	0,02 - 2 ppmv
CO ₂	310 - 330 ppmv	350 - 700 ppmv
CO	< 1 ppmv	5 - 20 ppmv
NO _x	0,001 - 0,01 ppmv	0,01 - 0,5 ppmv
Hidrocarbonetos	1 ppmv	5 - 20 ppmv
Partículas	10 - 20 µg / Nm ³	70 - 700 µg / Nm ³

2.4 - Os Efeitos da Contaminação do Ar Atmosférico.

A partir de evidências reais sabe-se que a contaminação do ar afeta a saúde do homem, destroi a vegetação, deteriora os materiais, afeta o clima, reduz a visibilidade e a radiação solar, prejudica os processos de produção aumentando os riscos e prejudicando a qualidade da vida, sem a qual é impossível se atingir a qualidade total.

Os efeitos mais visíveis da contaminação do ar sobre as propriedades atmosféricas são a redução da visibilidade, a formação e precipitação de neblina, a redução da radiação solar, alteração das temperaturas locais e distribuição dos ventos.

Os poluentes atmosféricos podem afetar os materiais deteriorando sua composição química. As elevadas concentrações de fumos contendo substâncias ácidas ou alcalinas corroem os materiais, as pinturas, os contatos elétricos e os tecidos ocasionando elevados gastos de manutenção.

Os contaminantes atmosféricos conhecidos como fitotóxicos como por exemplo, os derivados do enxofre e o peróxido de acetila provenientes da oxidação da névoa fotoquímica e do etileno, penetram nas plantas durante o seu processo natural de respiração. Uma vez incorporados, estes compostos destroem parte da clorofila prejudicando a fotossíntese o que pode conduzir o vegetal ao enfraquecimento ou até a morte.

O dióxido de enxofre é altamente solúvel e como consequência é absorvido nos condutos respiratórios úmidos. A exposição a níveis de concentração superior a 1 ppmv produz constrições das vias respiratórias reduzindo a capacidade pulmonar.

O monóxido de carbono, gás incolor e inodoro, se incorpora a hemoglobina reduzindo o nível de oxigenação do sangue. A exposição a níveis de concentração superior a 5000 ppmv do referido gás, provoca a morte em poucos minutos.

A permanência de seres vivos em ambientes contendo dióxido de nitrogênio a níveis de concentração acima de 5 ppmv por um tempo superior a 15 minutos resulta irritações crônicas da traquéia (Seinfeld, 1975).

Os hidrocarbonetos participantes na formação dos oxidantes fotoquímicos tais como, os nitratos do peróxido de acetila e do peróxido de benzila, aldeídos, ozônio e óxidos de nitrogênio, são reconhecidos pela Environmental Protection Agency (EPA), como promotores de tumores malignos. Nessa categoria podem ser incluídos os hidrocarbonetos, os polinucleares, os pesticidas, as bifenilas policloradas e as dioxinas (Davis e Cornwell, 1991).

2.5 - Os Padrões de Qualidade do Ar Atmosférico.

Nos Estados Unidos da América do Norte a legislação fundamental sobre a poluição atmosférica está baseada no documento denominado "Clean Air Act" de 1963 e suas emendas de 1970 que estabelecem os padrões primários e secundários da qualidade do ar atmosférico.

Os padrões primários são aqueles necessários para proteger a saúde pública com uma margem de segurança adequada. Os padrões secundários estabelecem os níveis de concentração necessários para proteger o bem estar público contra qualquer efeito perigoso, conhecido ou previsto, associado a presença dos contaminantes no ambiente. A Tabela 2.4 apresenta um resumo dos padrões estabelecidos pelo documento citado. O tempo médio apresentado na Tabela 2.4 representa um critério adotado, o qual implica na possibilidade de ocorrência de níveis de concentração superiores aos padrões para tempos de exposições menores que o tempo médio.

Tabela 2.4 - Padrões primários e secundários da qualidade do ar atmosférico (Seinfeld, 1975).

Contaminante	Tempo Médio	Padrão Primário	Padrão Secundário
CO	1 hora	35 ppmv	35 ppmv
	8 horas	9 ppmv	9 ppmv
NO ₂	1 hora	0,25 ppmv	0,25 ppmv
	média anual	0,05 ppmv	0,05 ppmv
SO ₂	1 hora	0,5 ppmv	---
	3 horas	----	0,5 ppmv
	24 horas	0,14 ppmv	---
	média anual	0,03 ppmv	---
Oxidantes Fotoquímicos	1 hora	0,12 ppmv	0,08 ppmv
Hidrocarbonetos	3 horas	0,24 ppmv	0,24 ppmv
Particulados	24 horas	260 µg / m ³	150 µg / m ³
	média anual	75 µg / m ³	60 µg / m ³

Naturalmente, não é o escopo deste trabalho uma análise completa das formas de redução de todos os contaminantes atmosféricos apresentados. A partir deste ponto do trabalho nos concentraremos mais especificamente no estudo da redução dos contaminantes atmosféricos conhecidos como compostos voláteis orgânicos.

2.6 - Os Compostos Voláteis Orgânicos.

A partir de 1986 a Environmental Protection Agency estabeleceu diversas classes de compostos que devem ser monitorados com o objetivo de quantificar e controlar as suas emissões na água e na atmosfera.

As classes estabelecidas agrupam os compostos em função da classe química, forma de tratamento ou origem dos contaminantes.

As classes estabelecidas pela EPA são: os compostos voláteis orgânicos (VOCs), os compostos orgânicos sintéticos (SOCs), compostos químicos inorgânicos (IOC), os subprodutos de desinfecção (DBPs), produtos de tratamento de água (SWTR), chumbo e cobre, produtos radioativos e coliformes.

A classe dos compostos voláteis orgânicos é formada por conjunto de substâncias que engloba os hidrocarbonetos simples, os aromáticos, os hidrocarbonetos contendo halogênio, as cetonas, os ésteres, os álcoois, os aldeídos, os ácidos orgânicos e diversos solventes orgânicos industriais.

Os compostos voláteis orgânicos são aqueles cujos vapores podem reagir fotoquimicamente com os constituintes da atmosfera, para formar os oxidantes fotoquímicos responsáveis pela formação da névoa fotoquímica, conhecida popularmente como “smog”.

O principal oxidante fotoquímico é o ozônio considerado pela EPA como prejudicial a saúde humana quando encontrado na atmosfera em concentração superiores a 0,1 ppmv conforme estabelecida pelos padrões de qualidade. A formação natural do ozônio é usualmente atribuída a um ciclo fotoquímico do qual participam o dióxido de nitrogênio e o oxigênio (Davis e Cornwell, 1991).

Os hidrocarbonetos presentes em excesso na atmosfera modificam esse ciclo reagindo com o oxigênio atômico para formar radicais livres que reagem com o dióxido de nitrogênio formando mais ozônio e dióxido de nitrogênio.

Nos ambientes domésticos e industriais esses compostos provocam intoxicações, maus odores, irritações cutâneas e oculares além de propiciarem riscos de incêndios e explosões.

Os vapores destes compostos voláteis orgânicos geralmente encontram-se em mistura com o ar atmosférico. As misturas são altamente inflamáveis dependendo da concentração do VOC na mistura, temperatura e pressão em que se encontra o sistema.

Os limites de explosividade inferior (LEL) e superior (UEL) característicos de cada composto orgânico, estabelecem a faixa de concentração do VOC na mistura com o ar atmosférico, na qual ocorre a explosão na presença de fonte de ignição.

Os valores dos limites de explosividade são geralmente expressos em percentagem volumétrica. Para se evitar as explosões e os incêndios durante a manipulação das misturas de ar - VOC, a concentração do VOC deve estar na faixa de 25-50% do LEL.

Para as misturas de VOCs em ar atmosférico, o limite inferior de explosividade da mistura (LEL_{mista}) deve situar-se na faixa de 25-50% LEL e, pode ser calculado através da relação abaixo (Strehlow, 1985),

$$LEL_{mista} = \frac{1}{\sum_{j=1}^n \frac{x_j}{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \cdot LEL_j}}, \quad (2.6-1)$$

onde n é o número de componentes voláteis orgânicos presentes na mistura, x_i representa a fração molar do componente volátil i na mistura e LEL_j representa o limite inferior de explosividade do componente volátil j da mistura.

A quantidade de VOC presente na mistura é um parâmetro que pode ser utilizado para a escolha da técnica mais adequada de redução do contaminante e pode também ser empregada para se avaliar a máxima energia possível liberada, durante o processo de incineração.

A Tabela 2.5 mostra algumas propriedades físico-químicas dos compostos voláteis orgânicos de maior interesse nesse trabalho.

O limite de tolerância (LT) representa o nível máximo de concentração de VOC a qual as pessoas podem estar expostas dia após dia, a determinadas substâncias. O poder calorífico inferior (PCI) representa a energia liberada durante a combustão completa do composto considerando-se que toda a água formada esteja no estado vapor.

A legislação NR -15 (Normas Regulamentadoras de Segurança e Medicina do Trabalho) estabelece que os limites de tolerância são os valores médios ponderados de concentração no ambiente para uma jornada de trabalho de 7 a 8 horas por dia e de até 48 horas por semana (Verneret, 1984).

Tabela 2.5 - Propriedade físico-químicas dos VOCs (Verneret, 1983).

Composto	Mol (kg/kmol)	LT (ppmv)	LEL %(v/v)	UEL %(v/v)	PCI (kcal/kg)
n-Hexano	86,177	50	1,25	7,50	11547
Tolueno	92,140	100	1,20	7,10	9700
Etanol	46,069	1000	2,77	19,0	6400
Acetona	58,080	780	2,16	12,8	6700
Acetato de Etila	88,106	310	2,00	11,40	5720
Benzeno	78,113	10	1,30	7,10	9630

2.7 - As Fontes Emissoras de Compostos Voláteis Orgânicos.

Uma série de processos industriais são fontes emissoras de compostos voláteis orgânicos. As indústrias químicas, petroquímicas, papel e celulose, alimentos, tintas e vernizes são os locais poluidores em potencial, uma vez, que fabricam ou utilizam em seus processos esses compostos voláteis orgânicos em grandes quantidades.

As principais indústrias poluidoras e a média anual das quantidades de VOCs lançados na atmosfera, durante o ano de 1979 nos E.U.A são apresentados no trabalho de Morgenstern (Morgenstern, 1980). A Tabela 2.6 apresenta parte dos dados compilados pelo autor.

Tabela 2.6 - Emissões médias de VOCs nos E.U.A no ano de 1979.

Indústria	Emissão Média (toneladas / ano)
Produtos Têxteis	98,0
Recobrimentos	148,0
Móveis e Compensados	50,70
Papel e Celulose	44,80
Farmacêutica	59,40
Tintas	62,20
Metais	42,80
Eletrônica	26,10
Impressão off - set	22,0
Plásticos	62,70

O grupo de catálise para o meio ambiente da Engelhard Company publicou um trabalho (Durilla, 1988) onde constam os principais compostos voláteis orgânicos empregados nas indústrias americanas. A Tabela 2.7 mostra os dados reportados pelos autores.

Tabela 2.7 - Os compostos voláteis orgânicos típicos utilizados na indústria.

Indústria	Composto Típico
Automóveis	Cetonas, Xilenos, Ésteres
Recobrimentos	Aromáticos, Éteres
Eletrônica	Butilacetatos
Fios Elétricos	Etilenoglicol
Síntese de Álcoois	C ₁ , C ₂ , C ₃
Petroquímica	Gasolina, Nafta
Impressão off - set	Celolve, Acetatos
Latas	Cetonas, Álcoois, Hexanol

2.8 - As Tecnologias Disponíveis para a Redução dos VOCs.

Os processos empregados para a redução dos compostos voláteis orgânicos são classificados de acordo com o princípio físico-químico utilizado para retê-los. As técnicas mais utilizadas são a absorção, a adsorção, a condensação e as incinerações térmica e catalítica.

A condensação, absorção e adsorção permitem a recuperação do composto para a reutilização no processo principal, enquanto a incineração térmica e a catalítica transformam os reagentes em dióxido de carbono e água principalmente (Jennings, 1984 ; Katari e Vatauvuk, 1987).

A adsorção em carvão ativo é uma tecnologia bastante conhecida e largamente usada na indústria. O processo da adsorção remove o composto volátil orgânico da corrente de gás residual através da adsorção sobre a superfície de carvão ativo. O composto volátil orgânico é posteriormente desorvido da superfície do carbono e recuperado.

Os adsorvedores empregados são os de leito fixo ou leito fluidizado. O processo da adsorção é empregado nos processos onde a concentração do VOC é superior a 25% do LEL e o produto recuperado tem alto valor comercial agregado.

A condensação é uma operação física que separa um ou mais compostos voláteis orgânicos de uma mistura através da condensação dos componentes da mistura da fase vapor para a fase líquida.

O processo da condensação dos vapores é realizado por abaixamento de temperatura até que a pressão de vapor dos componentes recuperáveis seja igual as suas respectivas pressões parciais, então com o contínuo abaixamento da temperatura da mistura, os componentes se condensam.

Na absorção um ou mais componentes de uma mistura gasosa são separados através do íntimo contato com um líquido absorvente. Existem basicamente dois tipos de absorvedores utilizados na recuperação de VOCs, o absorvedor de coluna recheada e o absorvedor de coluna com pratos.

Os absorvedores geralmente operam em contracorrente, o gás residual contendo o VOC é introduzido na base da coluna e escoar através dos interstícios do empacotamento enquanto o líquido é introduzido no topo da coluna através de um distribuidor e escoar sobre o recheio absorvendo o VOC contido no gás.

A técnica da absorção é conveniente quando o líquido absorvente pode ser reutilizado no processo sem a necessidade de remoção das pequenas quantidades de VOCs contidas no efluente (Jennings, 1984).

Os três tipos de incineração aplicados no tratamento de gases contendo compostos voláteis orgânicos são a incineração com chama direta, a incineração térmica e a incineração catalítica (Katari e Vatauvuk, 1987; Vaart e Vatauvuk, 1991).

Os parâmetros que determinam a boa performance de um sistema de incineração são o tempo de residência do gás no sistema, a temperatura na qual é conduzida a incineração e a turbulência obtida no interior do equipamento. Este conjunto de parâmetros é conhecido na literatura como os três T's da combustão (Strehlow, 1985; Katari e Vatauvuk, 1987).

A incineração com chama direta é um dos métodos aplicados no tratamento das misturas ar - VOC contendo alta concentração de VOC em pequenos volumes de gás. O gás residual pode ser utilizado diretamente como combustível se a quantidade de VOC presente na mistura for capaz de fornecer acima de 800 kcal/Nm^3 quando ocorre a combustão completa do VOC (Katari e Vatauvuk, 1987).

O processo da incineração direta seja ele conduzido no maçarico ou em tocha, ocorre na faixa de temperatura de 1100°-1650°C, o que possibilita a formação dos óxidos de nitrogênio.

A incineração térmica é uma técnica simples e direta de se destruir compostos voláteis orgânicos em misturas com o ar e pode ser aplicada a uma grande variedade de contaminantes industriais, produzindo um efluente limpo.

O conteúdo de VOC na mistura deve situar-se fora dos limites de explosividade, preferencialmente na faixa de 50-25% do LEL e, a quantidade de oxigênio deve ser suficiente para queimar o combustível auxiliar e o contaminante.

A incineração dos gases residuais contendo compostos clorados forma ácido clorídrico, compostos orgânicos clorados como as bifenilas, os furanos e as dioxinas. Estes compostos formados são difíceis de incinerar, neste caso, a temperatura no incinerador deve ser mantida acima dos 1200 °C, o tempo de residência do gás no equipamento deve ser de no mínimo 2 segundos e, a quantidade de oxigênio deve ser de aproximadamente 3% (v/v) acima da estequiométrica. Essas condições utilizadas garantem a redução dos contaminantes, porém, o gás de saída deve ser lavado e neutralizado (Katari e Vatauvuk, 1987).

Para as misturas de ar - VOC não cloradas, o processo de incineração é conduzido na faixa de temperatura de 650°-850°C e com tempo de residência na faixa de 0,5 - 1 segundo. Os gases quentes de saída podem ser utilizados para gerar vapor de baixa pressão ou pré-aquecer os gases de entrada com auxílio de um trocador de calor do tipo regenerativo ou recuperativo (Katari e Vatauvuk, 1987; Ross, 1972).

O processo da incineração catalítica transforma a matéria orgânica em dióxido de carbono e água em condições mais suaves de temperatura, na faixa de 200°-450°C, que as empregadas na incineração térmica.

Essa característica de processo torna a incineração catalítica economicamente atraente porque emprega uma menor quantidade de combustível auxiliar e ao mesmo tempo reduz a formação dos óxidos de nitrogênio (Stein, 1960; Acres, 1971; Prasad, 1984; Spivey, 1987; Kosuko, 1990 e Vaart e Vatauvuk, 1991).

A incineração catalítica pode ser aplicada a gases que não possuem pó e contaminantes tais como: fósforo, antimônio e chumbo, que desativam o catalisador conforme citado por Lester (Lester, 1988). As misturas devem conter concentrações de VOC abaixo dos 25% do LEL e quantidade suficiente de oxigênio para incinerar o VOC e o combustível auxiliar.

As instalações de incineração catalítica são basicamente constituídas de um reator contendo o catalisador, um queimador ou aquecedor elétrico para o pré-aquecimento dos gases de entrada à temperatura adequada de incineração catalítica e um trocador de calor necessário para recuperar parte da energia contida nos gases de saída (Jennings, 1984).

A Figura 2.1 mostra o esquema de uma instalação típica de incineração catalítica com recuperação de energia.

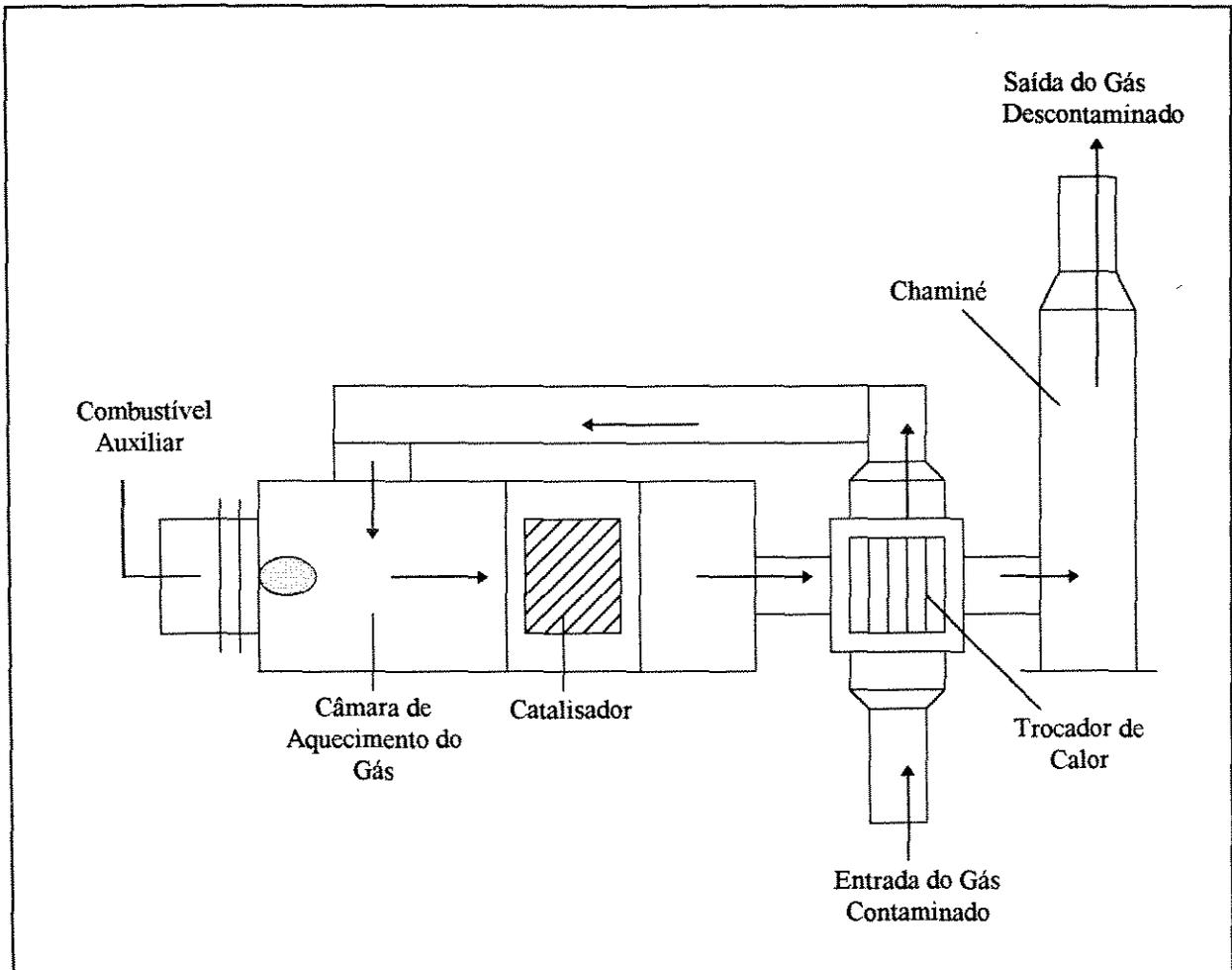


Figura 2.1 - Esquema de uma instalação de incineração catalítica de compostos voláteis orgânicos com recuperação de energia.

A instalação de incineração catalítica mostrada na Figura 2.1 opera basicamente da seguinte forma, o gás contaminado proveniente do processo principal é introduzido no trocador de calor onde recebe um pré-aquecimento com os gases de saída do incinerador, então o gás é conduzido para a câmara de aquecimento onde recebe a energia cedida pela queima de um combustível auxiliar, para atingir a temperatura necessária à incineração catalítica, uma vez aquecido, o gás é enviado ao leito de catalisador que promove a sua

incineração, após a reação, o gás descontaminado cede parte da sua energia ao gás de entrada e, é lançado na atmosfera através de uma chaminé.

Os catalisadores empregados são geralmente preparados com metais nobres do grupo da platina e impregnados sobre suportes cerâmicos ou metálicos conforme divulgam os trabalhos de Miller, Keith e Kenneth (Miller, 1967; Keith, 1990; Kenneth, 1990).

Esses catalisadores dispostos em leitos fixos ou estruturados na forma de colmeias, apresentam limitações quanto a temperatura máxima de operação. A maioria dos catalisadores opera na temperatura máxima de 650°C quando começa a volatilização dos elementos ativos do catalisador com grande perda de atividade e redução de sua vida útil (Heck, 1988).

O catalisador é susceptível de desativação irreversível, portanto a economia de combustível auxiliar deve ser confrontada com o custo de reposição do catalisador (Kaskantzis e Moura, 1992). A perda de atividade do catalisador pode ser compensada pelo aumento da temperatura de operação do incinerador (Fogler, 1992).

As principais vantagens do processo da incineração catalítica são o baixo consumo de energia auxiliar, as baixas emissões de monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio, a recuperação de energia através de trocadores de calor e as instalações compactas que podem ser dispostas nos tetos dos prédios industriais, liberando mais espaço para as linhas de produção. As desvantagens são a necessidade de diluição das correntes contendo alta concentração de VOC, a reposição e a desativação irreversível do catalisador.

2.9 - A Comparação Técnica e Econômica das Tecnologias de Redução de VOCs.

As tecnologias comparadas neste trabalho são a adsorção em carvão ativo, a incineração térmica e a catalítica, as demais tecnologias são excluídas devido ao pouco uso e a falta de dados necessários para a realização do estudo em questão.

A comparação das tecnologias para a redução dos compostos voláteis orgânicos é apresentada através de critérios técnicos e econômicos.

Os critérios técnicos são a operação e manutenção do processo, o ambiental e o energético e, os critérios econômicos são o custo fixo de investimento e o custo anual de operação das tecnologias.

A Comparação Técnica.

As técnicas de redução dos compostos voláteis orgânicos atingem alta eficiência de redução, acima de 95% de remoção ou destruição dos compostos voláteis orgânicos.

As tecnologias em questão são projetadas para operar em condições de menor eficiência de redução que a máxima possível, devido aos seguintes fatores:

- A incineração térmica requer excessivas quantidades de combustível auxiliar.
- A incineração catalítica requer muito catalisador e energia auxiliar.
- A adsorção requer grandes leitos de carvão ativo.

O projeto e a operação destas tecnologias com eficiência de redução menor que a máxima possível, torna os processos mais econômicos. Nos casos onde a máxima eficiência possível é necessária, a incineração térmica é a técnica preferida.

A variabilidade da eficiência de redução dos compostos voláteis orgânicos ao longo do tempo é um critério utilizado para a comparação das tecnologias. Para períodos de dois a cinco anos de operação, os processos da adsorção e da incineração catalítica necessitam de maior manutenção do que o processo da incineração térmica, devido a necessidade de regeneração e substituição do adsorvente e catalisador (Jennings, 1984).

A contaminação do meio ambiente pelos contaminantes secundários gerados durante o emprego das tecnologias apresentadas é um fator relevante na escolha da técnica mais adequada. A adsorção gera contaminantes secundários líquidos e sólidos provenientes das etapas de regeneração e substituição do leito de adsorvente.

A incineração térmica não produz efluentes líquidos secundários, porém, a incineração de compostos halogenados produz gases ácidos. As altas temperaturas em que o processo da incineração térmica é conduzido permitem a formação de óxidos de nitrogênio presentes nos gases de saída. A deficiência de oxigênio na incineração térmica acarreta na combustão incompleta dos resíduos e o aumento das emissões de monóxido de carbono.

A incineração catalítica não gera efluentes líquidos e sólidos secundários e, devido a menor temperatura de operação, não ocorre a formação de óxidos de nitrogênio. O catalisador usado é reciclado devido ao fato do alto custo do metal nobre presente.

Com relação à questão energética, todas as tecnologias necessitam de combustível auxiliar ou energia elétrica, para processar os contaminantes.

O fato da adsorção recuperar o composto volátil orgânico para a reutilização no processo principal confere a essa técnica uma compensação em relação a energia utilizada, ou

seja, o valor agregado do produto recuperado é na maioria das vezes superior ao valor da energia auxiliar empregada no processo.

Esta característica torna a adsorção bastante atraente quando a quantidade de composto volátil orgânico recuperável é significativa e de alto valor comercial agregado.

O sistema de incineração térmica necessita grande quantidade de energia auxiliar e requer intervalos de tempo longo para se atingir a temperatura de operação. A incineração catalítica necessita de menor quantidade de energia auxiliar, em torno de 25% menor que a necessária na incineração térmica (Vaart e Vataavuk, 1991).

A recuperação de uma parcela da energia introduzida no sistema é obtida com trocadores de calor do tipo recuperativos ou regenerativos. A transferência de calor no trocador do tipo recuperativo ocorre por condução e convecção, de um fluido quente para um fluido frio, geralmente separados por uma parede metálica.

O trocador de calor regenerativo contém um recheio cerâmico ou metálico através do qual passam alternadamente fluidos quentes e frios. Uma válvula automática regula o escoamento periódico dos dois fluidos. Durante o escoamento do fluido quente, o calor é transferido do fluido para o recheio do trocador, depois o escoamento do fluido quente é interrompido e, principia o escoamento do fluido frio que recebe o calor transferido do recheio, completando-se assim um ciclo de operação.

O trocador de calor recuperativo alcança eficiência, definida como a quantidade de energia contida nos gases de exaustão retornada ao sistema, de 30 a 60%, enquanto, o trocador regenerativo atinge eficiência de recuperação de energia de até 85 % (Ózisik, 1990).

Para se obter alta eficiência na recuperação de energia, a quantidade de VOC na corrente principal deve ser superior a 5 % do LEL (Jennings, 1984).

A Comparação Econômica

O estudo econômico das tecnologias de redução de compostos voláteis orgânicos é feito através da comparação do custo fixo de investimento e do custo de operação anual da adsorção, incineração térmica e incineração catalítica.

Os fatores determinantes na seleção da técnica mais econômica para a redução de compostos voláteis orgânicos são a concentração do VOC no gás, a vazão e a temperatura do gás contaminado.

A maior parcela do custo operacional anual das tecnologias é o custo do combustível auxiliar utilizado, para o aquecimento do gás à temperatura necessária para o tratamento dos contaminantes.

Naturalmente, quanto maior é a temperatura do gás contaminado na entrada do incinerador, menor é a quantidade de energia auxiliar necessária para o aquecimento, o que significa redução no custo operacional anual.

A concentração do composto volátil orgânico no gás influencia o custo operacional, uma vez que, o aumento da concentração do VOC implica em menor quantidade de energia auxiliar necessária para o seu tratamento.

Nos processos em que a concentração de VOC no gás é de até 15% do LEL, a incineração catalítica é a opção mais econômica devido ao fato da menor temperatura e quantidade de combustível auxiliar necessários.

Para a concentração do VOC no gás, na faixa de 15-20% do LEL, o custo operacional anual é semelhante para a incineração térmica e catalítica.

As técnicas mais econômicas de tratamento de gases contendo compostos voláteis orgânicos com concentração superior a 20% do LEL, são a adsorção e a incineração térmica. Neste nível de concentração se o valor comercial do composto volátil orgânico for alto, o processo da adsorção torna-se a tecnologia mais econômica.

A variável que mais influencia o custo fixo de investimento das tecnologias estudadas é a vazão do gás, devido ao aumento do tamanho do equipamento. Com o aumento da vazão, concentração e temperatura do gás, a incineração térmica é mais econômica devido a necessidade de diluição da corrente, para o emprego da incineração catalítica (Jennings, 1984).

2.10 - Os Atuais Processos de Incineração Catalítica de VOCs.

Nesta seção são apresentados os principais e atuais processos existentes para a incineração catalítica de compostos voláteis orgânicos. Estes processos são utilizados em diversos setores industriais em várias regiões do mundo. As informações apresentadas foram obtidas através dos fabricantes dos equipamentos.

A empresa norte americana MET-PRO Corporation desenvolveu o processo denominado Catalytic/Thermal Oxidation System. A redução dos compostos voláteis orgânicos é obtida através do emprego de um catalisador cerâmico em forma de colmeia contendo platina dispersa. O processo é conduzido na temperatura de 370°C, com tempo de

residência do gás na faixa de 0,5-1 segundo e a recuperação de energia é feita com um trocador de calor do tipo recuperativo.

O processo americano denominado LT-DS (Low Temperature Destruction System) desenvolvido pela Grace Company em conjunto com a Kamet Company, reduz hidrocarbonetos, óxidos de carbono e nitrogênio simultaneamente empregando um catalisador metálico estruturado. O catalisador desenvolvido pela Kamet é constituído por um conjunto de placas delgadas de aço inoxidável, corrugadas e sobrepostas, sobre as quais é depositado um material cerâmico que posteriormente recebe uma carga de metais preciosos. Esta estrutura confere um contato muito bom do gás com o catalisador garantindo alta conversão e baixa perda de carga no equipamento.

O processo alemão denominado Katec também utiliza um catalisador metálico para a redução de compostos voláteis orgânicos. O catalisador é constituído por um conjunto de fitas delgadas de aço inoxidável contendo platina e promotores impregnados através da eletrodeposição. O processo é conduzido na faixa de temperatura de 400-450°C com tempo de residência do gás na faixa de 0,05-0,5 segundos .

A Anguil Enviromental Systems desenvolveu um sistema para o tratamento de mais de 150 espécies de compostos voláteis encontrados nos diversos processos industriais. O sistema é formado por pré-aquecedor de gás, um conjunto de leitos fixos de catalisador e trocador de calor do tipo recuperativo modular bastante versátil.

O processo americano inovador para purificação de gases denominado Swingtherm combina a incineração catalítica de compostos voláteis orgânicos com um trocador de calor do tipo regenerativo. O calor liberado na reação é transferido para os leitos fixos cerâmicos que pré-aquecem os gases de entrada através da inversão cíclica das correntes de entrada e saída do gás. A empresa americana MODO-Chemetics Engineering detentora da tecnologia divulga eficiência de redução de 95% para a temperatura de operação na faixa de 300°-500°C. A partida do sistema é realizada através de aquecimento elétrico e, no regime estacionário se a concentrações do VOC for de 1-3 g/Nm³ de gás, o sistema torna-se autotérmico.

A CSM Systems Inc. desenvolveu o processo denominado Torvex Catalytic Oxidation System para o tratamento gases contendo compostos voláteis orgânicos. O processo emprega um catalisador fabricado pela Allied-Signal's constituído de metais preciosos dispersos em alumina cimentada sobre uma colmeia cerâmica. A incineração catalítica dos compostos voláteis orgânicos é realizada na faixa de temperatura de 320°-480°C obtendo-se conversão na

faixa de 95-99%. A recuperação de calor é da ordem de 60 - 70% utilizando um trocador de calor recuperativo modular denominado Kalex.

2.11 - Os Estudos Relevantes sobre a Incineração Catalítica de VOCs.

Nesta seção são apresentados os trabalhos mais relevantes e de maior interesse deste estudo, sobre o processo da incineração catalítica de compostos voláteis orgânicos, encontrados na literatura.

O processo da incineração catalítica foi aplicado para o tratamento de gases poluentes a partir da década de sessenta e tem sido continuamente utilizado e aperfeiçoado até o presente momento.

O trabalho pioneiro de Houdry (Houdry e Hayes, 1958) mostra a utilização de um catalisador impregnado com platina, na forma de ladrilho e disposto nas bases das chaminés, utilizado para a redução de solventes orgânicos. O processo patenteado sob o nome de Oxycat era conduzido na temperatura de 980°C e, o catalisador apresentava um tempo de vida útil de 18 meses.

Durante a década de sessenta os estudos se concentraram na pesquisa e desenvolvimento de novos catalisadores procurando-se reduzir a temperatura necessária para a incineração catalítica dos compostos voláteis orgânicos.

O trabalho de Stein (Stein e Feenam, 1960) divulga a utilização de óxidos de cobalto, cromo, níquel e ferro para o tratamento de gases residuais. O emprego destes catalisadores reduziu a temperatura do processo para 600°C obtendo-se a conversão de 80% do VOC. O trabalho cita que, além da temperatura existem outras variáveis como a vazão e concentração que influenciam a conversão dos compostos voláteis orgânicos.

Johnson (Johnson, et. al., 1961) empregou um catalisador denominado hopcalite, constituído de uma mistura de óxidos de manganês e cobre, para incinerar compostos voláteis orgânicos. O processo conduzido na temperatura de 450°C apresentava conversão de até 90%. O autor cita que as maiores conversões eram obtidas com alta vazão de gás e baixa concentração de compostos voláteis orgânicos na corrente de entrada.

O trabalho de Thornton (Thornton, 1963) menciona o emprego de fitas metálicas platinizadas por eletrodeposição e dispostas em malhas, para a redução de compostos voláteis orgânicos. O processo era conduzido na temperatura de 400°C. Estabeleceu-se neste trabalho que o nível de concentração do composto volátil orgânico no gás de entrada, deve estar

sempre abaixo dos 25% do LEL, para se evitar o problema do acréscimo excessivo de temperatura no leito de catalisador.

A excelente série de trabalhos de Ken Nobe (Accomazzo e Nobe, 1965; Caretto e Nobe, 1966; Thomas e Nobe, 1968) apresenta o estudo sobre a incineração catalítica de hidrocarbonetos simples contendo de um a três átomos de carbono.

O estudo de Nobe envolve o preparo de um catalisador de cobre suportado em alumina, a determinação dos parâmetros cinéticos da taxa da reação do tipo lei de potência e, a inclusão dos transportes de massa e calor intra e interfases no modelo cinético.

O autor concluiu que a taxa de reação é de primeira ordem em relação ao hidrocarboneto e que os efeitos de transporte intrafases são significativos somente acima de 350°C, no leito de catalisador. O trabalho divulga que as moléculas menores são as mais difíceis de reagir obtendo-se conversões de 80 % para temperaturas de 400°C de operação.

O primeiro estudo sobre a incineração catalítica de compostos voláteis orgânicos em escala piloto foi realizado por Miller (Miller, 1967). O pesquisador estudou a influência da forma do catalisador sobre a conversão do n-heptano e concluiu que o catalisador de platina em forma de colmeia apresentava a maior conversão, em torno de 90%, para a temperatura de operação de 450°C.

Durante a década de setenta os estudos sobre a redução de contaminantes gasosos concentraram-se no desenvolvimento de catalisadores específicos para a redução de poluentes gerados pelos automóveis e aviões. Os resultados desses estudos foram estendidos para a redução do tolueno, aldeídos e álcoois responsáveis por maus odores nos ambientes de trabalho.

O estudo de Acres (Acres, 1971) apresenta os resultados da incineração catalítica de diversos compostos voláteis sobre um catalisador na forma de colmeia metálica platinizada. Apresenta-se no trabalho uma lista de compostos voláteis orgânicos e respectivas temperaturas mínimas para a incineração catalítica. A faixa de temperatura de entrada do gás estabelecida é de 250°-500°C para a conversão de 90% dos compostos estudados.

Os óxidos de cobalto foram utilizados por Pope (Pope, et. al., 1976) com o objetivo de reduzir as emissões de aldeídos. O trabalho sugere a temperatura de entrada do gás na faixa de 200°-300°C para a conversão de 98%, para os compostos estudados. Apresenta-se também neste trabalho, o estudo sobre a desativação reversível do catalisador por enxofre.

O trabalho de Adel (Adel e Marthur, 1978) mostra os testes conduzidos com catalisadores a base de platina, paládio e óxido de cobalto todos suportados sobre gama alumina para redução de tolueno e butanal. Neste trabalho estudou-se também a influência do catalisador e das variáveis operacionais sobre a conversão. O trabalho cita que o melhor catalisador para a combustão destes compostos era constituído de 0,5% de platina suportada em alumina. Adel cita que a temperatura de entrada do gás e a velocidade espacial, definida como a relação da vazão volumétrica do gás e do volume de catalisador, são as variáveis operacionais mais significativas sobre a conversão dos compostos estudados.

Os trabalhos desenvolvidos durante a década de 80 podem ser divididos em dois grupos. O primeiro grupo desenvolveu os trabalhos de carácter mais tecnológico e o segundo grupo desenvolveu os modelos matemáticos para as simulações por computador do comportamento dos processos de incineração catalítica de contaminantes atmosféricos.

Os trabalhos de carácter mais tecnológicos de Meinhold (Meinhold, 1980), Jennings (Jennings, 1984) e Katari (Katari e Vatauvuk, 1987) apresentam estudos comparativos técnicos e económicos sobre a incineração térmica e catalítica. Nestes trabalhos são estabelecidas as faixas operacionais dos parâmetros mais relevantes no projeto básico dos incineradores. A necessidade de recuperação da energia auxiliar necessária para a realização dos processos também foi investigada.

No primeiro grupo ainda podem ser incluídos, o trabalho de revisão do estado da arte de Spivey (Spivey, 1987) e o trabalho de Palazzolo (Palazzolo, et. al., 1985) que em colaboração com a EPA, estuda a influência das variáveis operacionais sobre a conversão de 30 compostos de diferentes classes químicas presentes nos processos industriais.

O segundo grupo envolvido no estudo e desenvolvimento dos modelos matemáticos, utilizou as técnicas numéricas da colocação ortogonal e elementos finitos para resolver o problema. Os trabalhos de Aris (Aris e Zygourakis, 1983), Flytzani (Flytzani, et. al., 1986) e Trimm (Trimm, et. al., 1986) determinaram os perfis de concentração e temperatura, nos catalisadores do tipo colmeia, durante o estado transiente e permanente de operação.

A partir da década de noventa procurou-se reduzir o problema da desativação reversível e irreversível dos catalisadores através de novas formulações. O objetivo é tornar o processo mais competitivo economicamente, aumentando a vida útil do catalisador e possibilitar o tratamento de gases residuais contendo compostos voláteis orgânicos halogenados.

O trabalho de Keith (Keith, 1990) divulga os resultados iniciais sobre o emprego de novos catalisadores para incineração de compostos voláteis orgânicos halogenados. O estudo de Kenneth (Kenneth, 1990) apresenta uma técnica de regeneração de catalisadores metálicos platinizados, através de lavagens cíclicas ácidas e alcalinas. Os resultados mostram que é possível recuperar parte da atividade catalítica dos catalisadores envenenados.

O trabalho de Kaskantzis e Moura (Kaskantzis e Moura, 1992) sugere uma sistemática de categorização do gás residual, para a seleção da técnica mais adequada entre a incineração térmica com chama direta, térmica ou catalítica, em função da concentração do VOC e a presença de contaminantes para o catalisador.

A partir dos trabalhos divulgados até o presente momento pode-se concluir que a generalização do processo da incineração catalítica dos compostos voláteis orgânicos, ainda não é possível. Pouco se tem estudado sobre a incineração catalítica de misturas de compostos voláteis orgânicos, o que representa uma situação real e complexa encontrada nos processos industriais.

Sabe-se que as variáveis mais importantes do processo são a temperatura de entrada do gás residual, a vazão da corrente de entrada e a concentração dos voláteis orgânicos na mistura, para um dado catalisador. Para os novos problemas necessita-se de experiências de laboratório ou em planta piloto.

2.12 - Os Fenômenos de Transporte de Massa e Calor Associados ao Processo da Incineração Catalítica de VOCs.

A curva de conversão dos compostos voláteis orgânicos em função da temperatura de entrada do gás, mostrada na Figura 2.2, apresenta a forma sigmoide. Este comportamento segundo Frank-Kamenetskii (Frank-Kamenetskii, 1969) caracteriza duas regiões distintas de operação do catalisador.

A primeira região, a baixas temperaturas de entrada do gás e baixas conversões, região cinética de operação do catalisador e, a segunda região a altas temperaturas e altas conversões, região de operação limitada pela transferência de massa dos reagentes da fase gasosa para a superfície do catalisador.

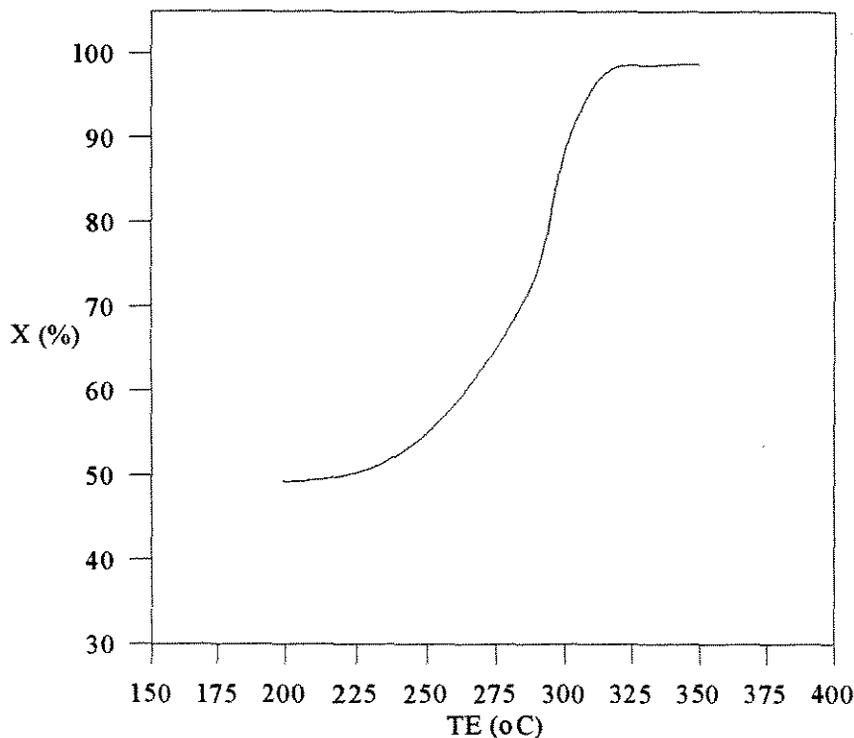


Figura 2.2 - Curva da conversão do composto volátil orgânico em função da temperatura de entrada do gás TE, caracterizando duas regiões distintas de operação do catalisador.

A observação de Frank-Kamenetskii associada à forma da curva de conversão dos compostos voláteis orgânicos sugere que o processo da incineração catalítica dos VOCs é realizada através de processos químicos e físicos associados.

A conversão dos compostos voláteis orgânicos em dióxido de carbono e água principalmente, é realizada através de um processo de catálise heterogênea envolvendo um gás e um sólido utilizado como catalisador.

Nas reações catalisadas por sólidos, a presença do catalisador nas proximidades das moléculas do gás promove a reação. A utilização de partículas porosas de catalisador faz com que a reação ocorra na interface gás-sólido, tanto na superfície externa como na superfície interna dos poros do catalisador. Para esse sistema, a representação mais razoável da realidade mostra a reação ocorrendo, em maior ou menor proporção, em toda a extensão da partícula do catalisador.

No desenvolvimento das expressões das taxas das reações catalíticas deve-se considerar os vários fenômenos físicos e químicos que influenciam a taxa global da reação.

Os fenômenos físicos envolvidos nas reações catalíticas gás-sólido são o transporte de massa e calor que ocorrem entre a fase fluida e a superfície externa do catalisador, conhecido

como transporte interfase e, os transportes de massa e calor que ocorrem no interior dos poros a partir da superfície externa do catalisador, conhecido como transporte intrafase (Carberry, 1976).

Os fenômenos químicos presentes nas reações catalíticas gás-sólido são a adsorção química dos reagentes na superfície do catalisador, a reação na superfície ativa do catalisador e a dessorção dos produtos da superfície do catalisador (Carberry, 1976).

Reações rápidas acompanhadas de grande desprendimento ou absorção de calor, o fluxo de calor que entra ou sai da zona de reação pode não ser suficientemente rápido para manter a partícula isotérmica. Se isso acontecer, a partícula se resfriará ou se aquecerá fortemente, afetando a taxa global da reação. Dessa forma, a resistência ao transporte de calor através da camada gasosa de gás ou dentro da partícula do catalisador pode influenciar a taxa global da reação.

A seguir são apresentadas as expressões para as taxas dos processos físicos e químicos associados as reações catalíticas gás-sólido e, os fatores de efetividade utilizados para indicar a influências destes processos na reação química.

A taxa de transferência de massa dos reagentes da fase gasosa para a superfície externa do catalisador ocorre através de um filme de fluido “estagnado” ao redor da partícula de catalisador e, segundo a teoria do filme pode ser expressa como (Fogler, 1992),

$$r_m = kc \cdot sg \cdot (C_{A,O} - C_{A,S}) , \quad (2.12-1)$$

onde r_m é a taxa de transferência de massa do reagente A por unidade de massa do catalisador, kc é o coeficiente convectivo de transferência de massa por unidade de área do catalisador, sg é a área externa específica do catalisador e $C_{A,O}$ e $C_{A,S}$ são as concentrações do reagente A na fase fluida e na superfície externa do catalisador, respectivamente.

A taxa de uma reação catalítica gás-sólido, ocorrendo sobre a superfície ativa do catalisador, determinada em regime isotérmico e sem a presença de efeitos difusionais à transferência de massa, é conhecida como taxa intrínseca da reação (r_{int}) e, pode ser representada de forma generalizada da seguinte maneira (Figueiredo, 1987),

$$r_{int} = \frac{k \cdot \prod_i C_i}{\left(1 + \sum_i K_i \cdot C_i\right)^\alpha} , \quad (2.12-2)$$

onde k é a constante cinética da reação que obedece a lei de Arrhenius, K_i é a constante de equilíbrio de adsorção do componente i , C_i é a concentração do reagente i na superfície ativa do catalisador e α é o número de sítios ativos envolvidos na etapa controladora da reação.

No entanto, para as reações irreversíveis com constantes de equilíbrio de adsorção pequenas, é possível usar correlações empíricas do tipo lei de potência e exprimir as taxas das reações heterogêneas como,

$$r_{\text{int}} = k \cdot \prod_i C_i^{n_i} , \quad (2.12-3)$$

onde n_i é a ordem da taxa da reação em relação ao reagente i .

Embora as formas empíricas das equações das taxas de reação não representem de forma completa os modelos cinéticos das reações heterogêneas, estas equações são úteis no projeto de reatores e, portanto, serão utilizadas nas considerações que se seguem.

A taxa global (r_g) das reações catalíticas gás-sólido é escrita em função da taxa intrínseca da reação e do fator de efetividade global η_g , conforme mostrado abaixo,

$$r_g = r_{\text{int}} \cdot \eta_g \quad (2.12-4)$$

O fator de efetividade global da reação pode ser expresso em função dos fatores de efetividade externo η_0 e interno do catalisador η conforme mostrado abaixo (Carberry, 1976),

$$\eta_g = \eta_0 \cdot \eta \quad (2.12-5)$$

A influência do transporte de massa do reagente da fase fluida para a superfície externa do catalisador, ocorrendo em regime isotérmico, sobre a taxa global da reação, é indicada pelo fator de efetividade externo isotérmico η_0 , escrito como (Fogler, 1992),

$$\eta_0 = \frac{\text{taxa global da reação}}{\text{taxa da reação resultante se toda a superfície do catalisador for exposta à condição de concentração do reagente da superfície externa do catalisador}} \quad (2.12-6)$$

Na região onde a concentração do reagente é uma função da distância à superfície externa do catalisador, chamada de filme “estagnado”, o perfil de concentração do reagente no filme é uma função do número adimensional de Damköhler escrito como (Carberry, 1979),

$$Da = \frac{\text{taxa máxima da reação na superfície}}{\text{taxa máxima de transporte de massa quando a concentração do reagente da superfície externa do catalisador tende a zero.}} \quad (2.12-7)$$

A expressão que relaciona o fator de efetividade externo isotérmico com o número de Damköhler, para uma reação de ordem n tem a forma (Carberry, 1976),

$$Da = \frac{1 - \sqrt[n]{\eta_0}}{\eta_0} \quad (2.12-8)$$

Colocando-se em um gráfico o fator de efetividade externo isotérmico em função do número de Damköhler, conforme mostrado na Figura 2.3, observamos que:

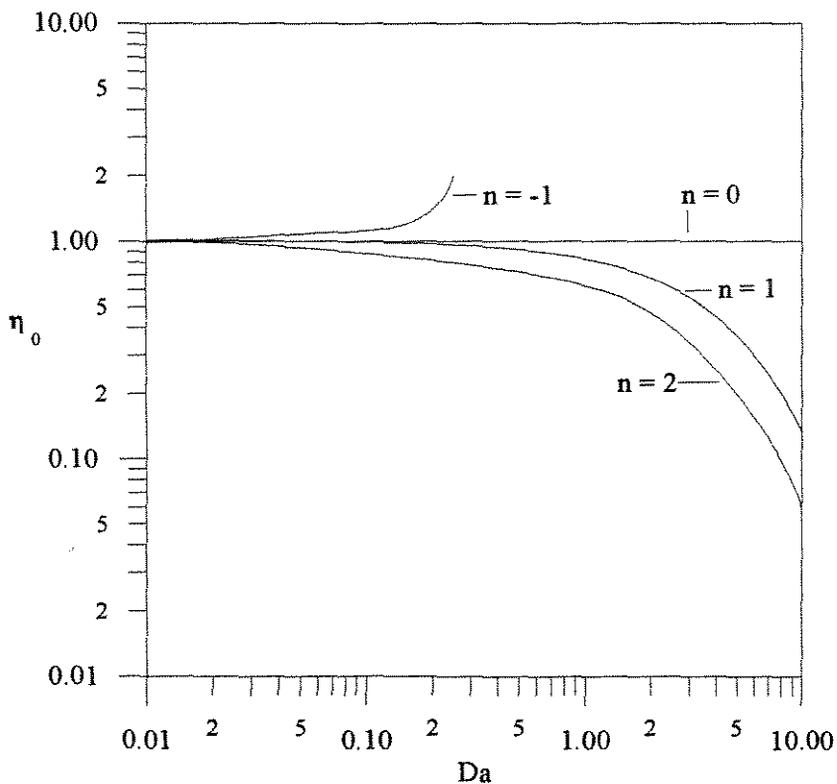


Figura 2.3 - Fator de efetividade externo isotérmico η_0 em função do número de Damköhler Da , para diferentes ordens de reação (Carberry, 1976).

- A baixos valores de Da , que significam taxa de transporte do reagente muito maior que a taxa máxima de reação, o fator de efetividade externo isotérmico tem valor aproximadamente unitário
- O fator de efetividade aumenta com o número de Damköhler para reações de ordem menor que zero, e permanece igual a um para reações de ordem zero.
- O fator de efetividade diminui com o número de Damköhler para as reações de ordem maior que zero, sendo maior o decréscimo quanto maior for a ordem da reação.

A influência do transporte de massa sobre a taxa global da reação, quando existe diferença de temperatura entre a superfície do catalisador e a fase fluida, é indicada pelo fator de efetividade externo não isotérmico η_0' , escrito como (Carberry, 1976),

$$\eta_0' = (1 - \eta \cdot Da)^n \cdot \exp \left[-\varepsilon_0 \cdot \left(\frac{1}{1 + \tau \cdot \eta_0' \cdot Da} - 1 \right) \right], \quad (2.12-9)$$

com,

$$\varepsilon_0 = \frac{Ea}{R \cdot T_F} \quad (2.12-10) \quad \text{e} \quad \tau = \frac{kc}{h} \cdot \frac{-\Delta H \cdot C_{AO}}{T_F}, \quad (2.12-11)$$

onde Ea é a energia de ativação aparente da reação, R é a constante universal dos gases, h é o coeficiente de transferência de calor entre a fase fluida e a superfície do catalisador, ΔH é a variação de entalpia da reação e T_F é a temperatura da fase fluida.

A estimativa do coeficiente de transferência de calor h , em função das propriedades do fluido e geometria do catalisador é realizada através do fator de Colburn de transferência de calor. A analogia de Chilton-Colburn que assume o fator de transferência de massa jd igual ao fator de transferência de calor jh , tem se correlacionado bem com os resultados experimentais (Carberry, 1976).

A Figura 2.4 ilustra o comportamento do fator de efetividade não isotérmico η_0' em função do produto $\eta_0' \cdot Da$, de uma reação de primeira ordem para $\varepsilon_0 = 20$ e diversos valores de τ (Carberry, 1976).

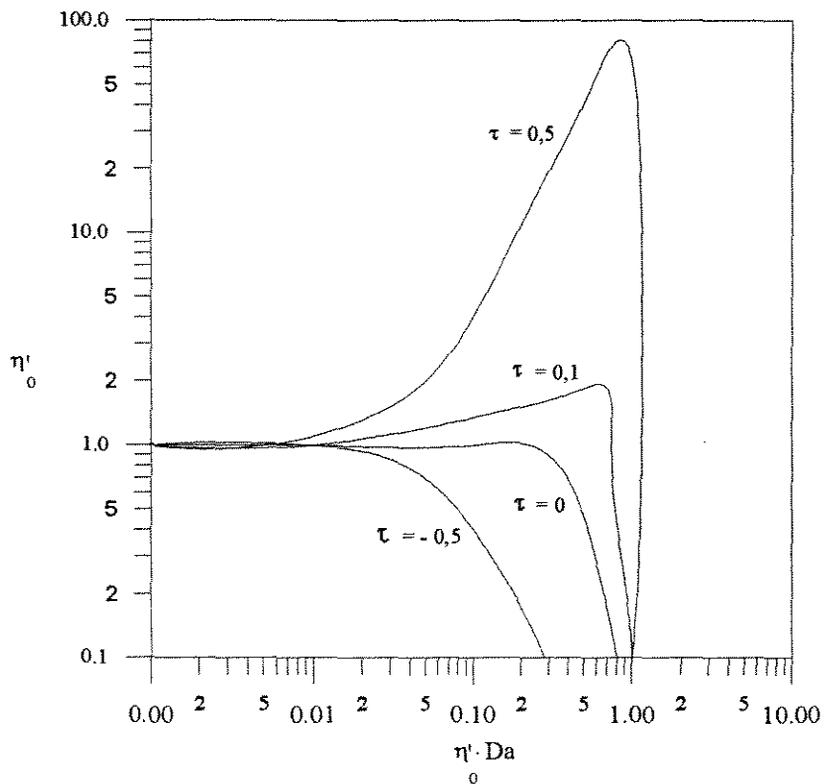


Figura 2.4 - Fator de efetividade externa não isotérmico η'_0 em função do produto $\eta'_0 \cdot Da$ para reações de primeira ordem e diversos τ (Carberry, 1976).

A Figura 2.4 mostra que o fator de efetividade externa não isotérmico depende muito do valor de τ , podendo assumir valores acima de 1 para as reações exotérmicas e abaixo de 1 para as reações endotérmicas.

A influência do transporte de massa do reagente da superfície externa para o interior dos poros do catalisador, em regime isotérmico, é indicada pelo fator de efetividade interno isotérmico do catalisador η , escrito como (Fogler, 1992),

$$\eta = \frac{\text{taxa global da reação}}{\text{taxa da reação resultante se toda a superfície interna for exposta à condição de concentração do reagente da superfície externa do catalisador}} \quad (2.12-12)$$

A variação da concentração do reagente da superfície externa ao longo dos poros do catalisador é uma função da concentração do reagente na entrada do poro e do parâmetro adimensional conhecido como módulo de Thiele (ϕ) (Fogler, 1992).

Considerando uma reação reversível de ordem n , a expressão geral para qualquer geometria de partícula do catalisador do módulo de Thiele é dada por (Carberry, 1976),

$$\phi = \frac{V_g}{S_x} \cdot \left(\frac{n+1}{2} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{k \cdot \rho_p \cdot C_{AS}^{n-1}}{De} \right)^{1/2}, \quad (2.12-13)$$

onde V_g é o volume da partícula de catalisador, S_x é a área externa da partícula do catalisador, ρ_p é massa específica do catalisador e De é a difusividade mássica efetiva do gás na partícula do catalisador.

Existem gráficos (Carberry, 1976; Fogler, 1992; Aris, 1975) que relacionam o fator de efetividade interno isotérmico do catalisador com o módulo de Thiele, para diferentes ordens de reação e diversas geometrias da partícula do catalisador.

A Figura 2.5 representa η em função do módulo de Thiele, para reações químicas de diversas ordens, sendo válida para qualquer tipo de geometria do catalisador. A Figura mostra que para os baixos valores do módulo de Thiele ($\phi < 0,5$), o fator de efetividade interno isotérmico é aproximadamente igual a um.

Esta situação ocorre quando não há resistências à difusão no poro, ou seja, quando o comprimento do poro é pequeno, a reação é lenta ou a difusividade mássica efetiva é alta.

Para valores do módulo de Thiele maiores que cinco as resistências à difusão no poro são grandes seja porque a reação é rápida, o poro é muito longo, ou a difusividade mássica efetiva é baixa.

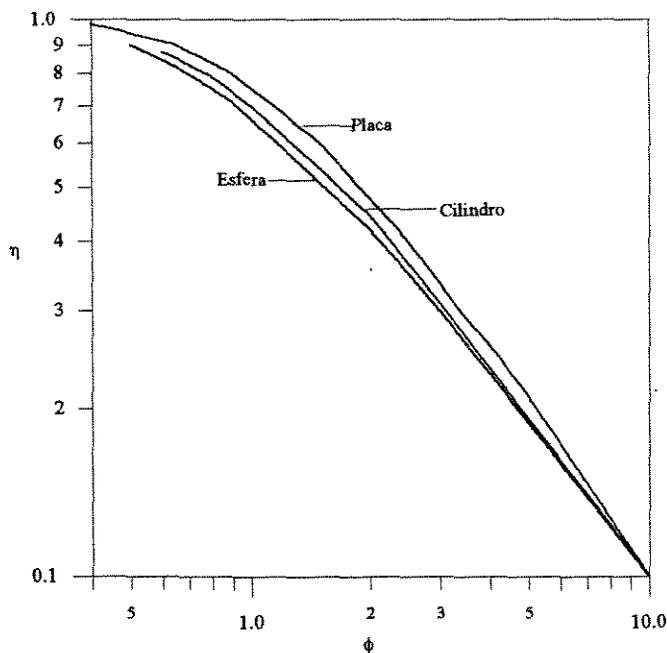


Figura 2.5. - Fator de efetividade interno isotérmico em função do módulo de Thiele para várias formas de partícula de catalisador (Aris, 1975).

A influência do transporte de massa e calor na partícula de catalisador sobre a taxa da reação global, é indicada pelo fator de efetividade interno não isotérmico η' , escrito com (Fogler, 1992),

$$\eta' = \frac{\text{taxa global da reação}}{\text{taxa da reação resultante se toda a superfície interna for exposta às condições de concentração e temperatura da superfície externa do catalisador}} \quad (2.12-14)$$

Este fator de efetividade interno não isotérmico é expresso em função de três parâmetros adimensionais, o módulo de Thiele, o número de Arrhenius γ e a termicidade de Prater β , escritos como (Carberry, 1976),

$$\gamma = \frac{E_a}{R \cdot T_s} \quad (2.12-15)$$

$$e \quad \beta = \frac{-\Delta H \cdot De \cdot C_{AS}}{\lambda_e \cdot T_s} \quad (2.12-16)$$

onde T_s é temperatura da superfície do catalisador e λ_e é a condutividade térmica efetiva do gás.

A Figura 2.6 apresenta a curva, que representa o fator de efetividade interno não isotérmico em função de 3ϕ para $\beta = 0,4$ e $\gamma = 30$, para uma reação química irreversível de primeira ordem, ocorrendo em uma partícula esférica de catalisador (Finlayson, 1980).

Observa-se na Figura 2.6 que o valor do fator de efetividade interno não isotérmico pode ser maior que um, no caso das reações exotérmicas ($\beta > 0$) e para valores de 3ϕ baixos. Isto significa que o efeito positivo da limitação difusional interna à transferência de calor prevalece sobre o efeito negativo da limitação difusional interna à transferência de massa, causando o aumento da taxa global da reação.

Para valores elevados de β e na região de baixos valores de ϕ , a cada valor de ϕ , correspondem três valores de η' . Este comportamento resulta da função fortemente não linear da constante de velocidade k em relação a temperatura, o que conduz a valores múltiplos de η' para um mesmo valor de ϕ .

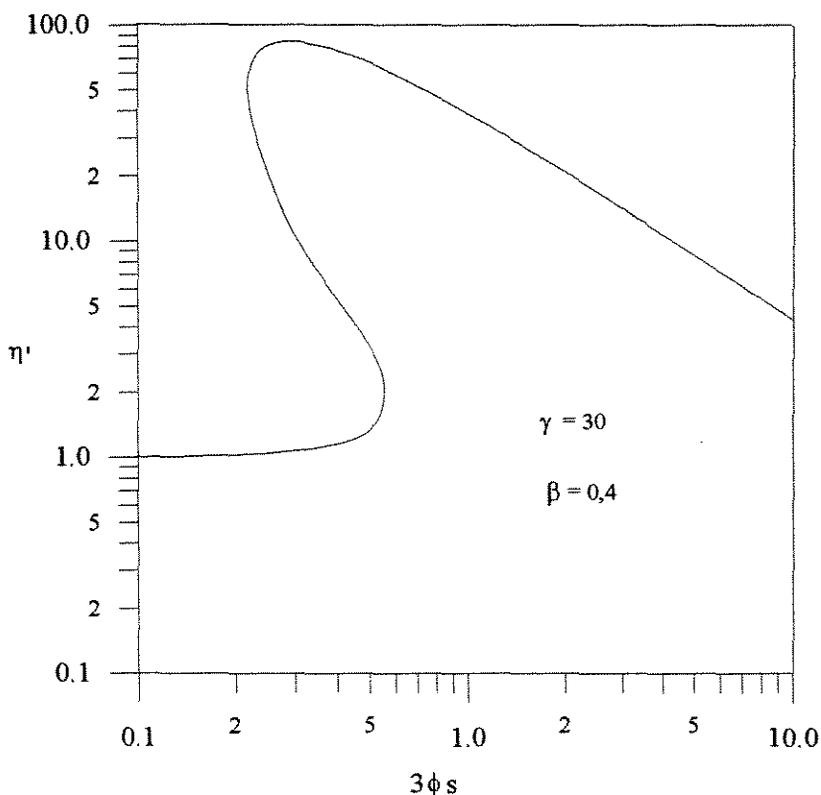


Figura 2.6 - Fator de efetividade interno não isotérmico versus módulo de Thiele para uma reação de primeira ordem exotérmica ocorrendo em uma partícula esférica de catalisador.

Nesta situação de múltiplos estados estacionários somente os valores mais baixos ou mais altos de η' são atingidos, conforme a direção da aproximação, correspondendo os valores médios a um estado instável de operação do catalisador (Figueiredo, 1987).

Para as taxas de reação exotérmicas muito rápidas, quando o calor liberado na partícula do catalisador não pode ser removido com suficiente rapidez, de modo a manter a partícula sempre na mesma temperatura do fluido, surgem gradientes de temperatura no interior da partícula e na camada gasosa.

Nas reações exotérmicas, o calor liberado mantém as partículas mais aquecidas que o fluido envolvente. Se o choque térmico não destroi o catalisador e não altera sua seletividade, é vantajoso darmos condições para que o sistema permaneça não isotérmico, porque a taxa da reação é maior do que num sistema isotérmico.

Para os sistemas gás-sólido, McGreavy e co-autores (McGreavy, 1970) chegaram à conclusão de que, se a reação é suficientemente rápida para introduzir efeitos não isotérmicos, então o gradiente de temperatura aparece inicialmente na camada gasosa e não no interior da partícula.

Nesta situação, a partícula de catalisador fica aquecida a tal ponto que todos os reagentes são consumidos assim que alcançam a superfície externa do catalisador e, o suprimento de reagentes ao catalisador é a etapa mais lenta, ou seja, a taxa de transferência de massa através da camada gasosa passa a controlar a taxa global da reação.

O fator de efetividade global isotérmico η_g indica a influência do transporte de massa interfase e intrafase ocorrendo simultaneamente com a reação química sobre a taxa da reação global.

O fator de efetividade global pode ser escrito em função da concentração do reagente na superfície externa do catalisador ou de forma alternativa em função da concentração do reagente na fase fluida. Adotando a segunda alternativa, podemos escrever o fator de efetividade global como sendo,

$$\eta_g = \frac{\text{taxa de reação global}}{\text{taxa de reação resultante se toda a superfície do catalisador for exposta à condição de concentração do reagente da fase fluida}} \quad (2.12-17)$$

Para uma reação irreversível de primeira ordem escrita na forma empírica da lei de potência, o fator de efetividade global pode ser escrito como (Fogler, 1992),

$$\eta_g = \frac{\eta}{1 + \frac{\eta \cdot k \cdot Sa}{kc \cdot sg}} \quad , \quad (2.12-18)$$

onde k é constante cinética que segue a lei de Arrhenius, kc é o coeficiente convectivo de transferência de massa e Sa é a área da superfície interna do catalisador.

A partir desta definição do fator de efetividade global, podemos escrever a taxa da reação global em função da concentração da fase fluida como,

$$r_g = \frac{\eta}{1 + \frac{\eta \cdot k \cdot Sa}{kc \cdot sg}} \cdot k \cdot Sa \cdot C_{A0} \quad , \quad (2.12-19)$$

reagrupando,

$$r_g = \frac{1}{\frac{1}{\eta \cdot k \cdot S_a} + \frac{1}{k_c \cdot s_g}} \cdot C_{A0} \quad (2.12-20)$$

Definindo uma constante cinética aparente da reação k_{ap} como,

$$k_{ap} = \frac{1}{\frac{1}{\eta \cdot k \cdot S_a} + \frac{1}{k_c \cdot s_g}} \quad (2.12-21)$$

podemos expressar a taxa da reação global da reação em função da constante cinética aparente e da concentração do reagente da fase fluida escrita como,

$$r_g = k_{ap} \cdot C_{A0} \quad (2.12-22)$$

Nesta constante cinética aparente estão representadas as constantes de velocidade dos processos químicos e físicos envolvidos nas reações catalíticas gás-sólido.

As funções de dependência dessas constantes em relação à temperatura mostram que a constante cinética da reação intrínseca é fortemente dependente da temperatura conforme estabelecido pela lei de Arrhenius enquanto as constantes de velocidade dos processos físicos são pouco dependentes da temperatura.

A representação gráfica do logaritmo da constante cinética aparente contra o inverso da temperatura é mostrada na Figura 2.7.

A análise do gráfico indica que existem regiões distintas de operação do catalisador em função da temperatura. Nestas regiões, os processos químicos e físicos envolvidos tem uma maior ou menor influência sobre a taxa global da reação.

Na região de alta temperatura, onde a taxa da reação química é intensa, os processos de transporte de massa interfase e intrafase são os que mais influenciam a taxa global da reação. Na região de baixa temperatura, os efeitos difusionais são desprezíveis e, a taxa da reação química intrínseca é a própria taxa global da reação.

O coeficiente angular das retas que identificam as distintas regiões de operação do catalisador, representam a energia de ativação necessária para a ocorrência dos processos químicos e físicos envolvidos.

$$r_g = \frac{1}{\frac{1}{\eta \cdot k \cdot S_a} + \frac{1}{k_c \cdot s_g}} \cdot C_{A0} \quad (2.12-20)$$

Definindo uma constante cinética aparente da reação k_{ap} como,

$$k_{ap} = \frac{1}{\frac{1}{\eta \cdot k \cdot S_a} + \frac{1}{k_c \cdot s_g}} \quad (2.12-21)$$

podemos expressar a taxa da reação global da reação em função da constante cinética aparente e da concentração do reagente da fase fluida escrita como,

$$r_g = k_{ap} \cdot C_{A0} \quad (2.12-22)$$

Nesta constante cinética aparente estão representadas as constantes de velocidade dos processos químicos e físicos envolvidos nas reações catalíticas gás-sólido.

As funções de dependência dessas constantes em relação à temperatura mostram que a constante cinética da reação intrínseca é fortemente dependente da temperatura conforme estabelecido pela lei de Arrhenius enquanto as constantes de velocidade dos processos físicos são pouco dependentes da temperatura.

A representação gráfica do logaritmo da constante cinética aparente contra o inverso da temperatura é mostrada na Figura 2.7.

A análise do gráfico indica que existem regiões distintas de operação do catalisador em função da temperatura. Nestas regiões, os processos químicos e físicos envolvidos tem uma maior ou menor influência sobre a taxa global da reação.

Na região de alta temperatura, onde a taxa da reação química é intensa, os processos de transporte de massa interfase e intrafase são os que mais influenciam a taxa global da reação. Na região de baixa temperatura, os efeitos difusionais são desprezíveis e, a taxa da reação química intrínseca é a própria taxa global da reação.

O coeficiente angular das retas que identificam as distintas regiões de operação do catalisador, representam a energia de ativação necessária para a ocorrência dos processos químicos e físicos envolvidos.

No regime difusivo, a energia de ativação denominada aparente é aproximadamente a metade da energia de ativação verdadeira da reação química (Fogler, 1992).

Segundo Fogler (Fogler, 1992), toda reação catalítica sob forte influência difusional tem a ordem de reação aparente alterada, ou seja, para uma reação de ordem n , a ordem aparente será $(n+1)/2$.

A partir do exposto nesta seção, podemos verificar que o processo da incineração catalítica dos compostos voláteis orgânicos ocorre através de processos físicos e químicos associados, os quais devem ser incorporados na expressão da taxa global da reação.

No processo de incineração de VOCs, a situação de maior interesse é aquela em que se consegue a maior conversão, esta situação é obtida operando o reator de forma mais adiabática possível e com o catalisador operando em regime de transferência de massa. Nesta situação a transferência de massa dos reagentes para a superfície do catalisador determina a taxa global da reação.

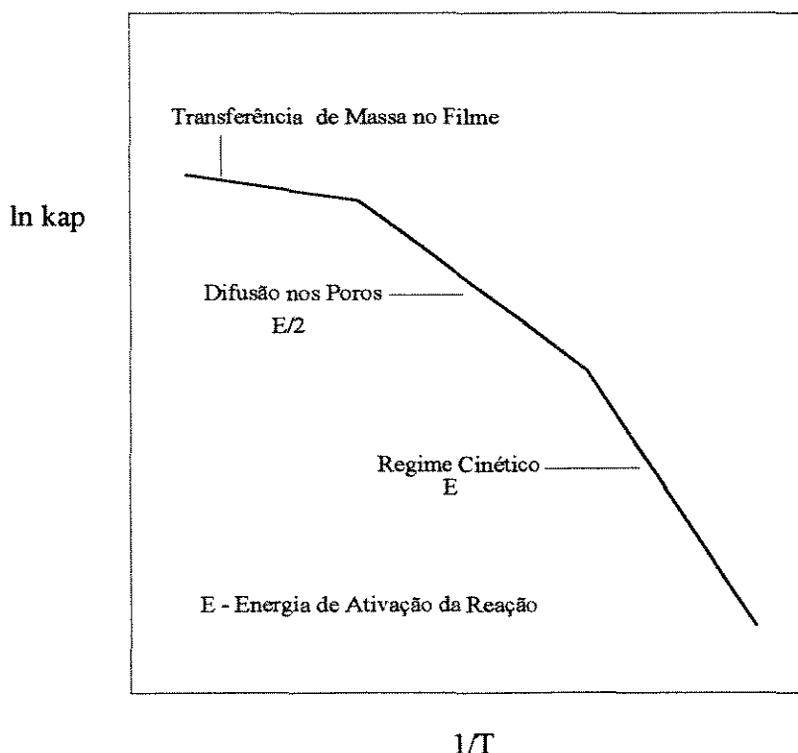


Figura 2.7 - Influência das limitações difusionais à transferência de massa na energia de ativação das reações catalíticas.

2.13 - As Correlações para o Cálculo do Coeficiente de Transferência de Massa em Leitos Fixos.

A determinação do coeficiente de transferência de massa em função das condições de operação do reator é uma operação complexa, e o que se determinado experimentalmente são valores médios do coeficiente.

Nessa estimativa supõe-se que a superfície externa do catalisador é igualmente acessível ao fluido, o que sabemos não ser real devido ao contato existente entre as partículas. Supõe-se também que a velocidade do fluido é uniforme em todas as partículas, quando sabemos que há maior velocidade nas partículas próximas à parede do reator e que a superfície exposta perpendicularmente à direção do fluxo sofre uma influência maior deste que a parede oposta dessa partícula (Carberry, 1976).

A equação mais conhecida para a estimativa do coeficiente de transferência de massa foi proposta por Chilton e Colburn em 1934, em função de um parâmetro adimensional, jd , definido como (Smith, 1981),

$$jd = \frac{kc \cdot \rho}{G} \cdot Sc^{2/3}, \quad (2.13-1)$$

onde kc é o coeficiente de transferência de massa por unidade de área do sólido, ρ é a densidade do fluido, G é fluxo mássico específico do fluido e Sc o número de Schimidt.

A relação entre jd e o número de Reynolds nas condições de operação do reator está dada por,

$$jd = \frac{c}{\varepsilon \cdot Re^m}, \quad (2.13-2)$$

onde c e m são constantes determinadas experimentalmente em função do tipo de fluido e do tipo de leito do reator, ε é a porosidade do leito e Re é o número de Reynolds definido como,

$$Re = \frac{G \cdot dp}{\mu}, \quad (2.13-3)$$

A determinação dos coeficientes de transferência de massa e calor nos reatores com catalisadores do tipo colmeia tem sido bastante estudada (Cybulski, 1994; Ullah, 1992). Os resultados mostram que a influência da difusão dos reagentes na camada de alumina cimentada nas paredes da colmeia catalítica, dificulta a determinação dos coeficientes de transferência e impossibilita a determinação dos valores dos números de Sherwood e Nusselt durante o regime transiente de operação do reator (Hayes, 1994).

Para o cálculo do coeficiente de transferência de massa é necessário o cálculo da difusividade mássica molecular do reagente nas condições de operação do processo.

A expressão mais utilizada para o cálculo da difusividade mássica é a correlação de Chapman-Enskog (Welty, 1984). A correlação de Chapman-Enskog foi obtida a partir da teoria cinética dos gases que leva em conta as forças de atração e repulsão intermolecular baseando-se no modelo de Lennard-Jones. A expressão para o cálculo da difusividade mássica, válida para gases ideais, tem a forma (Welty, 1984),

$$D_{AB} = \frac{0,001858 \cdot T^{3/2} \cdot \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D}, \quad (2.13-7)$$

onde D_{AB} é a difusividade mássica do composto A através do composto B, T é a temperatura absoluta, M_A e M_B são as massas moleculares de A e B respectivamente, P é a pressão, σ_{AB} é o diâmetro de colisão e Ω_D é a integral de colisão. Os valores do diâmetro e da integral de colisão podem ser obtidos na literatura técnica (Welty, 1984).

2.14 - A Modelagem de Reatores Químicos.

A modelagem do reator químico contribui para a melhoria da qualidade, produtividade, segurança e maior garantia de preservação do meio ambiente. O reator é considerado o coração dos processos industriais. O seu estudo rigoroso, desde as primeiras etapas de concepção do processo, tem impacto decisivo sobre o sucesso técnico, econômico, social e ambiental do projeto.

A descrição matemática do reator é um problema multidisciplinar, que deve ser analisado e decomposto em vários subproblemas. Em cada subproblema busca-se identificar os

fenômenos físicos e químicos relevantes, equacionando-se pelos recursos às teorias científicas aplicáveis e às evidências experimentais disponíveis.

O modelo de um reator é a descrição matemática, desejavelmente informatizada, do comportamento do sistema. O modelo é construído a partir da análise determinística e fenomenológica, considerando-se: o balanço de energia, o balanço de massa, o balanço de quantidade de movimento, a cinética, as relações termodinâmicas e as correlações de transporte de massa, calor e momento.

Os modelos de reator são classificados em dinâmicos e estáticos. Os modelos dinâmicos podem ainda ser do tipo rigoroso ou reduzido e a solução destes, nos fornece informações sobre o comportamento do sistema reacional ao longo do tempo.

Os modelos rigorosos apresentam um maior detalhamento do reator e exigem maior tempo de computador para a sua solução, por outro lado, os modelos reduzidos são modelos dinâmicos mais simplificados e de mais rápida solução, e por essa razão são amplamente usados em sistemas de controle (Froment, 1990).

Os modelos estáticos representam o comportamento do reator em estado estacionário e no caso dos reatores catalíticos de leito fixo, podem ser classificados em heterogêneos e pseudo-homogêneos (Froment, 1990).

A descrição do reator através do modelo heterogêneo considera duas fases distintas no interior no reator, a fase gasosa e a fase sólida constituída pelo catalisador.

Pelo fato de se considerar duas fases distintas, os modelos heterogêneos tornam-se bastante complexos de se resolver, principalmente quando ocorrem os fenômenos de transporte inter e intrafases associados à reação catalítica.

A modelagem do reator através do modelo pseudo-homogêneo considera as fases gás e sólida como uma única pseudofase; esse procedimento reduz o número de equação diferenciais do problema, facilitando a sua solução.

O modelo pseudo-homogêneo pode ainda sofrer diversas outras simplificações obtendo-se os modelos isotérmico e adiabático. Esses últimos, por sua vez, podem ser do tipo bidimensionais, unidimensionais, com ou sem dispersão axial e radial de massa e calor (Froment, 1990).

A descrição matemática do reator de leito fixo de catalisador através do modelo adiabático unidimensional, que é o de maior interesse deste trabalho, considera que, as propriedades do fluido, temperatura, pressão e composição são uniformes ao longo da seção

transversal do reator, o escoamento do fluido no interior do reator é pistonado, a dispersão de massa e calor nas direções axial e radial do reator são desprezíveis, não ocorre transferência de calor através das paredes do reator, para sistemas diluídos a queda de pressão é constante ao longo do reator, e a variação da concentração e temperatura do gás ocorre somente ao longo da direção axial do reator (Hill, 1979).

Com estas hipóteses simplificadoras as equações de balanço de massa para o reagente limite A e o balanço de energia para o gás podem ser escritas conforme (Hill, 1979),

Balanço de Massa

$$\frac{dX_A}{d(W / F_{AO}^0)} = r_A, \quad (2.14-1)$$

onde X_A é a conversão do reagente limite A, W é a massa de catalisador, F_{AO}^0 é o fluxo molar do reagente a na entrada do reator e r_A é a taxa global da reação.

Balanço de Energia

$$u_g \cdot \rho_g \cdot cp_g \cdot \frac{dT_g}{dz} = r_A \cdot \rho_B \cdot (-\Delta H_A), \quad (2.14-2)$$

onde u_g é a velocidade do gás no reator vazio, ρ_g é a densidade molar do gás, T_g é a temperatura axial do gás, z é o comprimento do reator, ρ_B é a densidade do leito de catalisador e ΔH é a variação de entalpia da reação.

2.15 - A Eficiência de Recuperação de Calor.

A energia introduzida para o pré-aquecimento dos gases à temperatura necessária para a incineração catalítica e a energia desprendida na incineração do VOC, contida nos gases de saída, pode ser parcialmente recuperada com o emprego de um trocador de calor.

A eficiência na recuperação de energia pode ser determinada utilizando-se o conceito de eficiência E , desenvolvido por Kays e London (Kays, 1984), e definida como,

$$E = \frac{\text{taxa real de transferência de calor}}{\text{taxa máxima possível de transferência de calor de uma corrente para outra}} = \frac{q}{q_{\max}} \quad (2.15-1)$$

A taxa máxima possível de transferência de calor q_{\max} é obtida no trocador de calor contracorrente se a variação de temperatura do fluido que tiver um valor mínimo do produto da massa do fluido pela capacidade calorífica $(m \cdot cp)_{\min}$ for igual à diferença entre as temperaturas de entrada dos fluidos quente e frio. Com esta consideração, q_{\max} é escolhido como,

$$q_{\max} = (m \cdot cp)_{\min} \cdot (T_4 - T_1) , \quad (2.15-2)$$

aqui, $(m \cdot cp)_{\min}$ é o menor entre $(m \cdot cp)_Q$ do fluido quente e $(m \cdot cp)_F$ do fluido frio, T_4 e T_1 são as temperaturas de entrada do fluido quente e frio, respectivamente.

A taxa de transferência de calor real é dada por,

$$q = (m \cdot cp)_Q \cdot (T_4 - T_3) = (m \cdot cp)_F \cdot (T_2 - T_1), \quad (2.15-3)$$

onde T_1 e T_2 são as temperaturas de entrada e saída do fluido frio, respectivamente.

A substituição da equação 2.15-2 e 2.15-3 na equação 2.15-1 fornece a expressão para o cálculo da eficiência de recuperação de calor, para o caso de escoamento contracorrente ,

$$E = \frac{(m \cdot cp)_Q \cdot (T_4 - T_3)}{(m \cdot cp)_{\min} \cdot (T_4 - T_1)} \quad \text{ou} \quad (2.15-4)$$

$$E = \frac{(m \cdot cp)_F \cdot (T_2 - T_1)}{(m \cdot cp)_{\min} \cdot (T_4 - T_1)} \quad (2.15-5)$$

Para as correntes de fluido dispostas de forma diferente do tipo contracorrente, a definição da eficiência pode ser encontrada nos trabalhos de Kays e London e Ózisik (Kays, 1984; Ózisik, 1990).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1- Introdução

A instalação e o procedimento experimental adotado, para a obtenção dos dados cinéticos da incineração catalítica dos compostos voláteis orgânicos selecionados, são apresentados neste capítulo.

Os compostos utilizados, os critérios adotados para sua seleção, o catalisador e as condições experimentais empregadas são descritos.

Uma base energética comum a todos os compostos é definida, e a partir do seu estabelecimento, o conjunto de experimentos é apresentado.

3.2 - A Instalação Experimental

A instalação experimental em escala piloto é constituída pelos sistemas de medida da vazão, alimentação dos reagentes, reação, aquecimento e recuperação de energia, análise dos reagentes e instrumentação e controle das variáveis operacionais.

O diagrama de blocos da instalação experimental é apresentado na Figura 3.1. A Figura 3.2 mostra o fluxograma da instalação experimental de maneira mais detalhada.

Nas Figuras 3.3 e 3.4 são apresentadas as fotografias da instalação experimental mostrando o reator, o vaporizador, o trocador de calor e parte do aquecedor.

3.2.1 - O Sistema de Medida de Vazão.

O sistema de medida de vazão é constituído pela placa de orifício e pelo rotâmetro.

A placa de orifício é destinada à medida de vazão do ar usado como reagente. O medidor foi construído com uma placa de aço inoxidável de 3 mm de espessura contendo um furo central de 0,75 polegadas projetada conforme Delmée (Delmée, 1982).

O rotâmetro utilizado na medida de vazão do VOC, modelo Fischer, cônico com flutuador esférico, conecta o tanque de alimentação do reagente a um vaporizador total por meio de um tubo de aço inoxidável de 1/8" de diâmetro.

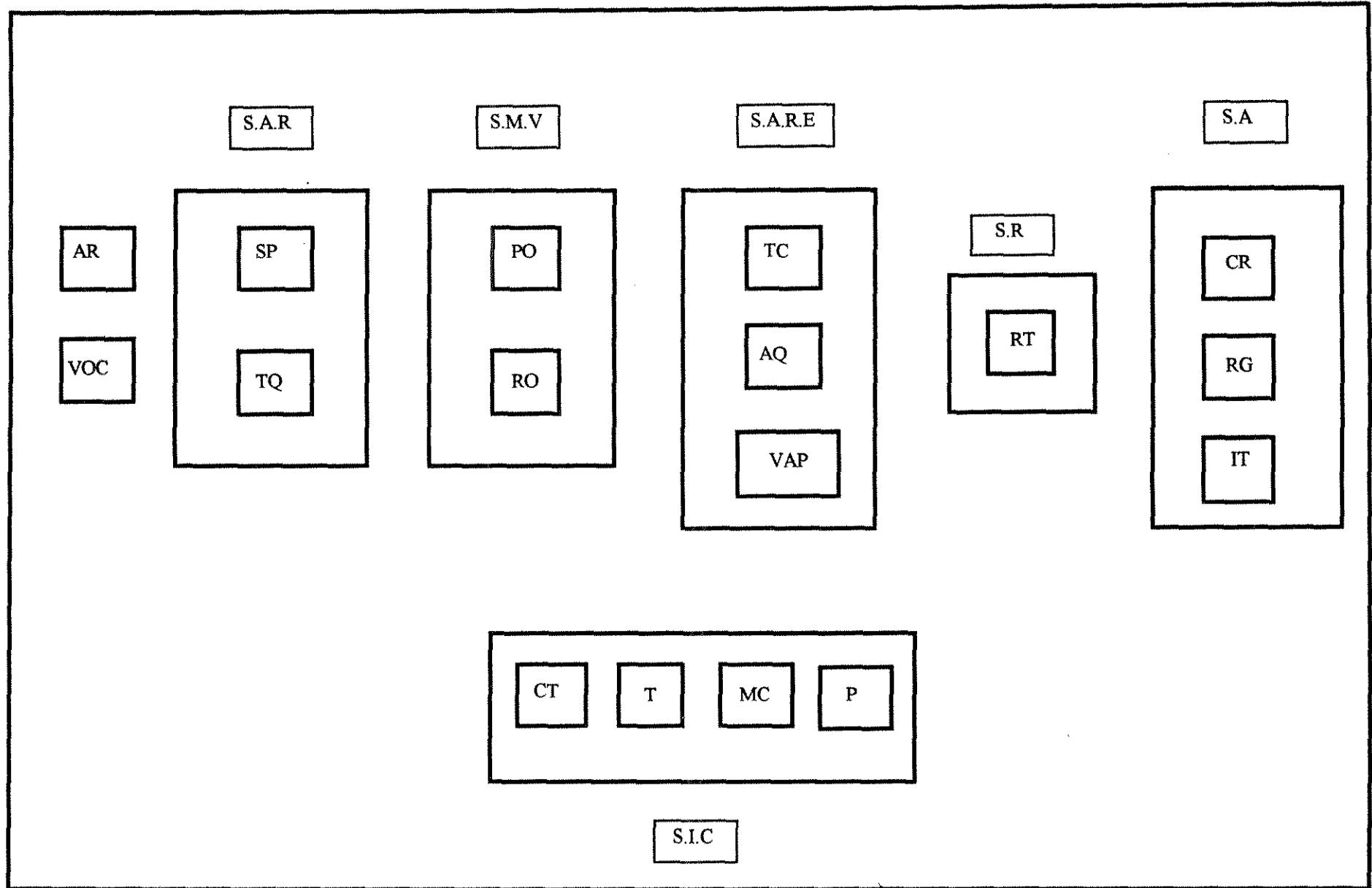


Figura 3.1 - Diagrama de Blocos da Instalação Experimental, SAR-Sistema de Alimentação dos Reagentes, SMV-Sistema de Medida da Vazão, SARE-Sistema de Aquecimento e Recuperação de Calor, SR-Sistema de Reação, SA-Sistema de Análise, SIC-Sistema de Instrumentação e Controle, SP-Soprador, TQ-Tanque de VOC, PO-Placa de Orifício, RO-Rotâmetro, TC-Trocador de Calor, AQ-Aquecedor, VAP-Vaporizador, RT-Reator, CR-Cromatógrafo, RG-Registrador, IT-Integrador, CT-Controlador, T-Medida de Temperatura P- Medida de Pressão, MC- Manômetro.

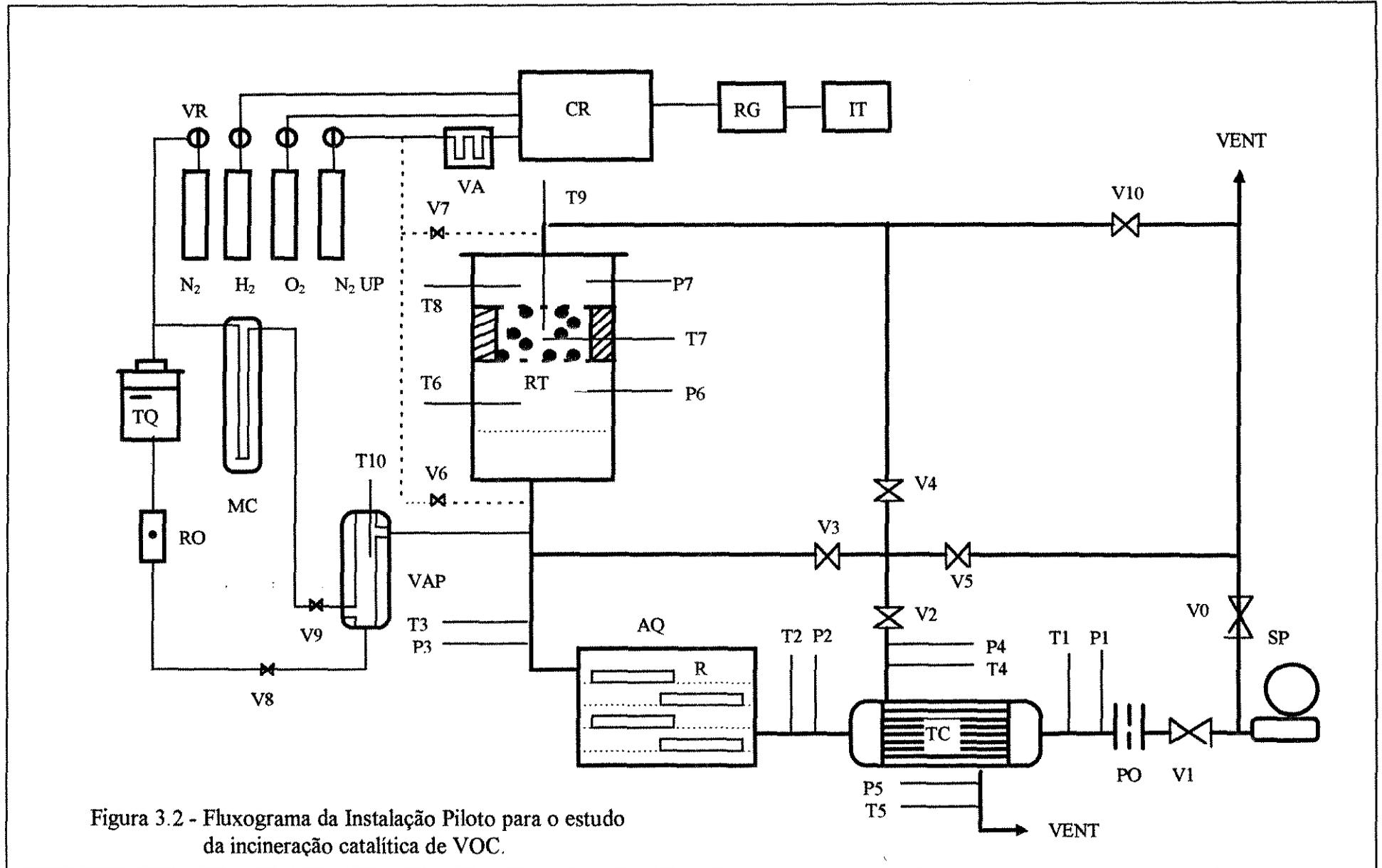


Figura 3.2 - Fluxograma da Instalação Piloto para o estudo da incineração catalítica de VOC.

- Nomenclatura da Figura 3.2

- AQ - Aquecedor elétrico.
- CR - Cromatógrafo.
- IT - Integrador eletrônico.
- MC - Medidor capilar de vazão.
- P - Ponto de medida de pressão estática.
- PO - Placa de orifício.
- R - Resistência elétrica.
- RT - Reator.
- RO - Rotâmetro.
- RG - Registrador.
- SP - Soprador de ar.
- T - Ponto de medida de temperatura.
- TC - Trocador de Calor.
- TQ - Tanque de Armazenamento de VOC.
- VAP - Vaporizador.
- V - Válvula reguladora de vazão.
- VA - Válvula de amostragem de 6 vias.
- VR - Válvula reguladora de pressão.
- ---- - Linhas aquecidas de aço inoxidável de 1/8" de diâmetro.
- ___ - Linhas auxiliares de aço inoxidável de 1/8" de diâmetro.
- ____ - Linhas principais de aço carbono de 1" de diâmetro.

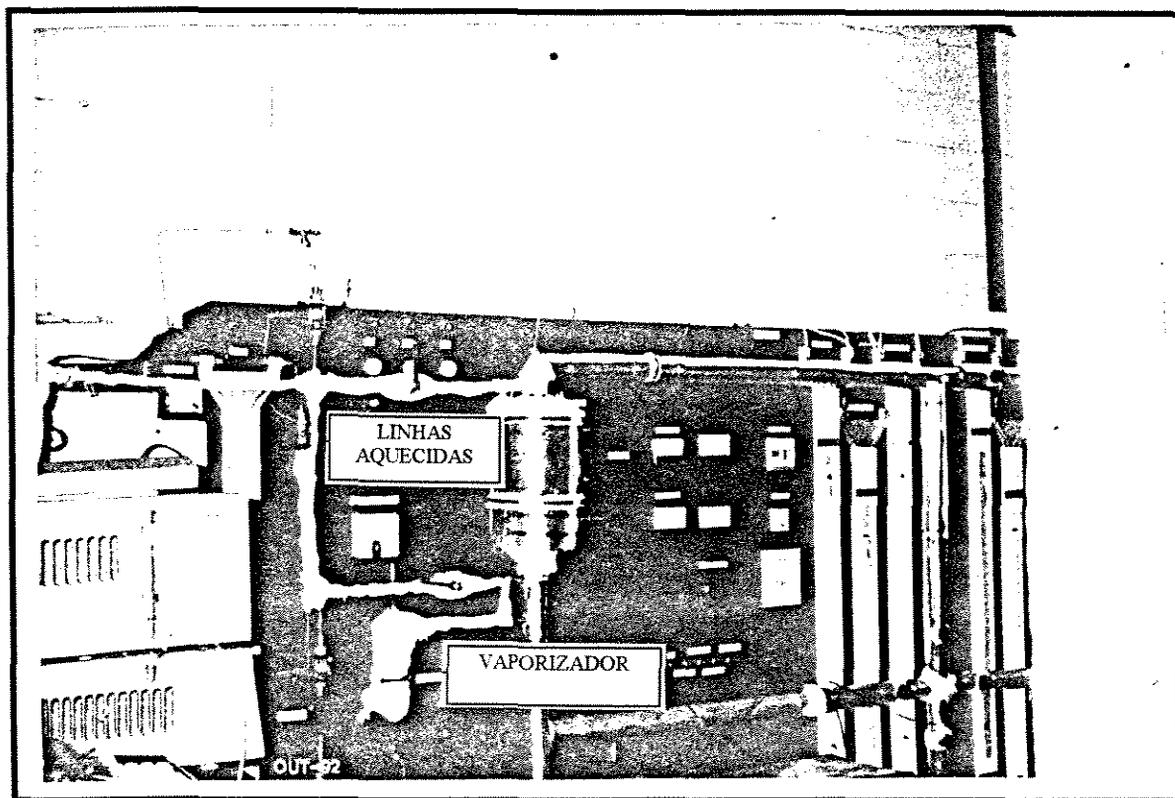


Figura 3.3 - Fotografia da instalação experimental mostrando o vaporizador e as linhas aquecidas de amostragem de gás.

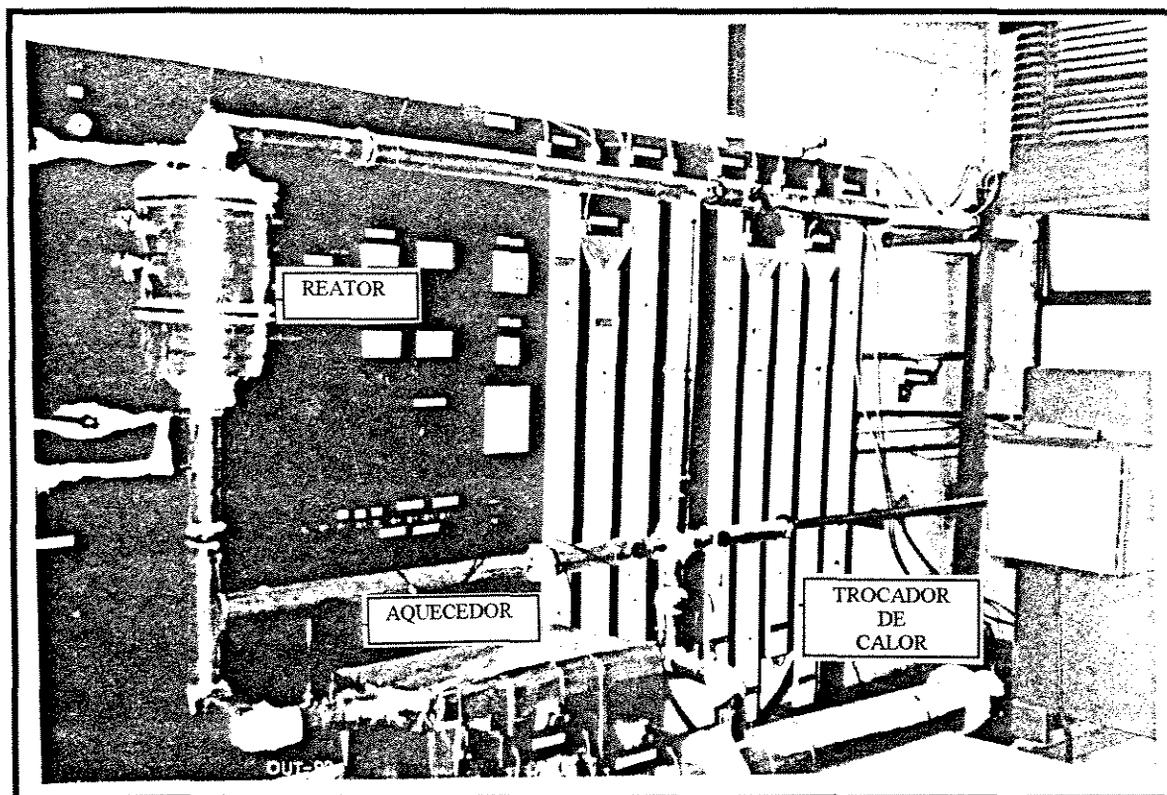


Figura 3.4 - Fotografia da instalação experimental mostrando o reator, o trocador de calor e parte do aquecedor.

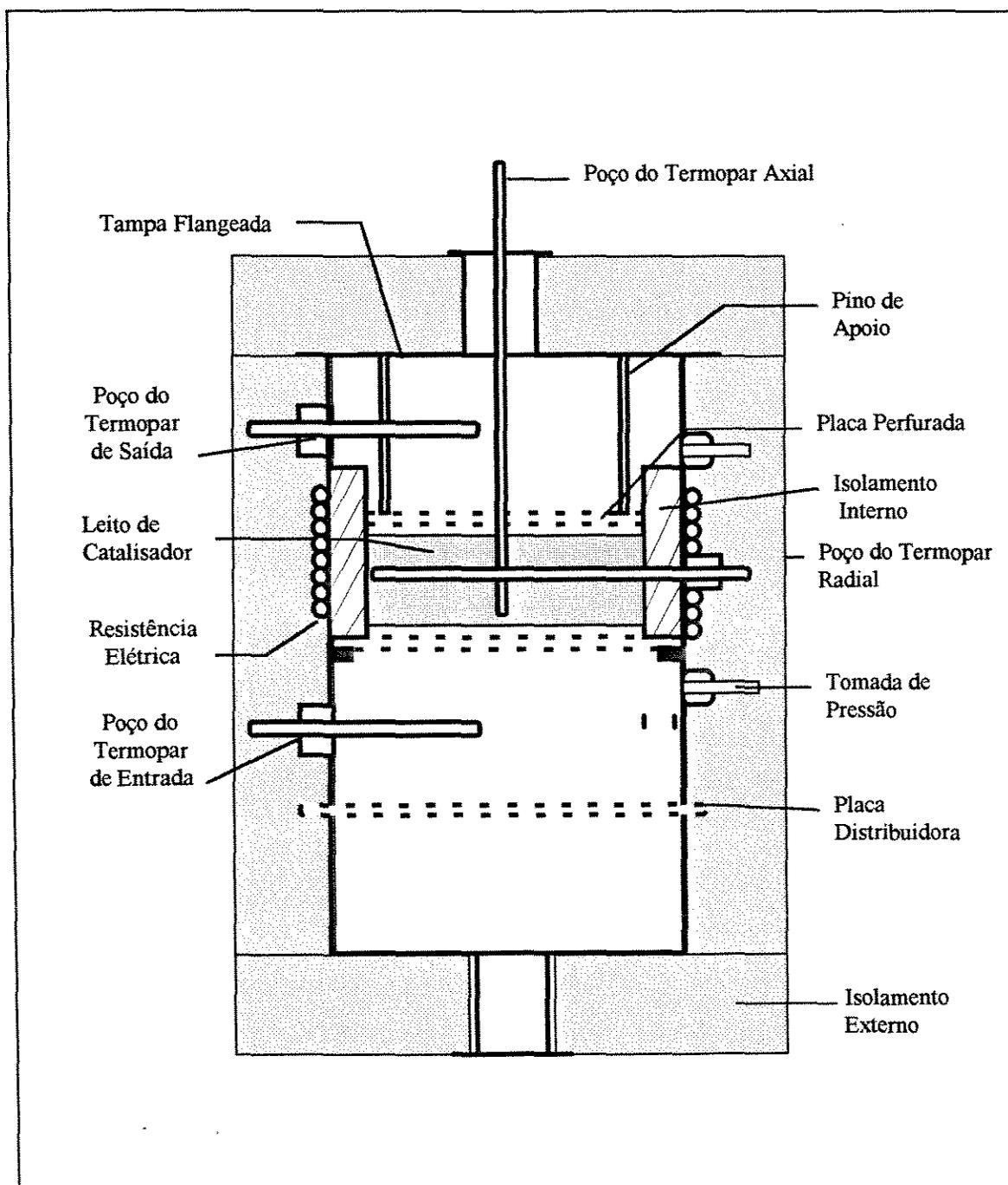


Figura 3.5- Reator de leito fixo para incineração catalítica de VOC.

3.2.2 - O Sistema de Alimentação dos Reagentes.

O sistema de alimentação dos reagentes é constituído por um soprador, responsável pelo suprimento de ar, e por um tanque elevado de armazenamento dos compostos voláteis orgânicos,

O soprador, modelo IBRAM CR-4, contendo um filtro na sucção, conduz o ar ambiente através da tubulação de aço carbono de 1" de diâmetro interno que conecta todos os sistemas da instalação.

O tanque de armazenamento dos compostos voláteis orgânicos é construído em aço inoxidável e tem uma capacidade de 4 litros. O tanque possui uma tampa flangeada com uma conexão para a pressurização com nitrogênio.

A variação da vazão do ar é feita através da manipulação da válvula reguladora de vazão V1, conduzindo uma parte do ar para fora do sistema. A variação da vazão do composto volátil orgânico é obtida através da regulagem da válvula V8 do rotâmetro.

3.2.3 - O Sistema de Reação.

O sistema de reação é composto de um reator adiabático, de um sistema de aquecimento elétrico e de um sistema de medidas de temperatura e pressão.

O reator, construído em aço inoxidável, é do tipo tubular de leito fixo de catalisador com 180 mm de diâmetro e 420 mm de altura. O reator contém no seu interior um tubo cilíndrico, de 120 mm de diâmetro e 60 mm de altura, para sustentação do catalisador. Na parte central do reator existem dois poços de aço inoxidável de parede fina, que permitem o deslocamento dos termopares na direção axial e radial do leito de catalisador. A Figura 3.5 mostra o reator de leito fixo.

O leito catalítico é montado no interior do tubo cilíndrico em conjunto com duas placas perfuradas de aço inoxidável, as quais permitem a passagem do gás e a sustentação do catalisador. Na parte inferior do reator, antes do tubo cilíndrico, é colocada uma placa perfurada de aço inoxidável para melhorar a distribuição do gás no reator.

A queda de pressão no leito de catalisador é determinada através de um manômetro em forma de U, contendo água como fluido manométrico, conectado na base e no topo do leito fixo de catalisador.

Na região anular formada pela parede interna do reator e pela parede externa do tubo cilíndrico é colocada fibra cerâmica, previamente tratada com ácido sulfúrico, para isolamento térmico do leito de catalisador. O isolamento térmico externo do reator é realizado com fibra cerâmica e chapa de alumínio corrugada.

Na parede externa do reator é colocada uma resistência elétrica controlada por uma variador de tensão e, acoplada a um controlador de temperatura do tipo liga-desliga da marca Engro, para se realizar a etapa de ativação do catalisador.

3.2.4 - O Sistema de Aquecimento e Recuperação de Energia.

O sistema de aquecimento e recuperação de energia é formado pelo aquecedor elétrico, vaporizador e trocador de calor.

O aquecedor elétrico é destinado ao aquecimento do ar utilizado como reagente. O aquecedor é construído em aço carbono e possui quatro resistências elétricas totalizando uma potência nominal de 12000 watts.

As resistências elétricas são ligadas através de chaves disjuntoras independentes, o que permite o controle primário da temperatura do ar. O controle mais preciso da temperatura do ar, é obtido através do comando da última resistência por um controlador de temperatura, da marca Engro, tipo 6000-D PID, com termopar Ferro -Constantan com sensor, colocado na saída do aquecedor.

O vaporizador dos compostos voláteis orgânicos é construído com aço inoxidável na forma cilíndrica com diâmetro externo de 1", diâmetro interno de 1/2" e 10 cm de altura. O vaporizador possui conexões para o poço de termopar interno e para a entrada de gás de arraste.

O aquecimento do vaporizador é realizado através de resistência elétrica externa, controlada por meio de um termostato bimetálico ligado a um variador de tensão. O composto volátil orgânico alimentado é vaporizado, e introduzido na linha principal, antes do reator, através de um distribuidor instalado na tubulação.

A recuperação parcial da energia contida nos gases de saída do reator é realizada por meio de um trocador de calor do tipo recuperativo. O trocador de calor, construído em aço carbono é do tipo carcaça e tubos de contracorrente. A carcaça de 4" de diâmetro contém no seu interior sete tubos de 1" de diâmetro, totalizando uma área de troca térmica de 1m^2 .

3.2.5 - O Sistema de Análise.

O sistema de análise dos gases é constituído por um cromatógrafo a gás ligado em série a um registrador e a um integrador eletrônico.

O cromatógrafo, modelo CG 3537-D, possui detetor de ionização de chama, e coluna de análise do tipo Carbopack B / SP1000 / 60-80 mesh com 1,80 m de comprimento e 1/8" de diâmetro.

A escolha desta coluna cromatográfica foi baseada na possibilidade e facilidade da mesma analisar todos os compostos selecionados de forma individual e em mistura, em curto intervalo de tempo, através de uma única análise isotérmica.

O registrador usado é do tipo potenciométrico de 1 canal, modelo SRG-CG, e opera em conjunto com o integrador eletrônico programável da marca Minigrator.

Os gases amostrados na entrada e na saída do reator são enviados ao cromatógrafo através das linhas aquecidas e isoladas, e conectadas à válvula aquecida de 6 vias do cromatógrafo. O volume do laço de amostragem é de 3,8 ml, e foi construído com uma serpentina de aço inoxidável de 1/8" de diâmetro, previamente calibrada, e acoplada à válvula de amostragem do cromatógrafo.

O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio, padrão cromatográfico, à uma vazão de 40 ml/min. Os gases oxigênio e hidrogênio, utilizados no detetor de ionização de chama do cromatógrafo, foram alimentados à uma vazão de 300 ml/min e 40 ml/min respectivamente. A Tabela 3.1 mostra as condições de operação do cromatógrafo em função dos compostos voláteis orgânicos analisados. A mistura é formada de acetona, acetato de etila e n-hexano, e o critério adotado para sua constituição será apresentado na seção 3.7.

Tabela 3.1 - Condições de operação do cromatógrafo em função do VOC analisado.

Composto	Temperatura da Coluna (°C)	Temperatura do Detetor (°C)	Temperatura do Vaporizador (°C)	Temperatura da Válvula (°C)
Etanol	125	260	150	150
Acetona	200	260	250	150
Acetato de Etila	200	260	250	150
Hexano	200	260	250	150
Tolueno	230	260	260	150
Mistura	200	260	250	150

3.2.6 - O Sistema de Instrumentação e Controle.

O acompanhamento, controle e medida da temperatura, pressão e vazão dos gases na instalação experimental é realizado através do sistema de instrumentação e controle constituído por, nove termopares, três controladores de temperatura, um termômetro digital, nove manômetros do tipo U, dez válvulas do tipo agulha e duas tipo borboleta, dois variadores de tensão, voltímetros e amperímetros.

O aquecedor elétrico é monitorado por voltímetro e amperímetro, e controlado por um controlador de temperatura da marca Engro, modelo 6000-D com característica PID, ligado a um termopar localizado na saída do aquecedor.

Os termopares de Fe-Constantan são ligados no termômetro digital, marca IOPE, modelo TDB-40C12 de seis canais, permitindo a leitura instantânea da temperatura em qualquer ponto da instalação, com precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$.

As medidas de temperatura nos pontos T1 e T2 mostrados na Figura 3.2, possibilitam conhecer o acréscimo de temperatura sofrido pelo gás de entrada, ao passar pelos tubos internos do trocador de calor. Os pontos de medida T4 e T5 permitem determinar o abaixamento de temperatura ocorrido no gás de saída do reator, após a passagem pela carcaça do trocador.

Através dos valores de temperatura do gás determinados nos pontos de medida T1, T2, T4 e T5 determina-se a eficiência do trocador de calor, para qualquer condição operacional.

No ponto de medida T3, o termopar está acoplado ao controle da resistência do aquecedor realizada por meio do controlador PID. Os valores das temperaturas registradas nos pontos T2 e T3 permitem conhecer a elevação de temperatura sofrida pelo gás ao passar pelo aquecedor elétrico.

A medida de temperatura no ponto T10 permite controlar o vaporizador e, manter a temperatura constante, evitando a degradação térmica do composto volátil orgânico antes de ser introduzido no reator.

O termopar utilizado na posição de medida T6 no reator, fornece o valor da temperatura de entrada do gás no leito de catalisador. Neste trabalho a temperatura adotada como a temperatura de entrada do gás (TE) é a determinada neste ponto.

O acréscimo de temperatura do gás no reator, devido a reação de combustão dos compostos voláteis orgânicos, é determinado através das medidas de temperatura no pontos T6 e T8.

A determinação dos perfis de temperatura axial e radial, no leito de catalisador, é realizada a partir das medidas de temperatura obtidas nos pontos T7 e T9.

A determinação do perfil de temperatura axial, no leito de catalisador, é realizada por meio do deslocamento do termopar ao longo do poço em 8 posições equidistantes de 0,5 cm, a partir do início do leito.

O perfil radial de temperatura é determinado, no leito de catalisador, pela medição em 12 posições equidistantes de 1 cm, a partir da parede interna do tubo cilíndrico contendo o catalisador. A determinação do perfil radial é realizada na metade da altura do leito de catalisador, ao longo da posição longitudinal no leito.

Os pontos de medida de pressão estática P1 e P2 são utilizados para a medida da queda de pressão no conjunto de tubos internos do trocador de calor. Os pontos de medida de pressão estática P2 e P3 são utilizados para a medida da queda de pressão no aquecedor.

Os pontos de medida de pressão estática P4 e P5 são utilizados para a medida da queda de pressão na carcaça do trocador de calor. Os pontos de medida de pressão estática P6 e P7 permitem avaliar a queda de pressão no leito de catalisador.

3.2.7 - A Calibração dos Instrumentos.

Nesta seção são apresentadas as técnicas de calibração dos instrumentos de medida de vazão, temperatura e análise. As curvas de calibração da placa de orifício, do rotâmetro e do cromatógrafo para os todos os regentes e para a mistura referida na Tabela 3.1, e as curvas de estabilização do sistema são apresentados no apêndice A.

A placa de orifício foi calibrada por meio de um aparelho calibrador de vazão denominado "Elemento Laminar de Fluxo", modelo 50MC2-2 da Meriam Instrument Co. A partir dos pontos experimentais de vazão de ar e correspondente deflexão manométrica observada nos manômetros acoplados a placa de orifício e ao elemento laminar de fluxo, obteve-se a curva de calibração da placa de orifício.

O rotâmetro foi calibrado por meio da medida do volume de líquido obtido em um determinado intervalo de tempo, utilizando uma proveta previamente calibrada, e

um cronômetro. A partir dos pontos experimentais obtidos foram construídas as curvas de calibração do rotâmetro para todos os compostos individuais e para a mistura.

A calibração dos termopares foi realizada para a faixa de temperatura de 25°C a 150°C com precisão de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ utilizando-se um banho de óleo mineral aquecido e controlado e termômetro de mercúrio.

As curvas de calibração do cromatógrafo foram obtidas para todos os compostos individuais e para a mistura. A calibração foi realizada fixando a temperatura e vazão do ar, e variando a vazão de líquido do composto volátil orgânico no rotâmetro. As misturas com diferentes concentrações do composto volátil orgânico no ar, foram injetadas através da válvula de seis vias e analisadas no cromatógrafo, obtendo-se assim, a curva de calibração para cada VOC selecionado.

O teste em branco foi realizado no reator sem a presença do catalisador, através da passagem do composto volátil orgânico diluído no ar. Para a condição operacional de velocidade espacial igual a 70000 h^{-1} , concentração de 2000 ppmv de acetona diluída em ar e temperatura de entrada do gás de 300°C , não foi observada nenhuma conversão do composto volátil orgânico.

O teste de estabilidade do sistema ao longo do tempo, foi realizado observando-se os perfis de temperatura axial e radial no leito de catalisador e o nível de conversão obtido quando era provocada a mudança na condição operacional do sistema. Observou-se que o tempo de estabilização do sistema é de aproximadamente 30 minutos quando ocorre a mudança da condição operacional inicialmente adotada, e que o catalisador se manteve estável.

3.2.8 - A Técnica de Operação.

No início, o ar é introduzido no sistema pelo soprador, a vazão é regulada na válvula V1, e medida através da placa de orifício. O ar é pré-aquecido no trocador de calor pelos gases de saída do reator, e recebe um aquecimento adicional no aquecedor elétrico para atingir a condição operacional escolhida.

O composto volátil orgânico contido no tanque elevado de armazenamento escoar por diferença de altura para o rotâmetro, onde a vazão é medida e regulada através da válvula V8. Em seguida, o composto volátil orgânico é alimentado no vaporizador, e introduzido na tubulação principal se misturando com o ar aquecido.

Amostras dessa mistura são coletadas antes da entrada do reator e analisadas, determinando-se a concentração inicial do composto volátil orgânico na mistura com o ar. A mistura reagente segue para o reator onde ocorre a incineração catalítica do VOC. Amostras do efluente gasoso são coletadas na saída do reator e analisadas, determinando-se a concentração do VOC não convertido.

Durante a incineração catalítica realizam-se as medidas dos perfis de temperatura axial e radial no leito de catalisador, e anotam-se os valores da temperatura de entrada e saída dos gases no reator.

Os gases de saída do reator são enviados para o trocador de calor, pré-aquecendo os gases de entrada, e conduzidos a chaminé de saída da instalação experimental.

3.3 - Os Reagentes Empregados.

As substâncias químicas utilizadas como reagentes neste trabalho foram os compostos voláteis orgânicos e o ar atmosférico. O catalisador e suas características também são apresentadas nesta seção.

A escolha dos compostos voláteis orgânicos para a realização do presente trabalho foi baseada nos seguintes critérios:

- As substâncias químicas contendo diferentes grupos funcionais encontradas em diversos processos industriais emissores de contaminantes atmosféricos.
- A boa solubilidade relativa entre alguns compostos permitindo o preparo de misturas.
- A baixa toxidez relativa e o alto limite de tolerância que os compostos apresentam conforme mostrado na Tabela 2.5 do capítulo 2.

A partir dos critérios estabelecidos foram selecionados os seguintes compostos voláteis orgânicos: o etanol, a acetona, o acetato de etila, o tolueno e o n-hexano. A procedência dos reagentes e suas principais propriedades termodinâmicas são apresentadas na Tabela 3.2.

As propriedades físicas e termodinâmicas volume molar do líquido, ponto de ebulição normal e entalpia padrão de combustão, apresentadas na Tabela 3.2, foram obtidas a partir das tabelas de propriedades de compostos puros de Danner et. al. (Danner, 1985).

Tabela 3.2 - Reagentes utilizados e propriedades físicas e termodinâmicas.

Propriedades Físicas e Termodinâmicas / Compostos (Origem)	Grau de Pureza	Massa Molecular (kg/kmol)	Volume Molar (m^3/kmol)	Ponto de Ebulição (K)
Etanol (MERCK)	analítico	46,069	0,05852	351,44
Acetato de Etila (SYNTH)	comercial	88,106	0,098605	350,21
Acetona (SYNTH)	comercial	58,080	0,073931	329,44
Tolueno (SYNTH)	comercial	92,140	0,106556	383,78
n-Hexano (SYNTH)	comercial	86,177	0,131287	341,88

A mistura utilizada neste trabalho foi preparada a partir dos compostos puros e, é constituída de acetona, acetato de etila e n-hexano. A solução líquida é constituída de 38,42% (v/v) de acetato de etila, 36,95% (v/v) de acetona e 24,63% (v/v) de n-hexano. Esta composição foi selecionada de forma que cada componente contribui com 1/3 do valor da base energética da mistura cuja definição é apresentada na seção 3.6 deste capítulo.

O catalisador utilizado é o tipo R-20, da BASF, recomendado para a eliminação catalítica de oxigênio e hidrogênio de gases de processo e para a incineração catalítica de VOC. Utilizou-se 395 gramas de catalisador na constituição de um leito fixo de 120 mm de diâmetro e 40 mm de altura e porosidade aproximada de 0,4. A Tabela 3.3 apresenta as principais características do catalisador empregado.

Tabela 3.3 - Principais características do catalisador.

Caraterística do Catalisador	Valores
Composição Aproximada (% peso)	0,125 % Pd / Al_2O_3
Forma do Catalisador	Esférico
Tamanho (mm)	3
Densidade aparente (kg / litro)	0,8
Área específica sg (m^2/kg)	1,394
Temperatura de Trabalho ($^{\circ}\text{C}$)	0 - 600
Estabilidade Térmica ($^{\circ}\text{C}$)	650
Área Superficial de BET (m^2 / g)	$248,16 \pm 2,12$
Área Superficial de Lagmuir (m^2 / g)	$347,00 \pm 15,90$

A determinação da área superficial do catalisador foi realizada no Laboratório de Caracterização Nanoestrutural do Instituto de Química da UNESP. As demais características apresentadas na Tabela 3.3 foram fornecidas pelo fabricante do catalisador.

3.4 - Ativação do Catalisador.

A ativação do catalisador foi realizada no próprio reator através da passagem de hidrogênio durante 20 horas, e aquecimento gradativo do leito pela resistência elétrica instalada na parede do reator.

Inicialmente foi estabelecida uma vazão de 100 ml/min de hidrogênio durante 110 minutos com elevação gradual de temperatura de 25° C até 120°C para a remoção da umidade do catalisador, em seguida, a vazão foi aumentada para 500 ml/min e mantida durante 365 minutos com elevação de temperatura até 220°C para remoção de possíveis impurezas de carbono presente, e finalmente, a vazão de hidrogênio foi reduzida a 100 ml/min e a temperatura mantida em 260°C durante 690 minutos para a redução dos óxidos de paládio para paládio metálico conforme sugere Anderson (Anderson, 1985).

3.5 - As Condições Experimentais.

Na investigação da eficiência da destruição catalítica definida como a própria conversão do composto volátil orgânico em dióxido de carbono e água, as variáveis estudadas durante os testes, para uma massa de catalisador constante, foram: a temperatura de entrada (TE) do gás, tipo e concentração inicial do composto volátil orgânico (C) e a velocidade espacial (s) definida como, a razão entre o volume de gás alimentado na condições normais de temperatura e pressão, e o volume de catalisador contido no leito fixo.

A Tabela 3.4 apresenta as faixas das variáveis operacionais selecionadas, para a obtenção das curvas de conversão dos compostos voláteis orgânicos em função da temperatura de entrada do gás. A definição da base energética mostrada na Tabela 3.4 é apresentada a seguir.

Tabela 3.4 - Variáveis e faixas operacionais estudadas.

Variável Operacional	Faixa de Estudo
Temperatura de Entrada do Gás (°C)	200 - 400
Vazão do Gás (Q) (Nm ³ /min)	0,20 - 0,80
Concentração do VOC (ppmv)	300 - 3000
Velocidade Espacial (h ⁻¹)	30000, 70000, 85000
Base Energética (kcal/Nm ³)	19 - 38

3.6 - A Base Energética.

A reação de combustão dos compostos voláteis orgânicos é exotérmica, e a quantidade de energia liberada é uma função da variação de entalpia na combustão, específica de cada reagente.

A taxa de reação dos compostos voláteis orgânicos em sistema não isotérmico é influenciada pela quantidade de energia liberada na combustão, na medida em que esta afeta a constante cinética da equação.

Para a comparação das taxas de reação dos compostos voláteis orgânicos, obtidas na mesma condição de temperatura e vazão, os efeitos térmicos sobre as taxas da reação, associados aos valores da variação de entalpia de combustão dos compostos, devem ser equiparados.

O estabelecimento de uma base energética comum a todos os compostos voláteis orgânicos e a mistura permite igualar a variação da entalpia de combustão devido a taxa de reação.

A base energética é definida como, a quantidade máxima de energia liberada durante a combustão completa e adiabática dos reagentes em produtos, por metro cúbico de mistura reagente alimentada nas condições normais de temperatura e pressão.

Através do emprego desta base energética, podemos comparar as taxas de reação e conversões dos compostos voláteis orgânicos estudados em condições térmicas semelhantes. O cálculo da base energética é feito com a equação 3.6.1 abaixo,

$$BE = \frac{M_{VOC} \cdot PCI_{VOC}}{Q_{TOTAL}} \quad (\text{kcal} / \text{Nm}^3), \quad (3.6-1)$$

onde BE é a base energética, M_{VOC} é a vazão mássica do composto volátil orgânico, PCI_{VOC} é o poder calorífico inferior do composto volátil orgânico e, igual ao módulo da variação de entalpia da reação, e Q_{TOTAL} é a vazão total de mistura reagente nas condições normais de temperatura e pressão.

As curvas cinéticas de temperatura de entrada do gás contra conversão dos compostos voláteis orgânicos, são obtidas para todos os compostos e para a mistura, na base energética de 19 e 38 kcal/Nm³.

A base energética para a mistura pode ser calculada pela equação 3.6.2 abaixo,

$$BE_M = \frac{\sum_{i=1}^n (M_{VOC,i} \cdot PCI_{VOC,i})}{Q_{TOTAL}}, \quad (3.6.2)$$

onde BE_M é a base energética da mistura, $M_{VOC,i}$ é a vazão mássica do componente i da mistura, $PCI_{VOC,i}$ é o poder calorífico inferior do componente i da mistura, Q_{TOTAL} é a vazão total da mistura reagente nas condições normais de temperatura e pressão, e n é o número de componentes que formam a mistura.

3.7 - O Conjunto de Experimentos.

Através da variação das condições operacionais dentro das faixas pre-estabelecidas na Tabela 3.4, foram obtidas 26 curvas cinéticas. A Tabela 3.5 mostra o conjunto e condições experimentais nas quais foram determinadas os pontos experimentais na faixa de temperatura de entrada de 200° a 400°C.

Tabela 3.5 - Conjunto de curvas cinéticas determinadas em função das condições experimentais e dos compostos voláteis orgânicos estudados.

Composto	BE ≈ 19 kcal / Nm ³		BE ≈ 38 kcal / Nm ³		
	s = 70000 h ⁻¹	s = 85000 h ⁻¹	s = 30000 h ⁻¹	s = 70000 h ⁻¹	s = 85000 h ⁻¹
Etanol			x	x	x
Acetona	x	x	x	x	x
Acetato de Etila	x	x	x	x	x
Tolueno			x	x	x
n-Hexano	x	x	x	x	x
Mistura	x	x	x	x	x

Capítulo 4

Resultados e Análises

4.1 - Introdução.

Os pontos experimentais da incineração catalítica dos compostos voláteis orgânicos coletados na instalação piloto são apresentados e analisados neste capítulo.

As curvas de conversão dos compostos voláteis orgânicos contra a temperatura de entrada do gás, os pontos experimentais utilizados na construção das curvas e, as condições experimentais nas quais foram determinados os pontos, são apresentados na forma de gráficos e tabelas.

O tratamento dos pontos experimentais é realizado de forma qualitativa e quantitativa.

A análise qualitativa dos pontos experimentais tem o objetivo de determinar a influência das variáveis operacionais sobre a conversão dos compostos voláteis orgânicos estudados de maneira individual e em mistura.

A ordem de facilidade da conversão dos compostos voláteis orgânicos estudados na instalação piloto é estabelecida em relação à taxa de reação para uma mesma temperatura de entrada do gás.

Para a análise quantitativa dos pontos experimentais é utilizado o modelo adiabático unidimensional do reator, com a taxa global da reação escrita como sendo a taxa de transferência de massa dos compostos estudados. Os resultados da solução do modelo são então comparados com os valores experimentais da conversão dos VOCs e da temperatura axial do gás.

A eficiência do trocador de calor para recuperar uma parcela da energia introduzida no sistema é apresentada para diversas condições operacionais.

4.2 - As Curvas de Conversão dos Compostos Voláteis Orgânicos.

As curvas da conversão dos compostos voláteis orgânicos foram obtidas pela variação das condições operacionais, temperatura de entrada do gás, vazão do gás e concentração do composto volátil no ar, para uma massa fixa de catalisador no reator.

Vinte e seis curvas de conversão dos compostos voláteis orgânicos são agrupadas em função da velocidade espacial e da concentração do composto volátil orgânico no ar,

representada pela base energética correspondente. Os pontos experimentais que formam as curvas de conversão foram ligados por funções cúbicas polinomiais conhecidas na literatura como funções spline (Cunha, 1993).

As Figuras 4.1 a 4.7 mostram as curvas de conversão contra a temperatura de entrada do gás no reator para o etanol, tolueno, acetona, acetato de etila, n-hexano e mistura constituída de acetona, acetato de etila e n-hexano, diluídos em ar, nas velocidades espaciais aproximadas de 30000, 70000 e 85000 h^{-1} e base energética aproximada de 19 e 38 kcal/Nm^3 .

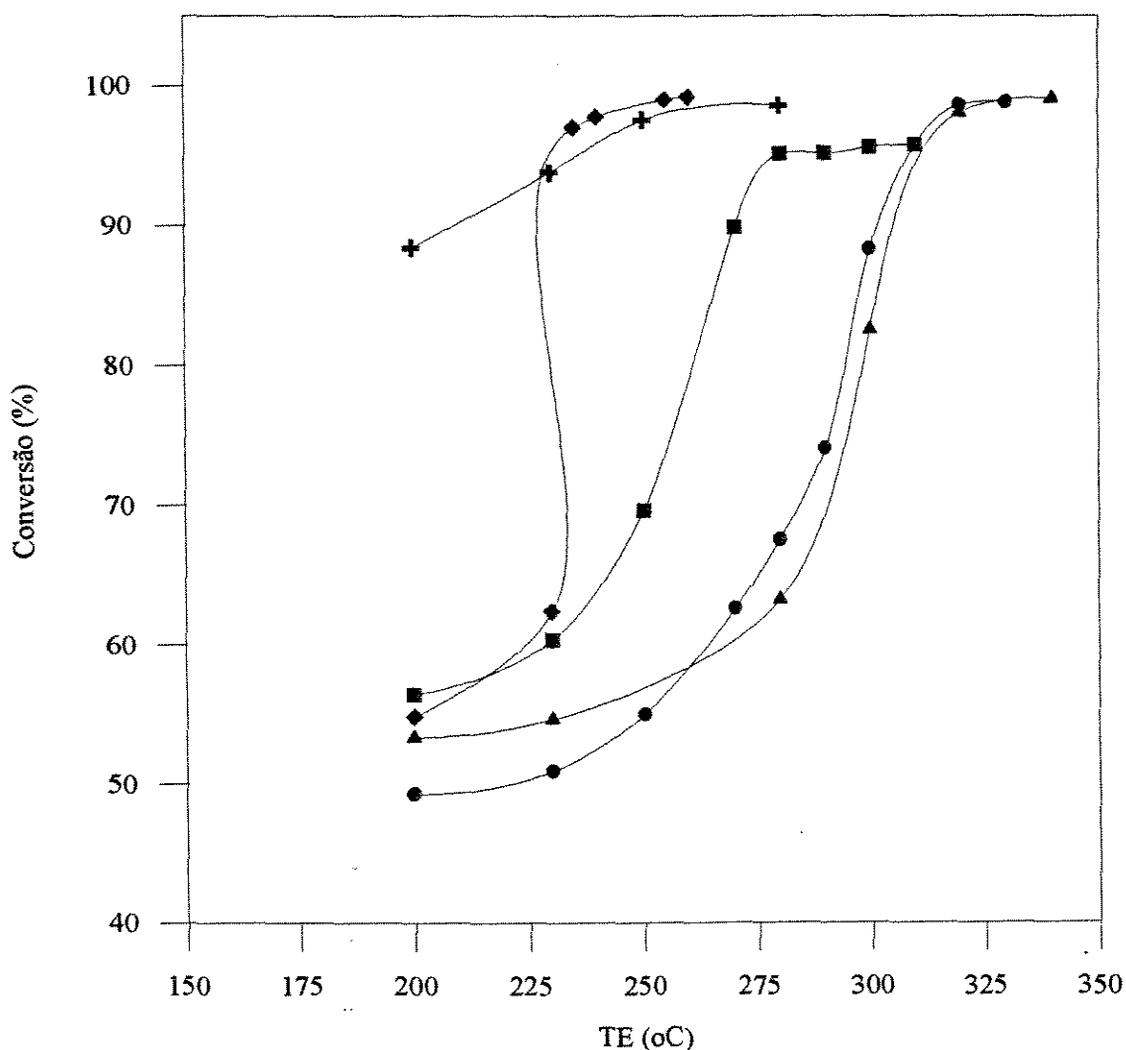


Figura 4.1 - Curva de conversão do (+) etanol, (◆) tolueno, (■) acetona, (●) acetato de etila e (▲) n-hexano, a $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal}/\text{Nm}^3$.

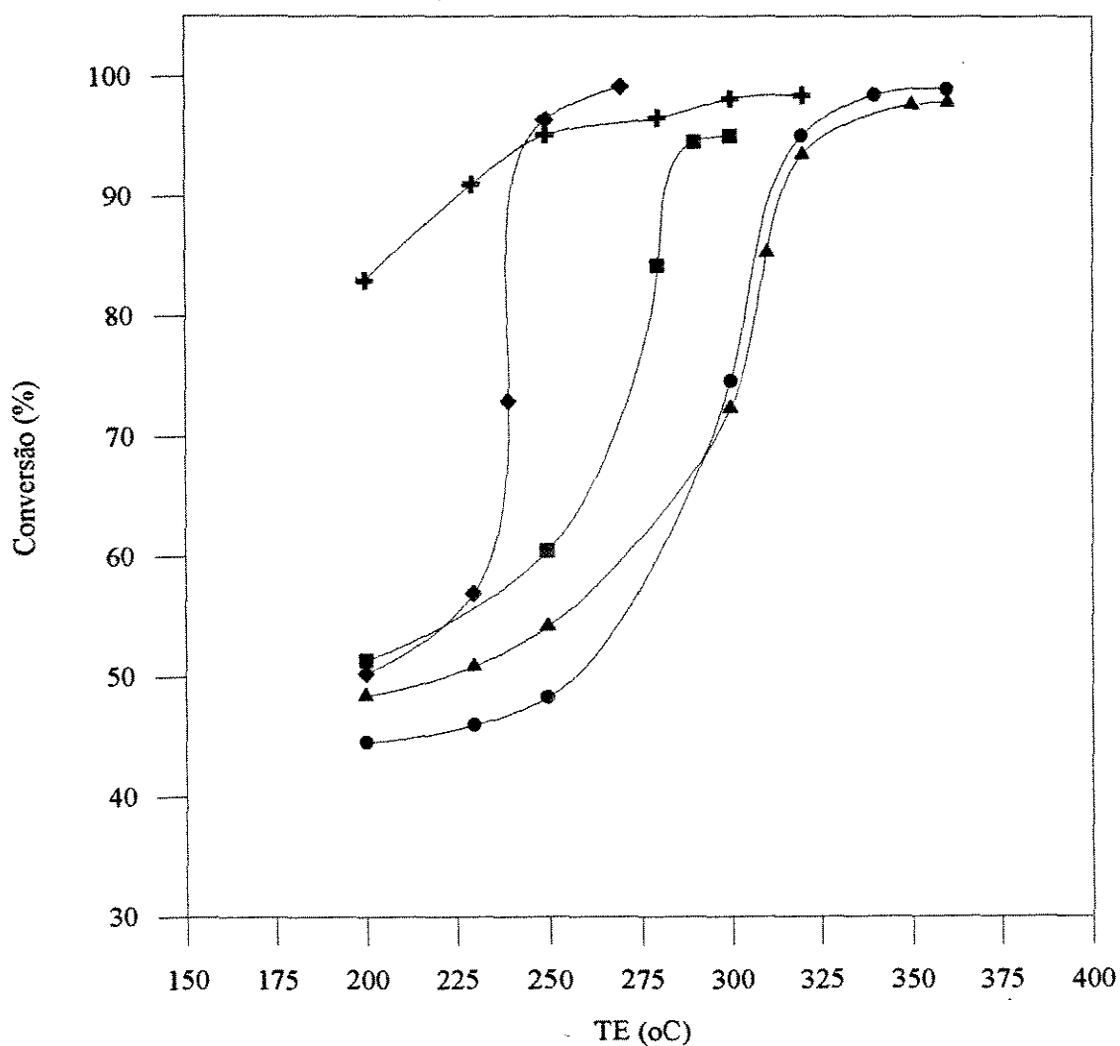


Figura 4.2 - Curva de conversão do (+) etanol, (◆) tolueno, (■) acetona, (●) acetato de etila e (▲) n-hexano, a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

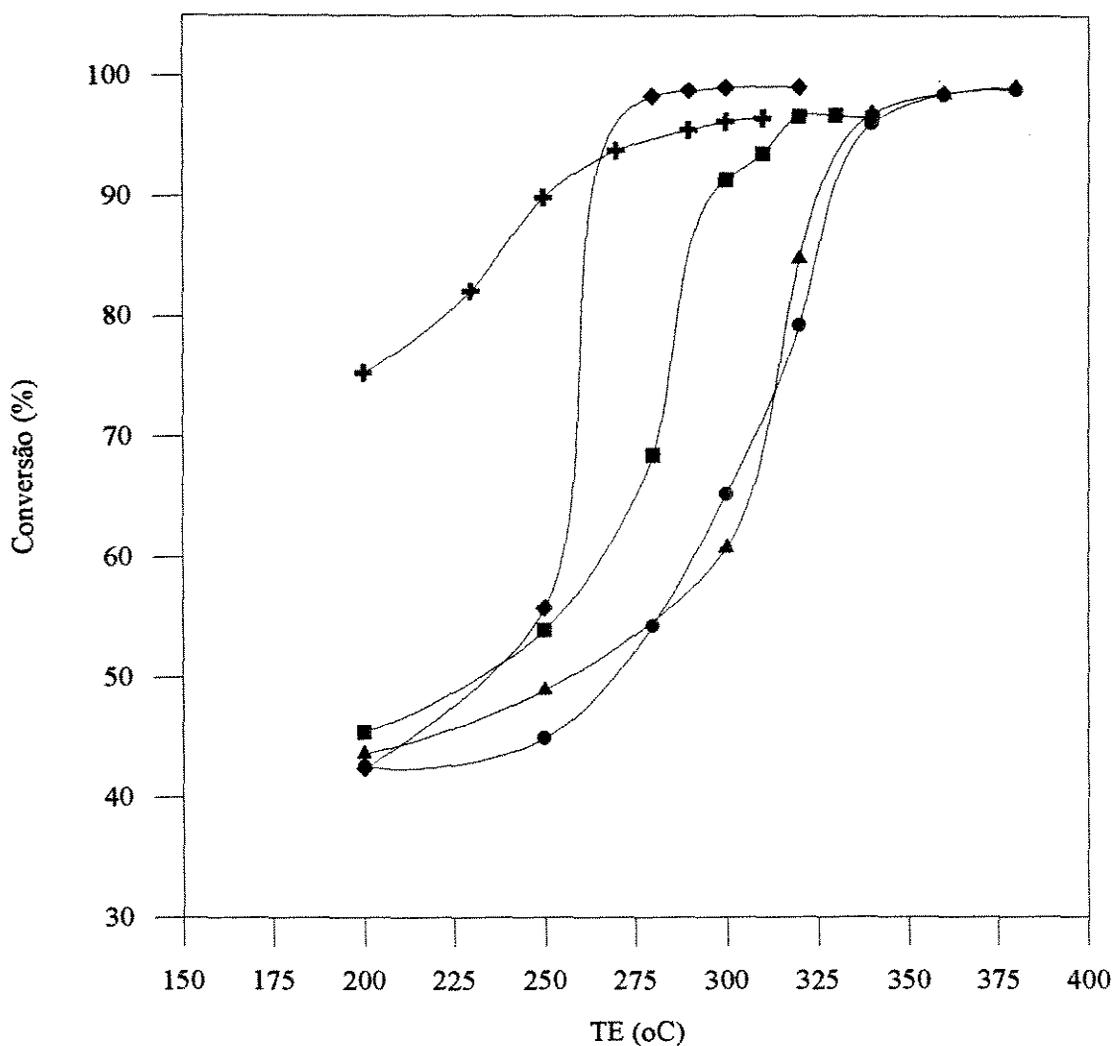


Figura 4.3 - Curva de conversão do (+) etanol, (◆) tolueno, (■) acetona, (●) acetato de etila e (▲) n-hexano, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

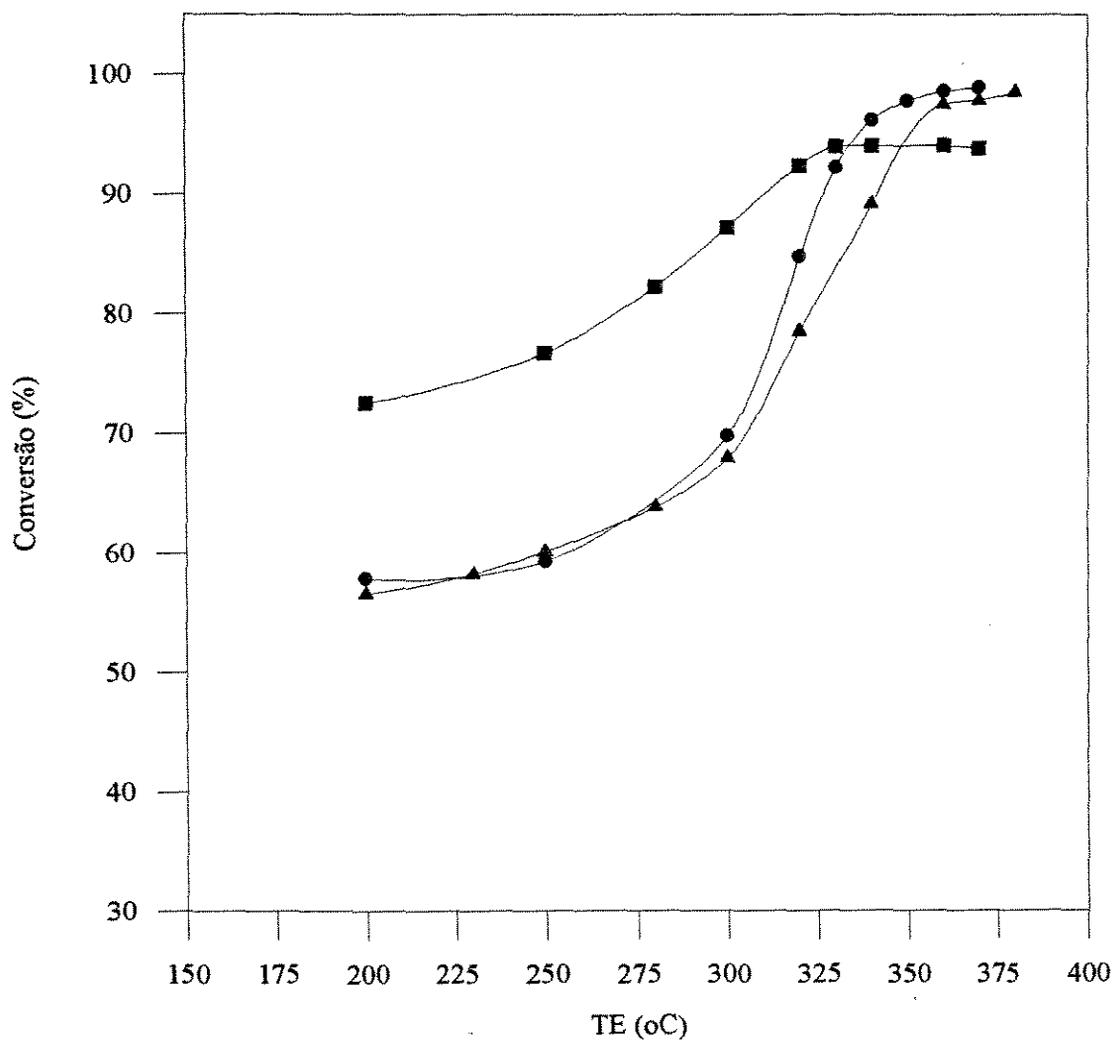


Figura 4.4 - Curva de conversão da (■) acetona, (●) acetato de etila e (▲) n-hexano, a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$.

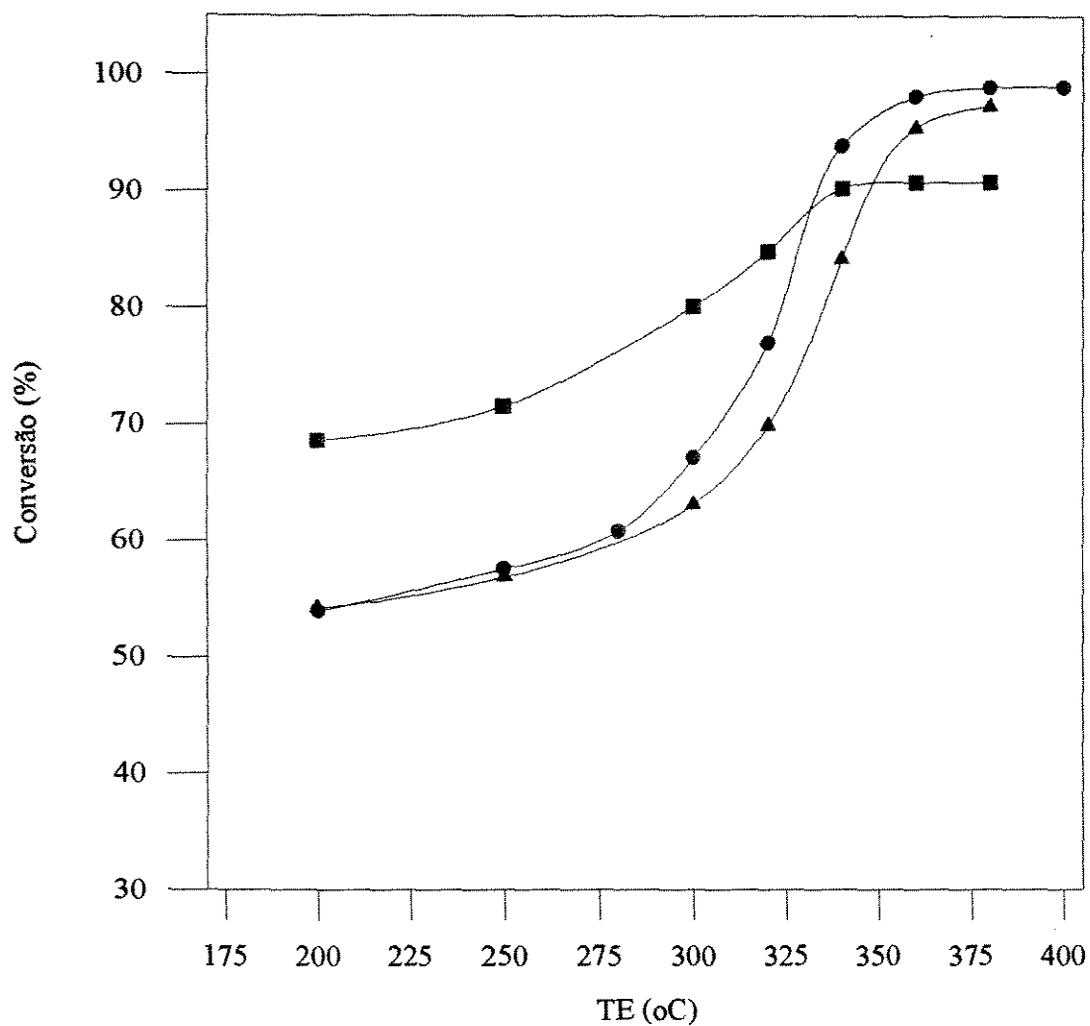


Figura 4.5 - Curva de conversão da (■) acetona, (●) acetato de etila e (▲) n-hexano, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$.

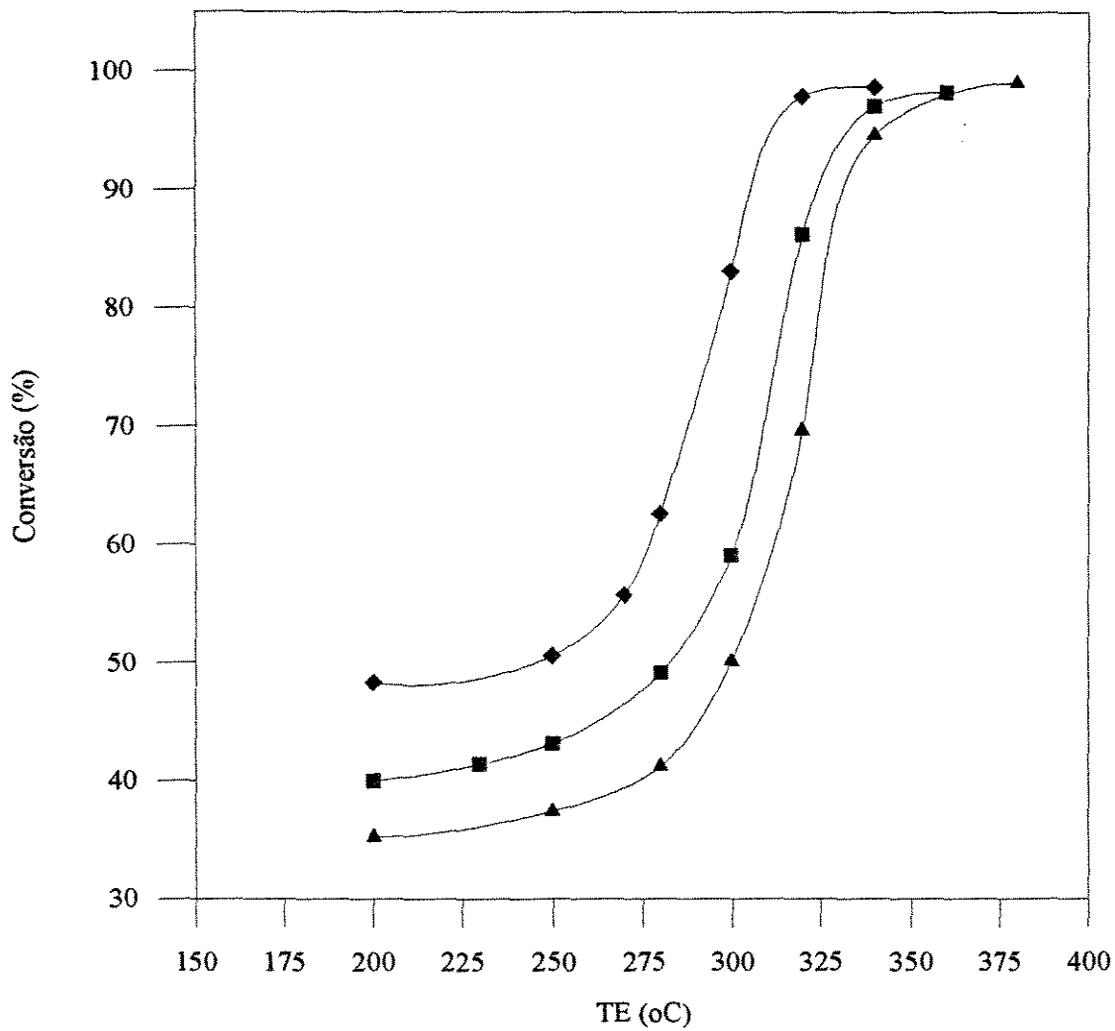


Figura 4.6 - Curva de conversão da mistura de acetona, acetato de etila e n-hexano a (◆) $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$, (■) $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e (▲) $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$, na base $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

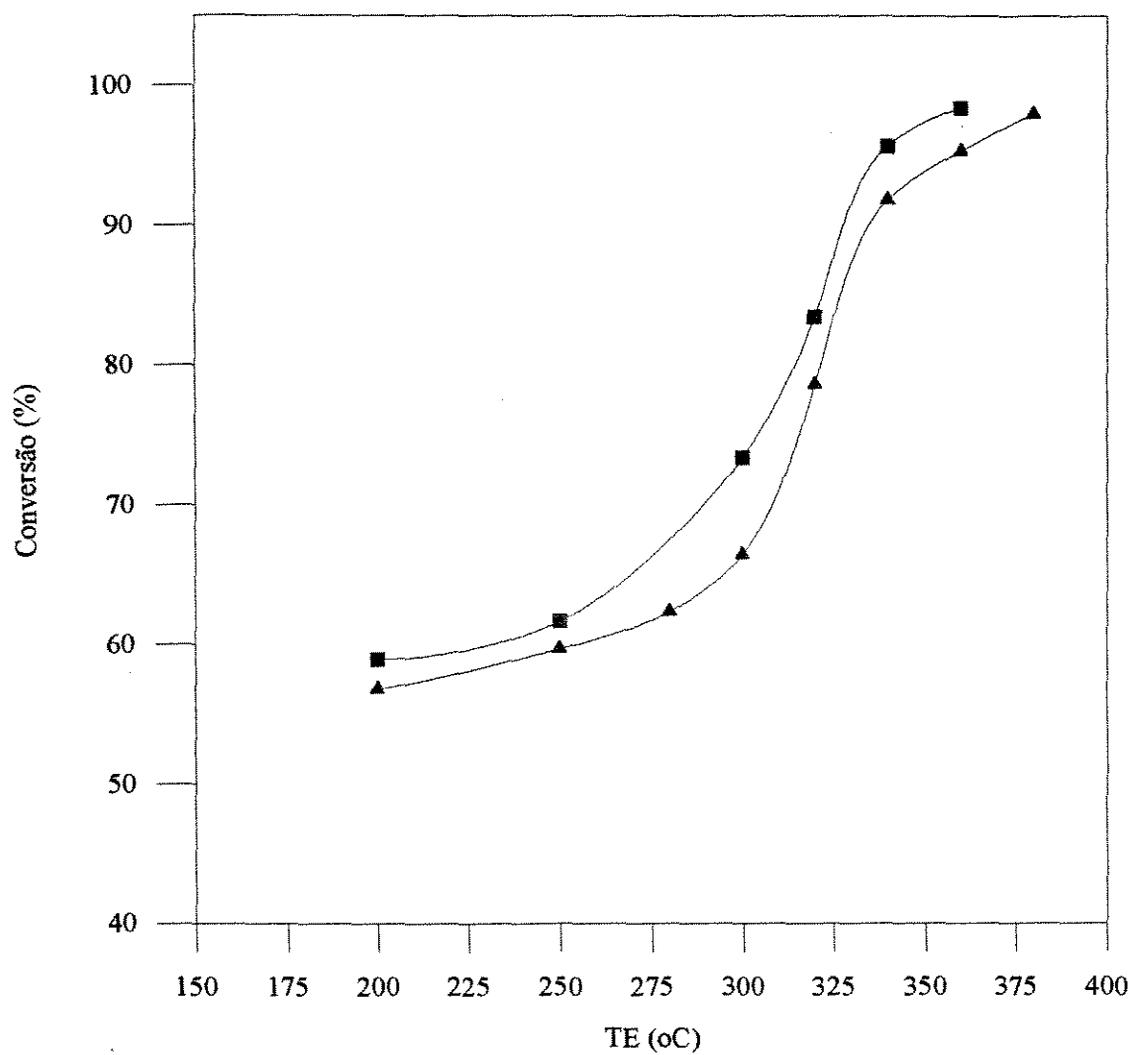


Figura 4.7 - Curva de conversão da mistura de acetona, acetato de etila e n-hexano a (■) $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e (▲) $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$, na base $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$.

4.3 - Os Pontos Experimentais.

Os pontos e as condições experimentais empregadas na coleta dos dados são mostrados nas Tabelas 4.2 a 4.11.

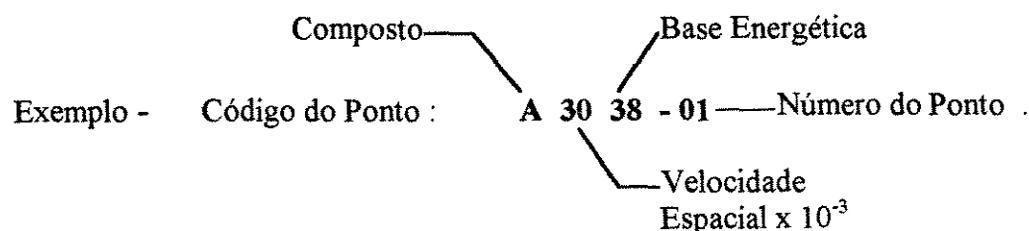
As Tabelas apresentam a temperatura de entrada do gás (TE), a conversão do composto volátil orgânico (X), a velocidade espacial (s), a base energética (BE), a concentração do composto volátil orgânico no ar (C), a temperatura média do gás (T_{média}), a taxa de reação experimental (r_{exp}) e o código de identificação do ponto experimental.

A temperatura média do gás no reator é calculada a partir da temperatura média determinada na direção axial e radial do leito de catalisador.

A taxa da reação experimental é definida como o número de moles do composto volátil orgânico convertidos por unidade de tempo e por unidade de massa de catalisador, contida no reator.

O código do ponto experimental é utilizado para identificar o composto volátil orgânico empregado e as condições experimentais utilizadas na sua determinação.

A simbologia utilizada na codificação do ponto experimental é mostrada abaixo através de um exemplo,



A letra identifica o composto volátil orgânico, os dois algarismos seguintes indicam a velocidade espacial, os dois algarismos subsequentes indicam a base energética e os dois últimos algarismos indicam o número do ponto.

A Tabela 4.1 mostra a simbologia adotada para os compostos e a mistura na definição do código de identificação do ponto experimental.

Os códigos dos pontos e as condições experimentais utilizadas no estudo da incineração catalítica dos compostos voláteis orgânicos em planta piloto, estudados de forma individual e em mistura, são apresentados nas Tabelas 4.2 a 4.11.

Tabela 4.1 - Simbologia adotada na definição do código de identificação do ponto experimental.

Variável	Símbolo
Composto	
Etanol	A
Tolueno	B
Acetona	C
Acetato de Etila	D
n-Hexano	E
Mistura	F
Velocidade Espacial	
30000 h ⁻¹	30
70000 h ⁻¹	70
85000 h ⁻¹	85
Base Energética	
19 kcal/Nm ³	19
38 kcal/Nm ³	38
Número do Ponto Experimental	
Ponto	1 até n

Tabela 4.2- Pontos experimentais da incineração catalítica do etanol diluído em ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

Código do Ponto	TE (°C)	X (%)	s (h ⁻¹)	BE (kcal/Nm ³)	C (ppmv)	Tmédia (°C)	rexp (mol voc /s g cat)
A3038-1	200	88,44	29308	38,56	2930	246	1,078E-6
A3038-2	229	93,83	29308	38,56	2930	294	1,143E-6
A3038-3	252	97,56	29308	38,56	2930	356	1,189E-6
A3038-4	281	98,61	29308	38,56	2930	419	1,201E-6
A7038-1	203	83,01	69657	39,03	2965	238	2,433E-6
A7038-2	228	91,04	69657	39,03	2965	287	2,668E-6
A7038-3	250	95,15	69657	37,93	2882	330	2,710E-6
A7038-4	279	96,59	69657	37,86	2875	385	2,751E-6
A7038-5	300	98,15	69657	37,93	2882	412	2,800E-6
A7038-6	320	98,43	69657	38,09	2894	441	2,816E-6
A8538-1	202	75,34	85427	38,49	2924	219	2,670E-6
A8538-2	232	82,14	85427	38,26	2907	257	2,896E-6
A8538-3	252	89,93	85427	38,19	2902	294	3,163E-6
A8538-4	272	93,84	85427	38,37	2915	313	3,316E-6
A8538-5	291	95,56	85427	38,37	2915	360	3,377E-6
A8538-6	301	96,24	85427	38,26	2907	376	3,391E-6
A8538-7	310	96,54	85427	38,37	2915	387	3,411E-6

Tabela 4.3 - Pontos experimentais da incineração catalítica do tolueno diluído em ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

Código do Ponto	TE (°C)	X (%)	s (h ⁻¹)	BE (kcal/Nm ³)	C (ppmv)	Tmédia (°C)	rexp (mol voc /s g cat)
B3038-1	200	54,79	29308	37,95	951	213	2,168E-7
B3038-2	230	62,32	29308	37,95	951	249	2,466E-7
B3038-3	235	97,02	29308	37,95	951	369	3,837E-7
B3038-4	240	97,79	29308	37,95	951	357	3,870E-7
B3038-5	255	99,02	29308	37,95	951	381	3,917E-7
B3038-6	260	99,23	29308	37,95	951	385	3,927E-7
B7038-1	200	50,34	69345	37,58	942	208	4,665E-7
B7038-2	230	56,98	69657	37,89	950	243	5,348E-7
B7038-3	240	72,97	69345	38,06	954	282	6,850E-7
B7038-4	251	96,44	69345	38,06	954	356	9,052E-7
B7038-5	269	99,17	69657	37,89	950	385	9,310E-7
B8538-1	200	42,43	85427	38,45	964	206	4,956E-7
B8538-2	250	55,81	85427	38,45	964	265	6,519E-7
B8538-3	281	98,36	85427	38,45	964	388	1,149E-6
B8538-4	292	98,82	85427	38,45	964	390	1,154E-6
B8538-5	301	99,06	85427	38,45	964	401	1,157E-6
B8538-6	321	99,10	85427	38,45	964	420	1,160E-6

Tabela 4.4 - Pontos experimentais da incineração catalítica da acetona diluída em ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

Código do Ponto	TE (°C)	X (%)	s (h ⁻¹)	BE (kcal/Nm ³)	C (ppmv)	Tmédia (°C)	rexp (mol voc / s g cat)
C3038-1	200	56,41	29308	38,10	2193	214	5,145E-7
C3038-2	231	60,28	29308	38,10	2193	252	5,498E-7
C3038-3	251	69,54	29308	38,10	2193	280	6,343E-7
C3038-4	271	89,88	29308	38,10	2193	405	8,200E-7
C3038-5	280	95,16	29308	38,10	2193	430	8,680E-7
C3038-6	290	95,19	29308	39,17	2193	445	8,926E-7
C3038-7	301	95,63	29308	38,10	2193	459	8,722E-7
C3038-8	310	95,80	29308	38,10	2193	467	8,740E-7
C7038-1	200	51,43	69345	37,43	2155	207	1,090E-6
C7038-2	250	60,52	69345	38,71	2228	266	1,327E-6
C7038-3	279	84,28	69345	37,43	2155	320	1,787E-6
C7038-4	290	94,59	69345	38,16	2197	361	2,044E-6
C7038-5	301	95,05	69657	38,53	2218	386	2,084E-6
C7038-6	320	96,10	69657	37,93	2183	393	2,074E-6
C8538-1	203	45,46	85610	38,00	2188	211	1,208E-6
C8538-2	252	53,96	85610	38,00	2188	265	1,434E-6
C8538-3	281	68,48	85610	38,00	2188	306	1,820E-6
C8538-4	301	91,42	85610	38,00	2188	381	2,430E-6
C8538-5	311	93,61	85610	38,10	2193	404	2,490E-6
C8538-6	320	96,70	85427	38,10	2193	411	2,571E-6
C8538-7	330	96,77	85427	38,10	2193	424	2,573E-6
C8538-8	340	96,52	85427	38,10	2193	429	2,570E-6

Tabela 4.5 - Pontos experimentais da incineração catalítica da acetona diluída em ar na base energética $\approx 19 \text{ kcal / Nm}^3$.

Código do Ponto	TE (°C)	X (%)	s (h ⁻¹)	BE (kcal/Nm ³)	C (ppmv)	Tmédia (°C)	rexp (mol voc / s g cat)
C7019-1	200	72,59	69030	18,41	1060	209	7,540E-7
C7019-2	250	76,71	69030	19,05	1097	262	8,240E-7
C7019-3	280	82,26	69030	18,41	1060	298	8,540E-7
C7019-4	301	87,22	69030	19,69	1134	331	9,684E-7
C7019-5	321	92,41	69030	19,69	1134	376	1,026E-6
C7019-6	331	93,99	69030	19,33	1113	393	1,024E-6
C7019-7	340	94,03	69030	19,69	1134	407	1,044E-6
C7019-8	361	94,09	69030	19,69	1134	431	1,045E-6
C7019-9	370	93,86	69030	19,33	1113	440	1,023E-6
C8519-1	206	68,63	85610	18,68	1075	213	8,960E-7
C8519-2	255	71,55	85610	18,68	1075	266	9,350E-7
C8519-3	300	80,13	85610	18,68	1075	327	1,047E-6
C8519-4	320	84,86	85610	18,68	1075	362	1,110E-6
C8519-5	340	90,24	85610	18,70	1076	386	1,180E-6
C8519-6	360	90,74	85610	18,68	1075	413	1,185E-6
C8519-7	380	90,78	85427	18,74	1063	434	1,187E-6

Tabela 4.6 - Pontos experimentais da incineração catalítica do acetato de etila diluído em ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

Código do Ponto	TE (°C)	X (%)	s (h ⁻¹)	BE (kcal/Nm ³)	C (ppmv)	Tmédia (°C)	rexp (mol voc /s g cat)
D3038-1	200	49,26	29308	38,19	1698	212	3,480E-7
D3038-2	230	50,89	29308	38,26	1700	246	3,600E-7
D3038-3	250	54,95	29308	38,73	1722	266	3,934E-7
D3038-4	270	62,53	29308	38,26	1700	291	4,422E-7
D3038-5	280	67,47	29308	38,26	1700	306	4,772E-7
D3038-6	290	74,04	29308	39,12	1739	337	5,354E-7
D3038-7	300	88,32	29308	38,26	1700	377	6,250E-7
D3038-8	320	98,64	29308	37,95	1687	415	6,920E-7
D3038-9	330	98,86	29308	38,39	1706	425	7,016E-7
D7038-1	200	44,57	69030	38,71	1721	206	7,512E-7
D7038-2	230	46,01	69030	37,91	1685	243	7,594E-7
D7038-3	250	48,32	69030	37,18	1653	264	7,821E-7
D7038-4	300	74,64	69030	38,64	1718	343	1,256E-6
D7038-5	320	95,08	69030	38,56	1713	394	1,600E-6
D7038-6	340	98,49	69030	38,56	1713	435	1,654E-6
D7038-7	360	98,96	69030	38,80	1725	463	1,671E-6
D8538-1	204	42,56	85427	37,99	1689	209	8,711E-7
D8538-2	251	44,95	85610	38,47	1710	262	9,340E-7
D8538-3	282	54,30	85427	38,53	1713	292	1,127E-6
D8538-4	301	65,23	85427	38,53	1713	315	1,354E-6
D8538-5	320	79,34	85610	38,47	1710	361	1,648E-6
D8538-6	340	96,10	85427	38,53	1713	409	1,995E-6
D8538-7	360	98,51	85427	38,53	1713	444	2,045E-6
D8538-8	380	98,89	85427	38,53	1713	472	2,053E-6

Tabela 4.7 - Pontos experimentais da incineração catalítica do acetato de etila diluído em ar na base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$.

Código do Ponto	TE (°C)	X (%)	s (h ⁻¹)	BE (kcal/Nm ³)	C (ppmv)	Tmédia (°C)	rexp (mol voc / s g cat)
D7019-1	200	57,87	69030	18,86	838	207	4,752E-7
D7019-2	249	59,34	69030	18,86	838	261	4,873E-7
D7019-3	300	69,78	69030	18,86	838	317	5,730E-7
D7019-4	320	84,81	69030	18,86	838	354	6,964E-7
D7019-5	330	92,23	69030	18,86	838	376	7,573E-7
D7019-6	340	96,18	69030	18,86	838	394	7,900E-7
D7019-7	350	97,80	69030	18,86	838	411	8,031E-7
D7019-8	360	98,58	69030	18,86	838	425	8,100E-7
D7019-9	370	98,92	69030	18,86	838	436	8,123E-7
D8519-1	207	53,96	85427	19,10	849	213	5,553E-7
D8519-2	250	57,58	85610	19,10	849	257	5,940E-7
D8519-3	282	60,81	85610	19,10	849	292	6,270E-7
D8519-4	301	67,12	85610	19,10	849	313	6,922E-7
D8519-5	320	76,99	85610	19,10	849	342	7,940E-7
D8519-6	341	93,87	85427	19,10	849	383	9,660E-7
D8519-7	362	98,13	85610	19,10	849	420	1,012E-6
D8519-8	383	98,93	85427	19,10	849	442	1,018E-6
D8519-9	403	98,99	85427	19,10	849	468	1,019E-6

Tabela 4.8 - Pontos experimentais da incineração catalítica do n-hexano diluído em ar na base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$.

Código do Ponto	TE (°C)	X (%)	s (h ⁻¹)	BE (kcal/Nm ³)	C (ppmv)	Tmédia (°C)	rexp (mol voc / s g cat)
E7019-1	200	56,59	69030	19,30	435	209	2,408E-7
E7019-2	230	58,24	69030	18,95	427	241	2,434E-7
E7019-3	250	60,12	69030	19,53	440	262	2,590E-7
E7019-4	280	63,85	69030	19,25	433	295	2,710E-7
E7019-5	300	67,92	69030	19,25	433	320	2,883E-7
E7019-6	322	78,51	69030	19,25	433	350	3,333E-7
E7019-7	340	89,18	69030	19,53	440	388	3,840E-7
E7019-8	361	97,54	69030	19,34	435	426	4,160E-7
E7019-9	372	97,86	69030	19,34	435	440	4,173E-7
E7019-10	381	98,52	69030	19,34	435	448	4,201E-7
E8519-1	205	54,20	85427	18,79	423	212	2,780E-7
E8519-2	254	56,87	85427	18,79	423	265	2,916E-7
E8519-3	303	63,12	85427	18,79	423	318	3,236E-7
E8519-4	321	69,88	85427	18,79	423	348	3,583E-7
E8519-5	343	84,15	85610	18,79	423	389	4,234E-7
E8519-6	365	95,42	85610	18,79	423	416	4,900E-7
E8519-7	381	97,30	85427	18,79	423	430	4,989E-7

Tabela 4.9 - Pontos experimentais da incineração catalítica do n-hexano diluído em ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

Código do Ponto	TE (°C)	X (%)	s (h ⁻¹)	BE (kcal/Nm ³)	C (ppmv)	Tmédia (°C)	rexp (mol voc /s g cat)
E3038-1	200	53,31	29308	37,99	855	216	1,896E-7
E3038-2	230	54,59	29917	37,82	851	251	1,973E-7
E3038-3	280	63,18	29917	37,82	851	275	2,284E-7
E3038-4	300	82,54	29917	37,82	851	399	2,983E-7
E3038-5	322	98,10	29917	37,82	851	438	3,546E-7
E3038-6	342	99,09	29917	37,82	851	459	3,581E-7
E7038-1	200	48,45	69345	37,81	851	212	4,058E-7
E7038-2	230	50,92	69345	37,81	851	242	4,265E-7
E7038-3	250	54,24	69345	37,64	847	264	4,522E-7
E7038-4	300	72,34	69030	38,66	870	336	6,167E-7
E7038-5	310	85,34	69030	38,66	870	356	7,275E-7
E7038-6	320	93,51	69345	39,83	897	390	8,253E-7
E7038-7	350	97,65	69345	38,48	866	438	8,323E-7
E7038-8	361	97,89	69030	38,66	870	443	8,344E-7
E8538-1	200	43,64	85427	37,98	855	210	4,523E-7
E8538-2	250	48,95	85427	38,55	868	261	5,150E-7
E8538-3	300	60,80	85243	37,63	847	326	6,230E-7
E8538-4	320	84,85	85427	37,98	855	377	8,794E-7
E8538-5	343	96,91	85610	37,48	844	411	9,933E-7
E8538-6	361	98,57	85610	37,48	844	446	1,010E-6
E8538-7	382	99,10	85610	37,90	853	464	1,027E-6

Tabela 4.10 - Pontos experimentais da incineração catalítica da mistura de acetona, acetato de etila e n-hexano, diluída em ar, na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

Código do Ponto	TE (°C)	X Mistura (%)	X Acetona (%)	X Etilacetato (%)	X Hexano (%)	s (h ⁻¹)	BE (kcal/Nm ³)	C Mistura (ppmv)	Tmédia (°C)	rexp (mol voc / s g cat)
F3038-1	200	48,30	43,50	51,82	47,71	29890	37,68	1582	217	3,230E-7
F3038-2	250	50,60	51,94	54,85	50,60	29890	37,68	1582	239	3,384E-7
F3038-3	271	55,73	53,98	56,28	52,96	29890	37,68	1582	271	3,727E-7
F3038-4	280	62,59	64,41	64,41	57,50	29890	37,68	1582	314	4,186E-7
F3038-5	300	83,10	83,33	89,86	71,10	29890	37,68	1582	405	5,558E-7
F3038-6	320	97,90	97,93	99,10	95,83	29890	37,68	1582	442	6,547E-7
F3038-7	340	98,65	98,13	99,40	96,23	29890	37,68	1582	451	6,571E-7
F7038-1	200	40,00	38,34	47,20	44,25	70000	37,98	1591	210	6,327E-7
F7038-2	230	41,36	45,11	49,14	46,16	70000	37,98	1591	242	6,543E-7
F7038-3	250	43,14	48,42	51,23	47,89	70000	37,98	1591	263	6,824E-7
F7038-4	280	49,15	53,04	54,31	50,45	70000	37,98	1591	296	7,775E-7
F7038-5	300	59,10	65,34	71,68	62,03	70000	37,98	1591	327	9,349E-7
F7038-6	320	86,25	89,34	88,79	77,03	70000	37,98	1591	393	1,364E-6
F7038-7	342	97,08	97,45	98,79	93,45	70000	37,98	1591	434	1,536E-6
F7038-8	360	98,24	98,96	99,10	97,14	70000	37,98	1591	479	1,554E-6
F8538-1	204	35,21	32,95	43,21	41,38	84880	38,00	1595	210	6,770E-7
F8538-2	251	37,38	40,35	45,72	43,25	84880	38,00	1595	282	7,187E-7
F8538-3	282	41,22	48,10	49,18	46,19	84880	38,00	1595	296	7,926E-7
F8538-4	304	50,10	55,81	61,26	53,76	84880	38,00	1595	320	9,633E-7
F8538-5	322	69,66	70,58	81,54	65,62	84880	38,00	1595	351	1,339E-7
F8538-6	344	94,63	96,21	95,26	87,69	84880	38,00	1595	419	1,820E-6
F8538-7	362	98,05	97,48	97,88	95,76	84880	38,00	1595	455	1,885E-6
F8538-8	381	99,06	99,30	99,32	98,21	84880	38,00	1595	483	1,905E-6

Tabela 4.11 - Pontos experimentais da incineração catalítica da mistura de acetona, acetato de etila e n-hexano, diluída em ar, na base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$.

Código do Ponto	TE (°C)	X Mistura (%)	X Acetona (%)	X Etilacetato (%)	X Hexano (%)	s (h ⁻¹)	BE (kcal/Nm ³)	C Mistura (ppmv)	Tmédia (°C)	rexp (mol voc /s g cat)
F7019-1	200	58,93	56,31	63,17	57,10	70000	18,69	783	209	4,590E-7
F7019-2	250	61,67	58,70	67,33	58,56	70000	18,69	783	263	4,803E-7
F7019-3	300	73,36	73,89	80,78	63,51	70000	18,69	783	322	5,714E-7
F7019-4	320	83,50	82,20	93,10	68,23	70000	18,69	783	357	6,504E-7
F7019-5	340	95,70	96,80	98,60	88,78	70000	18,69	783	398	7,454E-7
F7019-6	360	98,45	98,44	99,8	95,52	70000	18,69	783	433	7,668E-7
F8519-1	203	56,80	50,30	60,20	52,36	84880	19,08	801	210	5,486E-7
F8519-2	253	59,69	55,37	65,14	53,75	84880	19,08	801	263	5,765E-7
F8519-3	282	62,35	59,53	70,56	55,24	84880	19,08	801	293	6,022E-7
F8519-4	301	66,43	64,23	77,52	58,35	84880	19,08	801	317	6,416E-7
F8519-5	322	78,63	74,26	88,78	62,51	84880	19,08	801	345	7,594E-7
F8519-6	343	91,84	93,56	97,34	76,25	84880	19,08	801	382	8,870E-7
F8519-7	362	95,36	97,08	98,00	87,82	84880	19,08	801	417	9,210E-7
F8519-8	382	98,03	98,13	98,75	97,85	84880	19,08	801	437	9,468E-7

4.4 - Análise Qualitativa dos Pontos Experimentais.

Nesta seção são apresentados os resultados da análise qualitativa dos pontos experimentais realizada com o objetivo de determinar o efeito das variáveis operacionais sobre a conversão dos compostos voláteis orgânicos, estudados de forma individual e na mistura.

As variáveis operacionais estudadas são a temperatura de entrada do gás, a vazão do gás e a concentração do composto volátil orgânico no ar, para uma massa fixa de catalisador no reator.

A ordem de facilidade de conversão dos compostos voláteis orgânicos estudados é estabelecida em relação à taxa de reação para uma mesma temperatura de entrada do gás e analisada através da difusividade mássica molecular dos compostos estudados.

4.4.1 - O Efeito da Temperatura de Entrada do Gás na Conversão dos VOCs.

A influência da temperatura de entrada do gás na conversão dos compostos voláteis orgânicos, estudados de forma individual e na mistura é apresentada nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente.

A Figura 4.8 mostra o efeito da temperatura de entrada do gás na conversão de aproximadamente 950 ppmv de tolueno, 2189 ppmv de acetona e 1704 ppmv de acetato de etila o que corresponde à base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$ e velocidade espacial $\approx 30000 \text{ h}^{-1}$.

A Figura 4.9 mostra o efeito da temperatura de entrada do gás na conversão de 1591 ppmv da mistura constituída de 708 ppmv de acetona, 618 ppmv de acetato de etila e 265 ppmv de n-hexano, a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram que o comportamento da conversão em relação a temperatura de entrada do gás é semelhante para os compostos voláteis orgânicos individuais e na mistura.

A forma sigmoide das curvas ajustadas pelo método spline sugere duas regiões distintas de operação do catalisador, de acordo com a Figura 2.2 do Capítulo 2.

A primeira região a baixas temperaturas de entrada do gás e baixas conversões, região cinética de operação do catalisador, e a segunda região a altas temperaturas de entrada do gás e altas conversões, região de operação limitada pela transferência de massa do VOC para a superfície do catalisador

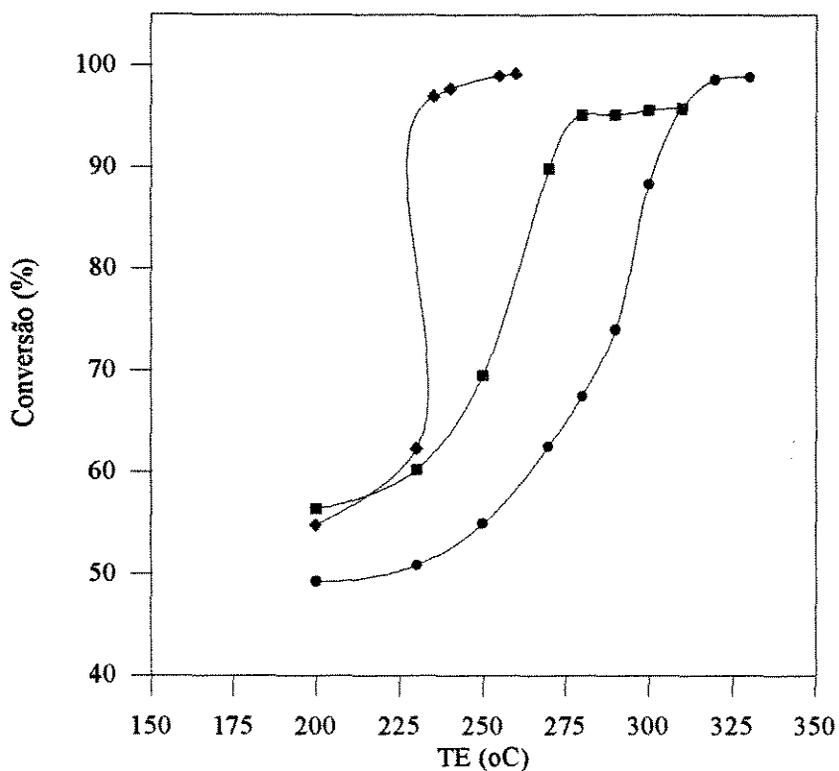


Figura 4.8 - Efeito da temperatura de entrada do gás na conversão dos VOCs, a $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, para o (♦) tolueno, a (■) acetona e o (●) acetato de etila, diluídos em ar.

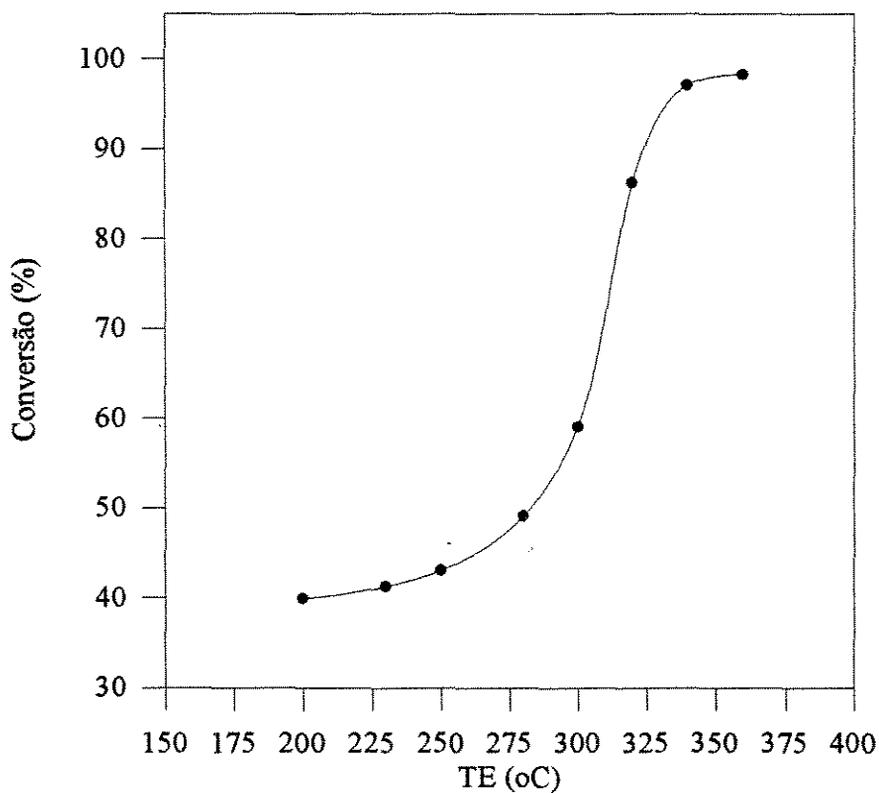


Figura 4.9 - Efeito da temperatura de entrada do gás na conversão da mistura de acetona, acetato de etila e n-hexano diluídos em ar, a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

A análise da inclinação das curvas cinéticas mostra que na região de baixa temperatura de entrada a inclinação é pequena, a partir de um valor da temperatura de entrada observa-se um abrupto aumento das inclinações para pequenos acréscimos de temperatura de entrada do gás.

Na região de operação do catalisador limitada pela transferência de massa dos reagentes para a superfície do catalisador, as conversões não se modificam significativamente com o acréscimo da temperatura de entrada do gás.

4.4.2 - O Efeito da Vazão do Gás na Conversão dos VOCs.

O efeito da vazão do gás sobre a conversão do tolueno, do acetato de etila individual e para o acetato de etila em mistura é mostrado nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12, respectivamente.

Apresentam-se as curvas na base energética de $\approx 38 \text{ kcal/ Nm}^3$ para velocidade espacial de ≈ 30000 , 70000 e 85000 h^{-1} , o que corresponde a uma vazão de gás reagente de $0,23$, $0,53$ e $0,64 \text{ Nm}^3/\text{min}$ e concentração de aproximadamente 950 ppmv para o tolueno, 1700 ppmv para o acetato de etila individual e 618 ppmv para o acetato de etila na mistura.

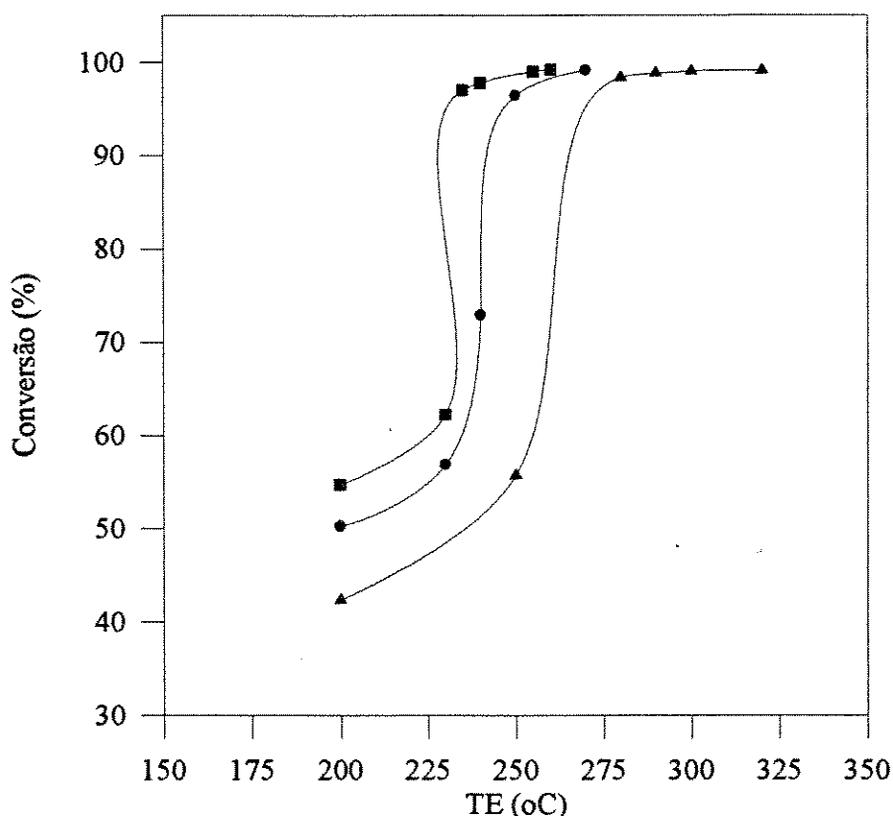


Figura 4.10 - Efeito da vazão do gás na conversão do tolueno diluído em ar, na base energética $\approx 38 \text{ kcal/ Nm}^3$ a (■) s $\approx 30000 \text{ h}^{-1}$, (●) s $\approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e (▲) s $\approx 85000 \text{ h}^{-1}$.

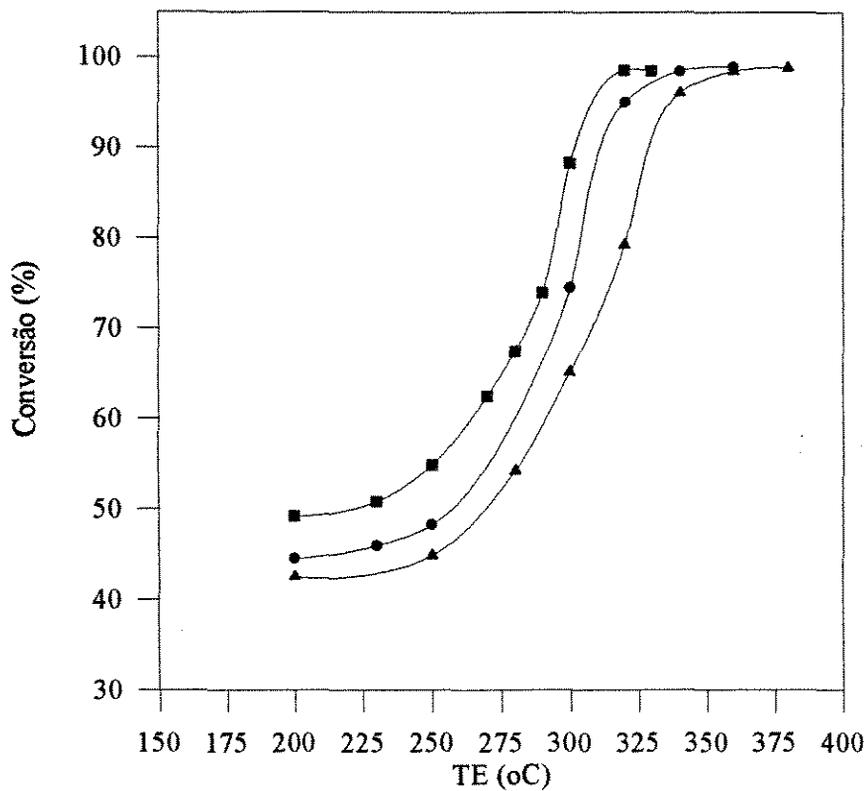


Figura 4.11- Efeito da vazão do gás na conversão do acetato de etila diluído em ar, na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, a (■) $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$, (●) $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e (▲) $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$.

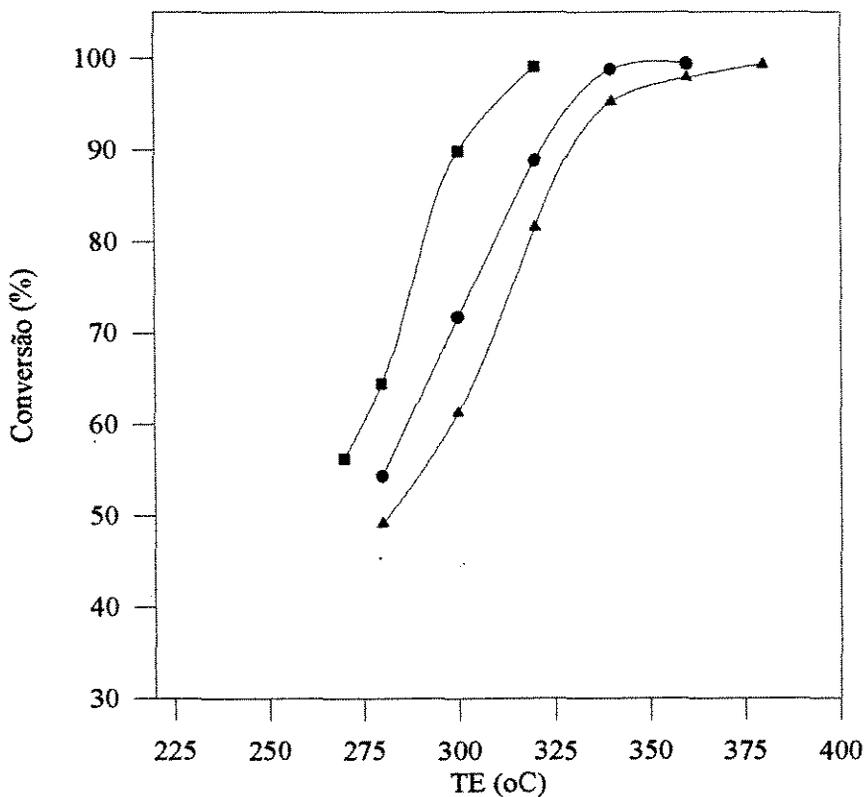


Figura 4.12- Efeito da vazão do gás na conversão do acetato de etila na mistura, na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$, a (■) $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$, (●) $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e (▲) $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$.

As Figuras 4.10 a 4.12 mostram que o efeito da vazão do gás sobre a conversão dos compostos voláteis orgânicos é semelhante para todos os sistemas.

O comportamento da conversão em relação a variação de vazão mostra que na região cinética de operação do catalisador o aumento da vazão de gás contribui para o decréscimo da conversão e, na região limitada pela transferência de massa a variação da vazão não altera de forma significativa a conversão.

Para todos os compostos estudados de forma individual e na mistura, observa-se comportamento semelhante, isto é, o efeito da vazão é mais pronunciado na região de baixas temperaturas de entrada do gás sem no entanto modificar a conversão máxima obtida nas temperaturas altas.

4.4.3 - O Efeito da Concentração na Conversão dos VOCs.

O efeito da concentração sobre a conversão dos compostos voláteis orgânicos é mostrado nas Figuras 4.13 e 4.14 para a velocidade espacial $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética ≈ 38 e 19 kcal/Nm^3 , o que corresponde às concentrações aproximadas de 852 ppmv e 1595 ppmv na base maior e 423 ppmv e 801 ppmv na base menor para o sistema ar-hexano e ar-mistura, respectivamente.

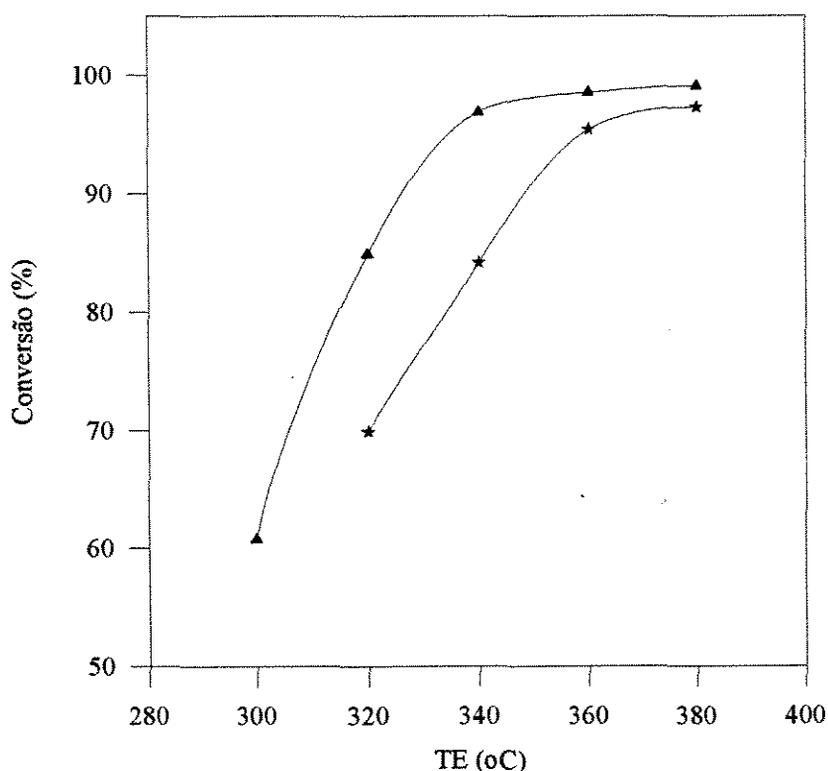


Figura 4.13 - Efeito da concentração do hexano em ar, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ na base energética (▲) $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$ (852 ppmv) e base energética (*) $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$ (423 ppmv).

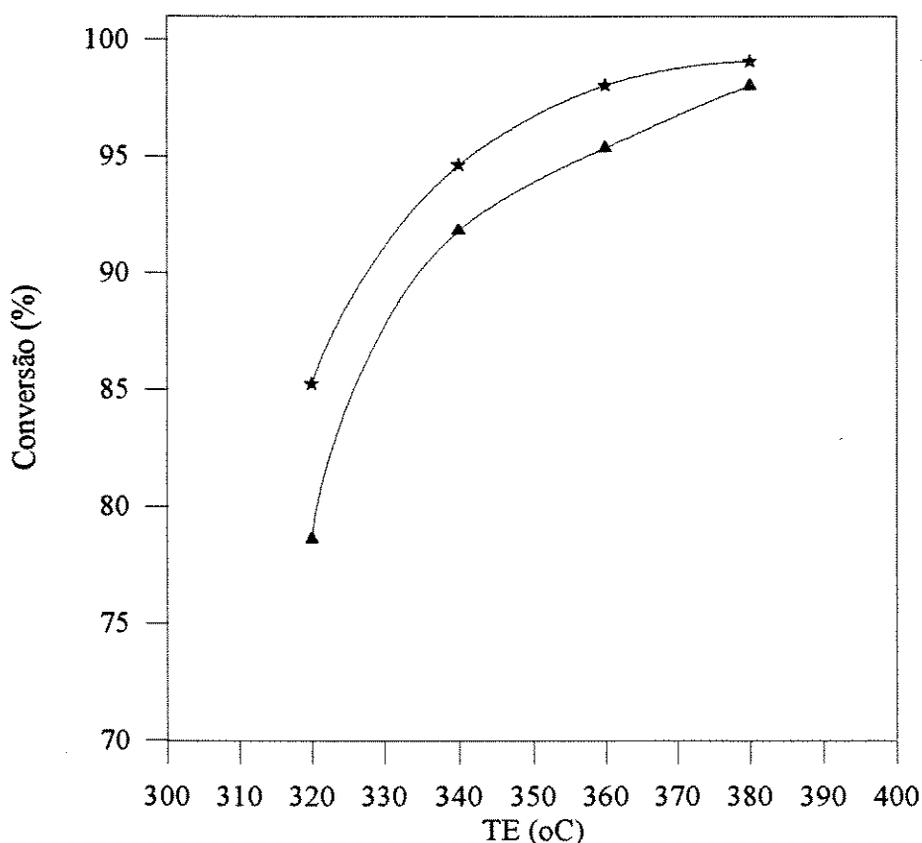


Figura 4.14 - Efeito da concentração da mistura em ar, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ na base energética (★) $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$ (1595 ppmv) e base energética (▲) $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$ (801 ppmv).

O comportamento da conversão em relação a variação da concentração do composto volátil orgânico no ar é semelhante para todos os sistemas estudados. O aumento de concentração do composto volátil orgânico no ar implica no aumento da conversão. Nas regiões de altas temperaturas de entrada do gás, o efeito da concentração sobre a conversão é menor do que nas regiões de baixas temperaturas de entrada do gás.

O efeito mais importante devido ao aumento da concentração é o acréscimo da temperatura do gás no leito de catalisador, conforme mostra a Tabela 4.11.

Tabela 4.12 - Temperatura máxima observada no leito de catalisador durante a incineração da mistura de VOCs, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética ≈ 19 e 38 kcal/Nm^3 .

TE (°C)	BE $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$		BE $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$	
	X (%)	T _{máxima} (°C)	X (%)	T _{máxima} (°C)
320	78,63	354	85,43	370
340	91,84	398	94,63	445
360	95,36	435	98,05	476
380	98,03	444	99,06	501

A variação da concentração do composto volátil orgânico no ar, na mesma temperatura de entrada do gás, influencia os perfis da temperatura do gás na direção axial e radial no leito de catalisador.

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram respectivamente, os valores experimentais da temperatura do gás na direção axial e radial do leito de catalisador, correspondentes aos pontos de código E8519-4 e E8538-5 do sistema n-hexano-ar.

Os pontos experimentais E8519-4 e E8538-5, mostrados respectivamente nas Tabela 4.9 e 4.10, foram determinados na temperatura de entrada de 320°C, velocidade espacial $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética de 18,79 e 37,98 kcal/Nm³, o que corresponde a concentração do VOC de 423 e 855 ppmv, respectivamente.

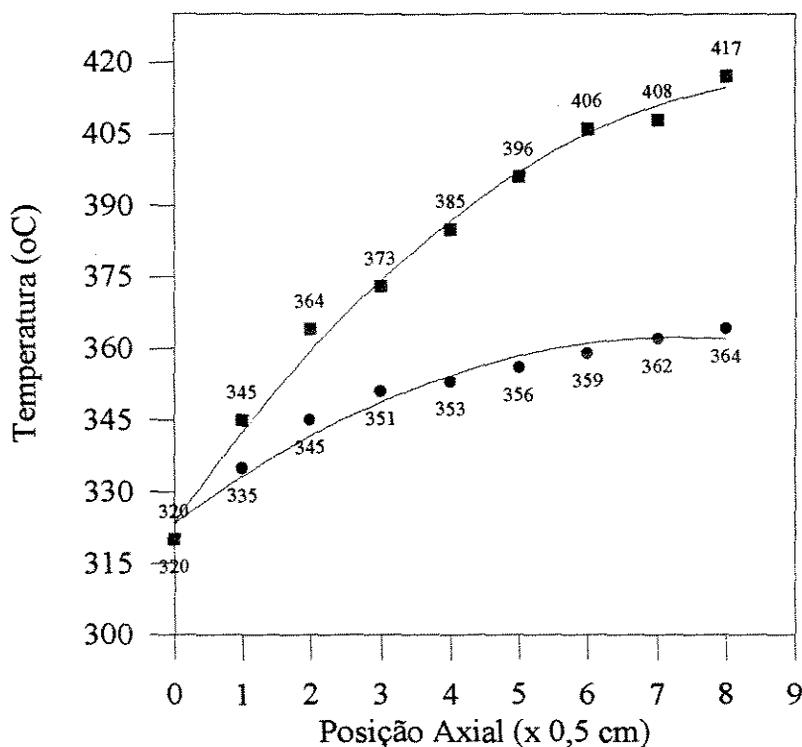


Figura 4.15 - Influência da concentração do n-hexano no perfil de temperatura axial do gás, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$, na base energética (■) 37,8 kcal/Nm³ (855 ppmv) e (●) 18,79 kcal/Nm³ (423 ppmv), para os pontos E8538-5 e E8519-4, respectivamente.

Os perfis de temperatura radial do gás, apresentados na Figura 4.16, foram determinados a dois centímetros do início do leito de catalisador o que corresponde a metade da altura do leito de catalisador. Os pontos experimentais foram ajustados com uma função polinomial do segundo grau.

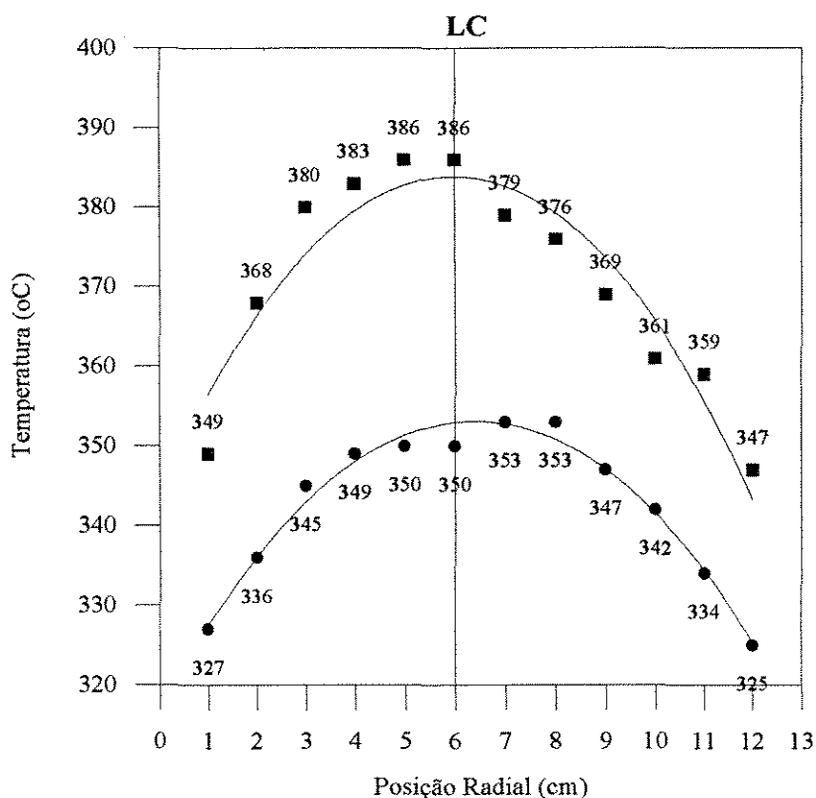


Figura 4.16 - Influência da concentração do n-hexano no perfil de temperatura radial do gás, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ na base energética (■) $37,8 \text{ kcal/Nm}^3$ (855 ppmv) e (●) $18,79 \text{ kcal/Nm}^3$ (423 ppmv), para os pontos E8538-5 e E8519-4, respectivamente

Através das Figuras 4.15 e 4.16, observa-se na mesma temperatura de entrada do gás, a duplicação do valor da concentração, ocasiona um acréscimo de 53°C e 36°C da temperatura do gás na direção axial e radial do leito de catalisador, respectivamente.

4.4.4 - O Estabelecimento da Ordem de Facilidade de Conversão dos VOCs.

A análise das curvas de conversão dos compostos voláteis orgânicos estudados de forma individual, indica que os compostos apresentam uma ordem de facilidade de conversão em relação à taxa de reação média experimental, na faixa de temperatura e velocidade espacial estudadas.

A Tabela 4.13 mostra o valor da taxa de reação média experimental dos compostos estudados, nas bases energéticas aproximadas de 19 e 38 kcal/Nm^3 para diversas temperaturas de entrada do gás e velocidades espaciais.

Tabela 4.13 - Taxa de reação média experimental dos VOCs estudados para diversas condições operacionais.

	Taxa de reação experimental dos VOCs (mol voc / s g catalisador)			
Condições Operacionais / Composto	BE \approx 38 kcal/Nm ³			
	s = 30000 h ⁻¹ TE = 280 °C	s = 70000 h ⁻¹ TE = 300 °C	s = 85000 h ⁻¹ TE = 300 °C	s = 85000 h ⁻¹ TE = 320 °C
Etanol	1,201E-6	2,800E-6	3,391E-6	---
Acetona	8,680E-6	2,084E-6	2,430E-6	2,571E-6
Acetato de Etila	4,772E-7	1,256E-6	1,354E-6	1,648E-6
Tolueno	---	---	1,157E-6	1,160E-6
n-Hexano	2,284E-7	6,167E-7	6,230E-7	8,794E-7
Condições Operacionais / Composto	BE \approx 19 kcal/Nm ³			
	s = 70000 h ⁻¹ TE = 300 °C	s = 70000 h ⁻¹ TE = 360 °C	s = 85000 h ⁻¹ TE = 360 °C	s = 85000 h ⁻¹ TE = 380 °C
Etanol	---	---	---	---
Acetona	9,684E-7	1,045E-6	1,185E-6	1,187E-6
Acetato de Etila	5,730E-7	8,100E-7	1,012E-6	1,018E-6
Tolueno	---	---	---	---
n-Hexano	2,8830E-7	4,160E-7	4,900E-7	4,989E-7

A análise da Tabela 4.13 mostra que a taxa da reação experimental apresenta o seguinte comportamento em relação as variáveis operacionais:

- mantendo-se a base energética e a velocidade espacial constantes, o aumento da temperatura de entrada do gás provoca o aumento da taxa da reação,
- mantendo-se a base energética e a temperatura de entrada do gás constantes, o aumento da vazão provoca o aumento da taxa de reação,
- mantendo-se a temperatura de entrada do gás e a velocidade espacial constantes, o aumento da concentração de VOC aumenta a taxa da reação,

- mantendo-se a base energética, a velocidade espacial e a temperatura de entrada do gás constantes, observa-se que para todas as condições operacionais, o etanol apresenta o maior e o n-hexano o menor valor da taxa de reação experimental.

A partir da última observação, podemos estabelecer uma ordem de facilidade de conversão em relação à taxa de reação experimental para os compostos voláteis orgânicos estudados, conforme escrita abaixo,

Etanol > Acetona > Acetato de Etila > Tolueno > n- Hexano.

Esta ordem de facilidade de conversão dos compostos voláteis orgânicos é analisada através da difusividade mássica molecular dos compostos.

Na região de operação de transferência de massa, a taxa global da reação é a taxa de transferência de massa do composto volátil orgânico.

A taxa de transferência de massa é uma função do gradiente de concentração do VOC, estabelecido entre o seio da fase gasosa e a superfície do catalisador e do coeficiente convectivo de transferência de massa.

O coeficiente convectivo de transferência de massa é uma função dos números adimensionais de Reynolds e Schmidt. Para a vazão mássica de gás constante, o coeficiente convectivo de transferência de massa é somente uma função do número de Schmidt. A dependência do número de Schmidt em relação a temperatura está expressa na dependência da difusividade mássica molecular com a mesma.

A Figura 4.17 mostra que os valores da difusividade mássica molecular dos compostos voláteis orgânicos no ar, em função da temperatura calculados pela correlação de Chapman-Enskog, apresentada na seção 2.13 do Capítulo 2.

O coeficiente de difusão mássica molecular dos compostos voláteis orgânicos é calculado pela correlação da Chapman-Enskog apresentada no capítulo 2.

A análise da Figura 4.17 mostra existem dois conjuntos de substâncias com valores praticamente idênticos de difusividade mássica em função da temperatura. Na região de altas temperaturas, o valor da difusividade mássica molecular dos compostos estudados é ordenada de maneira decrescente, conforme escrito abaixo,

Etanol > Acetona > Acetato de Etila \approx Tolueno > n-Hexano.

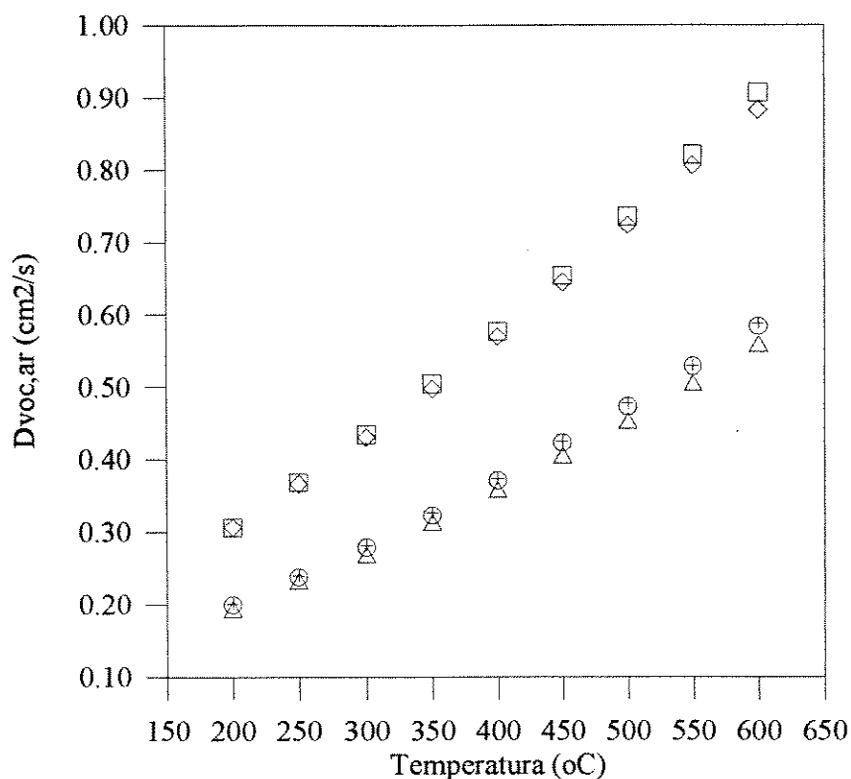


Figura 4.17 - Coeficiente de difusão mássica molecular do VOC em ar em função da temperatura, para o (Δ) n-hexano, (\circ) acetato de etila, (+) tolueno, (\square) etanol e (\diamond) acetona.

A comparação da ordem de facilidade da conversão dos VOCs e da ordem do valor da difusividade mássica molecular dos compostos voláteis orgânicos, em relação a taxa de reação experimental dos VOCs, mostra que elas são concordantes.

4.5 - Análise Quantitativa dos Pontos Experimentais.

A análise quantitativa dos pontos experimentais da incineração catalítica dos compostos voláteis orgânicos, tem o objetivo de comparar a conversão e o perfil de temperatura axial do gás experimentais com os calculados pela solução do modelo adiabático unidimensional do reator.

O tratamento e a análise quantitativa dos pontos experimentais da incineração catalítica dos compostos voláteis orgânicos é realizada através das seguintes etapas:

- Desenvolvimento do modelo adiabático unidimensional do reator de leito fixo com o catalisador operando no regime de transferência da massa.

- Estabelecimento da sistemática de seleção e tratamento dos dados experimentais determinados com o catalisador operando no regime de transferência de massa.
- Solução do modelo adiabático unidimensional para as condições operacionais correspondentes aos pontos experimentais selecionados na etapa anterior.
- Comparação da conversão dos VOCs e da temperatura axial do gás experimentais e calculados pelo modelo adiabático.

A eficiência da recuperação de calor é apresentada analisando-se os dados experimentais da temperatura do gás, no trocador de calor para diversas condições operacionais.

4.5.1 - O Modelo do Reator de Incineração Catalítica dos VOCs.

O modelo matemático do reator é obtido com os balanços de massa e energia do sistema e, a taxa global da reação é adotada como sendo a taxa de transferência de massa dos compostos estudados, calculada através da correlação de Satterfield apresentada na seção 2.13 do capítulo 2.

O modelo adiabático unidimensional desenvolvido é aplicado para o tratamento quantitativo dos pontos experimentais determinados com o catalisador operando no regime de transferência de massa.

A solução do modelo adiabático pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem, fornece a conversão do composto volátil orgânico, a temperatura axial do gás, a taxa de reação e o coeficiente convectivo de transferência de massa ao longo do comprimento do leito de catalisador.

O Modelo Adiabático Unidimensional

O balanço de massa do composto volátil orgânico no reator de leito fixo de catalisador é escrito como,

$$\frac{dX_{\text{voc}}}{d(W / F_{\text{voc}}^0)} = \frac{r_{\text{voc}}}{v_{\text{voc}}}, \quad (4.5.1-1)$$

onde X_{VOC} é a conversão do VOC, W é a massa de catalisador, F_{VOC}^0 é a vazão molar do VOC na entrada, r_{VOC} é a taxa de reação do VOC, ν_{VOC} é o coeficiente estequiométrico da reação do VOC e, tem valor igual a menos um.

O balanço de energia para o gás no reator de leito fixo de catalisador é escrito como,

$$u_g \cdot \rho_g \cdot c_{p_g} \cdot \frac{dT_g}{dz} = \frac{r_{\text{VOC}}}{\nu_{\text{VOC}}} \cdot \rho_B \cdot (-\Delta H_{\text{VOC}}), \quad (4.5.1-2)$$

onde u_g é a velocidade do gás, ρ_g é a densidade molar do gás, T_g é a temperatura axial do gás, z é o comprimento do leito do catalisador, ρ_B é densidade do leito de catalisador e ΔH_{VOC} é a variação de entalpia da reação do VOC.

O gás é considerado como sendo o ar, devido a baixa concentração do composto volátil orgânico na mistura gasosa reagente e, os valores da capacidade calorífica do gás e da variação de entalpia da reação são considerados constantes na faixa de temperatura estudada.

A vazão molar total do gás (F_T) pode ser escrita como,

$$F_T = u_g \cdot \rho_g \cdot A, \quad (4.5.1-3)$$

onde A é a área da seção transversal do reator.

O elemento diferencial de massa de catalisador é escrito como,

$$dW = \rho_B \cdot A \cdot dz. \quad (4.5.1-4)$$

A conversão do composto volátil orgânico ao longo do reator pode ser obtida pela substituição da equação 4.5.1-4 na equação 4.5.1-1, obtendo-se a equação 4.5.1-5 mostrada abaixo,

$$dX_{\text{VOC}} = \frac{-r_{\text{VOC}} \cdot \rho_B \cdot A}{F_{\text{VOC}}^0} \cdot dz. \quad (4.5.1-5)$$

A taxa de reação r_{VOC} , para o catalisador operando no regime de transferência de massa, é adotada como sendo a taxa de transferência de massa do composto volátil orgânico do seio da fase gasosa para a superfície do catalisador escrita como,

$$r_{\text{VOC}} \approx k_c \cdot s_g \cdot (C_{\text{VOC},g} - C_{\text{VOC},s}), \quad (4.5.1-6)$$

onde k_c é o coeficiente convectivo de transferência de massa, s_g é a área superficial do catalisador por unidade de massa, $C_{\text{VOC},g}$ e $C_{\text{VOC},s}$ é a concentração do composto volátil orgânico no seio da fase gasosa e na superfície do catalisador, respectivamente.

Admitindo que a reação química é rápida na superfície do catalisador, podemos assumir que $C_{\text{VOC},g} \gg C_{\text{VOC},s}$ e, considerando a pressão praticamente constante no leito e a expansão de volume pequena, devido a grande diluição, a equação 4.5.1-6 em função da conversão do VOC é escrita como,

$$r_{\text{VOC}} \approx k_c \cdot s_g \cdot C_{\text{VOC},g}^0 \cdot (1 - X_{\text{VOC}}) \cdot T_E / T_g, \quad (4.5.1-7)$$

onde $C_{\text{VOC},g}^0$ é a concentração inicial do VOC na entrada do reator.

O coeficiente convectivo de transferência de massa k_c é calculado pela correlação de Satterfield, apresentada na seção 2.13 do Capítulo 2, conforme mostrado abaixo,

$$\varepsilon \cdot j_d = 0,94 \cdot \text{Re}^{-0,72}, \quad (4.5.1-8)$$

onde ε é a porosidade do leito de catalisador, j_d é o fator de Colburn para a transferência de massa e Re é o número de Reynolds baseado no diâmetro da partícula.

O fator de Colburn j_d escrito em função do coeficiente convectivo de transferência de massa (k_c), da velocidade do gás (u) e do número de Schimidt (Sc) tem a forma,

$$j_d = \frac{k_c}{u} \cdot \text{Sc}^{2/3}. \quad (4.5.1-9)$$

O número de Reynolds é definido como,

$$\text{Re} = \frac{G \cdot d_p}{\mu}, \quad (4.5.1-10)$$

onde G é a velocidade mássica do gás, d_p é o diâmetro da partícula do catalisador e μ é a viscosidade do gás escrito como função da temperatura.

O número de Schimidt é definido como,

$$Sc = \frac{\nu}{D_{VOC, AR}}, \quad (4.5.1-11)$$

onde Sc é o número de Schimidt, ν é a viscosidade cinemática do gás e $D_{VOC, AR}$ é a difusividade mássica molecular do composto volátil orgânico no ar, escrito como função da temperatura.

A substituição das equações 4.5.1-9 a 4.5.1-11 na equação 4.5.1-8 e agrupamento dos termos, fornece a expressão para o cálculo do coeficiente convectivo de transferência de massa escrito como,

$$kc = \frac{u}{\varepsilon} \cdot 0,94 \cdot \left(\frac{G \cdot dp}{\mu} \right)^{-0,72} \cdot \left(\frac{\nu}{D_{VOC, AR}} \right)^{-2/3} \quad (4.5.1-12)$$

A difusividade mássica do VOC no ar é calculada pela correlação de Chapman-Enskog. A substituição da equação 4.5.1-7 na equação 4.5.1-5 e agrupamento dos termos fornece,

$$\frac{dX_{VOC}}{dz} = \frac{kc \cdot sg \cdot C_{VOC,g}^0 \cdot (1 - X_{VOC}) \cdot TE / T_g \cdot \rho_B \cdot A}{F_{VOC}^0} \quad (4.5.1-13)$$

A temperatura axial do gás ao longo do comprimento do leito de catalisador, na presença da reação química, pode ser calculada pela substituição das equações 4.5.1-1 na equação 4.5.1-2 conforme mostrado abaixo,

$$u_g \cdot \rho_g \cdot cp_g \cdot \frac{dT_g}{dz} = \frac{dX_{VOC}}{d(W / F_{VOC}^0)} \cdot \rho_B \cdot \Delta H_{VOC} \quad (4.5.1-14)$$

A substituição das equações 4.5.1-3 e 4.5.1-4 na equação 4.5.1-14 fornece,

$$dT_g = \frac{F_{VOC}^0}{F_T \cdot cp_g} \cdot (-\Delta H_{VOC}) \cdot dX_{VOC} \quad (4.5.1-15)$$

A integração da equação 4.5.1-15 com as condições de contorno,

para $T_g = TE$, $X_{VOC} = 0$ e,

para $T_g = T_g$, $X_{VOC} = X_{VOC}$,

resulta na equação 4.5.1-16, que permite calcular a temperatura axial do gás ao longo do comprimento do leito de catalisador z para uma dada conversão do composto volátil orgânico X_{VOC} ,

$$T_g = T_E + \frac{F_{\text{VOC}}^o}{F_T \cdot c_{p_g}} \cdot (-\Delta H_{\text{VOC}}) \cdot X_{\text{VOC}} \quad (4.5.1-16)$$

A solução do modelo adiabático unidimensional é obtida através da integração numérica da equação 4.5.1-13, com as condições de contorno para $z = 0$, $X_{\text{VOC}} = 0$ e, para $z = z$, $X_{\text{VOC}} = X_{\text{VOC}}$, utilizando o método de Runge-Kutta e, as equações 4.5.1-12 e 4.5.1-16, para o cálculo do coeficiente convectivo de transferência de massa e a temperatura axial do gás, respectivamente.

O programa encontra-se am anexo no apêndice B e fornece os valores do perfil de conversão do VOC, a temperatura axial do gás, a taxa de reação e o coeficiente convectivo de transferência de massa ao longo do comprimento do leito de catalisador.

4.5.2 - A Sistemática de Seleção e Tratamento dos Pontos Experimentais.

A sistemática de seleção e tratamento dos dados experimentais da incineração catalítica dos compostos voláteis orgânicos tem o objetivo de comparar a conversão e o perfil de temperatura axial do gás experimentais e calculados pelo modelo adiabático.

A sistemática é desenvolvida através das seguintes etapas:

- Identificação e seleção dos pontos experimentais, determinados com o catalisador operando em regime de transferência de massa.
- Solução do modelo adiabático unidimensional para as condições experimentais correspondentes aos pontos selecionados.
- Comparação da conversão e do perfil axial de temperatura do gás experimental e calculado.

A sistemática de seleção e tratamento dos pontos experimentais é exemplificada, utilizando-se o sistema ar-acetato de etila, determinado a velocidade espacial $\approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$ e, apresentado na Tabela 4.6.

Etapa de Identificação e Seleção dos Pontos Experimentais.

A identificação dos pontos experimentais, obtidos com o catalisador operando no regime de transferência de massa, é realizada pela análise do gráfico do logaritmo da taxa experimental (r_{exp}) contra o inverso da temperatura média ($T_{média}$) do gás no reator.

A Figura 4.18 apresenta o gráfico do logaritmo da taxa da reação experimental contra o inverso da temperatura média do gás no do leito de catalisador, correspondente aos pontos D8538-2 a D8538-8 do sistema acetato de etila-ar.

A análise do gráfico mostra que os pontos experimentais do sistema estudado, foram determinados em duas regiões distintas de operação do catalisador e, que os pontos de código D8538-6 a D8538-8, mostrados na parte superior esquerda do gráfico, foram determinados com o catalisador operando no regime de transferência de massa.

A partir desta análise, os pontos experimentais de código D8538-6 a D8538-8 são os pontos selecionados e simulados pelo modelo adiabático unidimensional.

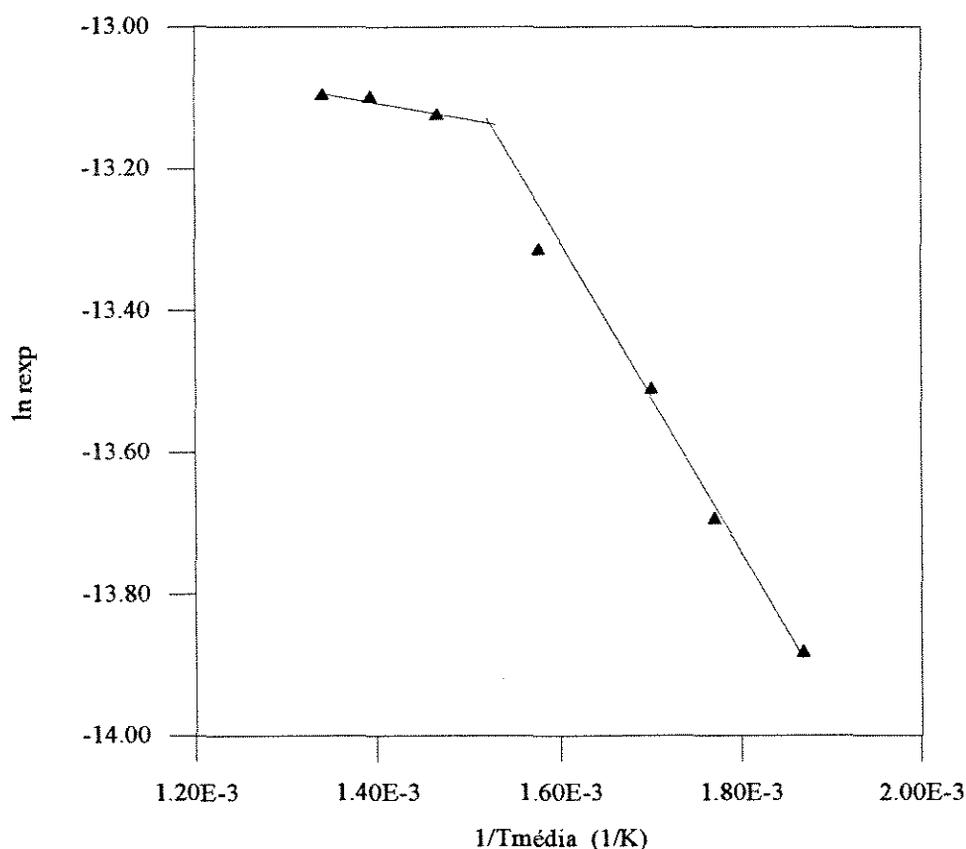


Figura 4.18 - Comportamento das taxas de reação experimentais do acetato de etila em função da temperatura média do leito de catalisador, caracterizando duas regiões distintas de operação do catalisador.

Etapa de Solução do Modelo Adiabático Unidimensional

Após a identificação e seleção dos pontos experimentais, o modelo adiabático é resolvido para as condições operacionais correspondentes aos pontos selecionados, obtendo-se a conversão e o perfil axial de temperatura do gás.

Os resultados da solução do modelo adiabático unidimensional para as condições experimentais correspondentes ao ponto D8538-6 são mostrados na Tabela 4.14.

Os resultados mostrados na Tabela 4.14, em função do comprimento Z do reator, são a concentração do acetato de etila (C), a conversão do acetato de etila (X), a temperatura axial do gás (Taxial), o coeficiente convectivo de transferência de massa (kc) e a taxa da reação (taxa_{cal}).

A Figura 4.19 mostra o perfil da concentração do acetato de etila, da taxa de reação e do coeficiente convectivo de transferência de massa ao longo do reator, obtidos a partir dos valores mostrados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Resultados da solução do modelo adiabático unidimensional para as condições experimentais, temperatura de entrada do gás = 340°C, $s = 85427 \text{ h}^{-1}$ e concentração de 1713 ppmv, correspondentes ao ponto D8538-6 do sistema acetato de etila-ar.

Z (cm)	C (mol/cm ³)	X (%)	Taxial (°C)	kc (cm/s)	taxa _{cal} (mol voc / s g. cat)
0	7,646E-8	0	340	11,20	1,194E-5
0,5	5,438E-8	28,88	369	12,71	9,200E-6
1,0	3,831E-8	49,89	396	13,54	6,627E-6
1,5	2,685E-8	64,88	415	14,12	4,709E-6
2,0	1,874E-8	75,49	429	14,54	3,317E-6
2,5	1,304E-8	82,94	438	14,83	2,325E-6
3,0	9,061E-9	88,15	445	15,03	1,621E-6
3,5	6,285E-9	91,78	449	15,17	1,129E-6
4,0	4,358E-9	94,30	452	15,27	7,844E-7

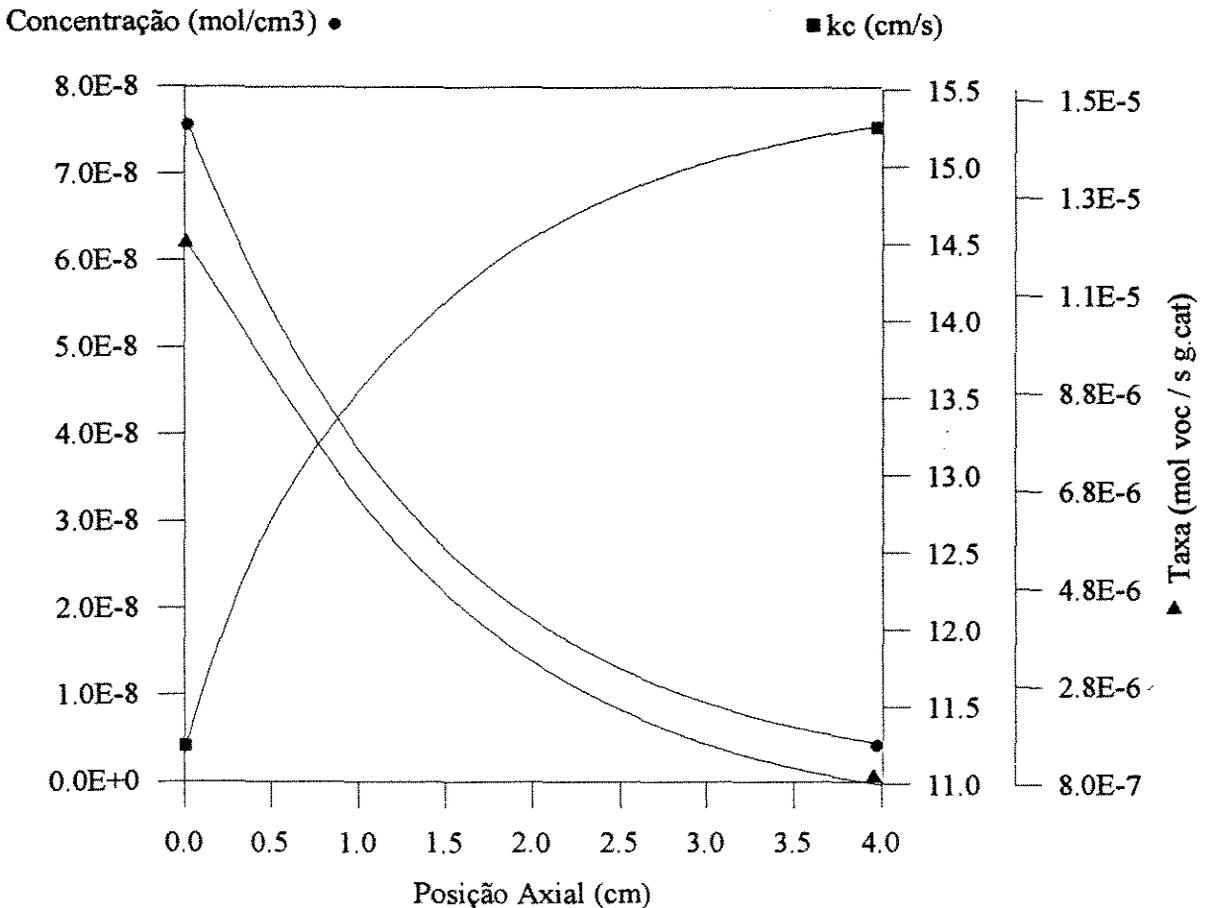


Figura 4.19 - Perfil da concentração do acetato de etila, do coeficiente convectivo de transferência de massa e da taxa de reação ao longo do reator obtidos pela solução do modelo adiabático unidimensional para o ponto D8538-6.

Etapa de Comparação dos Resultados.

A comparação dos valores experimentais e calculados pelo modelo adiabático é realizada pelo cálculo do desvio relativo e desvio absoluto, da conversão dos VOC's e da temperatura axial do gás, respectivamente.

A Figura 4.20 mostra o perfil calculado pelo modelo adiabático e os pontos experimentais da temperatura axial do gás, ao longo do comprimento do reator, correspondentes aos pontos de código D8538-6 a D8538-8, do sistema acetato de etila-ar.

A Tabela 4.15 mostra os valores da temperatura axial do gás experimental, os valores calculados pelo modelo adiabático e os desvios absolutos da temperatura calculada em relação a temperatura axial do gás experimental, correspondentes ao pontos D8538-6 a D8538-8, do sistema acetato de etila-ar.

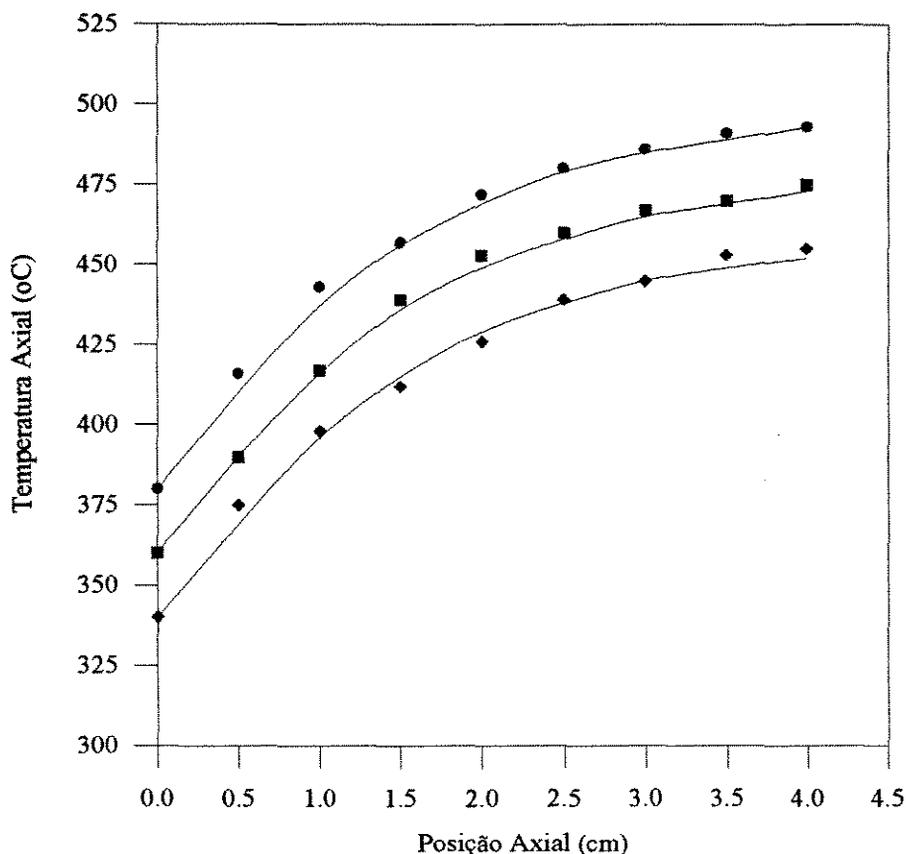


Figura 4.20 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos (♦) D8538-6, (■) D8538-7 e (●) D8538-8, da incineração catalítica do etilacetato, conduzida a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

Tabela 4.15 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração do etilacetato a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

Posição Axial (x 0,5 cm)	Ponto D8538-6			Ponto D8538-7			Ponto D8538-8		
	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C) *	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)
0	340	340	0	360	360	0	380	380	0
0,5	375	369	+ 6	390	389	+ 1	416	410	+ 6
1,0	398	396	+ 2	417	416	+ 1	443	437	+ 6
1,5	412	415	- 3	439	436	+ 3	457	456	+ 1
2,0	426	429	- 3	453	449	+ 4	472	469	+ 3
2,5	439	438	+ 1	460	458	+ 2	480	479	+ 1
3,0	445	445	0	467	465	+ 2	486	485	+ 1
3,5	453	449	+ 4	470	469	+ 1	491	489	+ 2
4,0	455	452	+ 3	475	473	+ 2	493	493	0

* desvio absoluto = Texp - Tcal

Aplicando a sistemática de seleção e tratamento no sistema acetato de etila-ar determinado a $s \approx 30000$ e 70000 h^{-1} na base energética $\approx 38,00 \text{ kcal/Nm}^3$, obtém-se os resultados mostrados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 - Valores da conversão experimental, calculada e desvio relativo da conversão experimental em relação a calculada, para o acetato de etila, na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$ a $s \approx 30000$, 70000 e 85000 h^{-1} .

$s \text{ (h}^{-1}\text{)}$	TE (°C)	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio relativo (%) *
30000	320	98,64	99,79	- 1,17
	330	98,86	99,80	- 0,95
70000	320	95,08	96,31	- 1,29
	340	98,49	96,49	+ 2,03
	360	98,96	96,65	+ 2,33
85000	340	96,10	94,30	+ 1,87
	360	98,51	94,52	+ 4,05
	380	98,89	94,72	+ 4,22

* desvio relativo = $(X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}) / X_{\text{exp}} \times 100$.

Como pode ser observado através da Figura 4.20 e das Tabelas 4.15 e 4.16, o modelo adiabático unidimensional representa de forma satisfatório os pontos experimentais da incineração catalítica do acetato de etila diluído em ar a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

4.5.3 - Os Resultados do Modelo Adiabático Unidimensional.

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos com o emprego da sistemática de seleção e tratamento dos pontos experimentais da incineração catalítica dos compostos voláteis orgânicos estudados.

Os pontos experimentais selecionados pela sistemática, as conversões experimentais, as conversões calculadas e os desvios relativos entre os valores experimentais e calculados da conversão dos compostos voláteis orgânicos são apresentados nas Tabelas 4.17 a 4.24.

Tabela 4.17 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema etanol-ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

$s = 30000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
A3038-2	93,83	99,95	- 6,52
A3038-3	97,56	99,96	- 2,46
A3038-4	98,61	99,97	- 1,38
$s = 70000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
A7038-2	91,04	98,24	- 7,91
A7038-3	95,15	98,38	- 3,40
A7038-4	96,59	98,54	- 2,02
A7038-5	98,15	98,64	- 0,50
A7038- 6	98,43	98,73	- 0,31
$s = 85000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
A8538-4	93,84	97,33	- 3,72
A8538-5	95,56	97,48	- 2,01
A8538-6	96,24	97,55	- 1,36
A8538-7	96,54	97,64	- 1,14

Tabela 4.18 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema tolueno-ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

$s = 30000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
B3038-3	97,02	99,68	- 2,74
B3038-4	97,79	99,69	- 1,94
B3038-5	99,02	99,72	- 0,71
B3038-6	99,23	99,73	- 0,50
$s = 70000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
B7038-4	96,44	95,52	+ 0,95
B7038-5	99,17	95,71	+ 3,49
$s = 85000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
B8538-3	98,36	93,56	+ 4,88
B8538-4	98,82	93,73	+ 5,15
B8538-5	99,06	93,86	+ 5,25
B8538-6	99,10	94,13	+ 5,02

Tabela 4.19 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema acetona-ar na base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$.

$s = 70000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
C7019-6	93,99	95,59	- 1,70
C7019-7	94,03	95,70	- 1,78
C7019-8	94,09	95,91	- 1,93
C7019-9	93,86	95,99	- 2,27
$s = 85000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
C8519-5	90,24	93,19	- 3,27
C8519-6	90,74	93,47	- 3,01
C8519-7	90,78	93,75	- 3,27

Tabela 4.20 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema acetona-ar na base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

$s = 30000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
C3038-5	95,16	99,69	- 4,76
C3038-6	95,19	99,71	- 4,75
C3038-7	95,63	99,72	- 4,28
C3038-8	95,80	99,73	- 4,10
$s = 70000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
C7038-4	94,59	95,50	- 0,96
C7038-5	95,05	95,58	- 0,56
C7038-6	96,10	95,77	+ 0,34
$s = 85000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
C8538-4	91,42	93,13	- 1,87
C8538-5	93,61	93,29	+ 0,34
C8538-6	96,70	93,44	+ 3,37
C8538-7	96,77	93,57	+ 3,31
C8538-8	96,52	93,70	+ 2,92

Tabela 4.21 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema acetato de etila-ar na base energética $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$

$s = 70000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
D7019-6	96,18	96,12	+ 0,06
D7019-7	97,80	96,22	+ 1,62
D7019-8	98,58	96,32	+ 2,29
D7019-9	98,92	96,41	+ 2,54
$s = 85000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
D8519-6	93,87	93,84	+ 0,03
D8519-7	98,13	94,09	+ 4,12
D8519-8	98,93	94,37	+ 4,61
D8519-9	98,99	94,58	+ 4,46

Tabela 4.22 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema acetato de etila-ar na base energética $\approx 38,0 \text{ kcal/Nm}^3$.

$s = 30000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
D3038-8	98,64	99,79	- 1,17
D3038-9	98,86	99,80	- 0,95
$s = 70000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
D7038-5	95,08	96,31	- 1,29
D7038-6	98,49	96,49	+ 2,03
D7038-7	98,96	96,65	+ 2,33
$s = 85000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
D8538-6	96,10	94,30	+ 1,87
D8538-7	98,51	94,52	+ 4,05
D8538-8	98,89	94,72	+ 4,22

Tabela 4.23 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema n-hexano na base energética $\approx 19,0 \text{ kcal/Nm}^3$.

$s = 70000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
E7019-8	97,54	95,91	+ 1,67
E7019-9	97,86	96,02	+ 1,88
E7019-10	98,52	96,10	+ 2,46
$s = 85000 \text{ h}^{-1}$			
Código	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
E8519-5	84,15	93,25	- 10,81
E8519-6	95,42	93,55	+ 1,96
E8519-7	97,30	93,78	+ 3,62

Tabela 4.24 - Pontos selecionados, conversão experimental, conversão calculada e desvio relativo, do sistema n-hexano-ar na base energética $\approx 38,0$ kcal/Nm³.

$s = 30000 \text{ h}^{-1}$				
Código	TE (°C)	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
E3038-5	322	98,10	99,72	- 1,65
E3038-6	342	99,09	99,74	- 0,66
$s = 70000 \text{ h}^{-1}$				
Código	TE (°C)	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
E7038-7	350	97,65	96,12	+ 1,57
E7038-8	361	97,89	96,25	+ 1,68
$s = 85000 \text{ h}^{-1}$				
Código	TE (°C)	Xexp (%)	Xcal (%)	desvio (%)
E8538-5	343	96,91	93,72	+ 3,29
E8538-6	361	98,57	93,93	+ 4,71
E8538-7	382	99,10	94,16	+ 4,98

Os desvios relativos entre a conversão experimental e a calculada, mostrados nas Tabelas 4.17 a 4.24, indicam que o modelo adiabático unidimensional ajusta de forma adequada os pontos experimentais de conversão, determinados com o catalisador operando no regime de transferência de massa.

As Figuras 4.21 a 4.28 e as Tabelas 4.25 a 4.32 mostram os valores da temperatura axial do gás experimental e calculada pelo modelo adiabático e os desvios absolutos entre os valores experimentais e calculados da temperatura axial do gás, dos compostos voláteis orgânicos estudados nas condições experimentais preestabelecidas.

A influência da variação da vazão do gás no perfil axial de temperatura é estudada pela análise da temperatura axial do gás experimental, do sistema n-hexano-ar, determinado na temperatura de entrada do gás de 343°C, base energética $\approx 38,00$ kcal/Nm³ a $s \approx 30000$ e 85000 h^{-1} , mostrado nas Tabelas 4.30 e 4.31, respectivamente.

A influência da variação da concentração do VOC no perfil axial de temperatura do gás é estudada pela análise do valor da temperatura axial do gás experimental, do sistema n-hexano-ar, determinado na temperatura de entrada do gás de 343°C, a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e bases energéticas $\approx 19,00$ e $38,00$ kcal/Nm³, mostrado nas Tabelas 4.32 e 4.31, respectivamente.

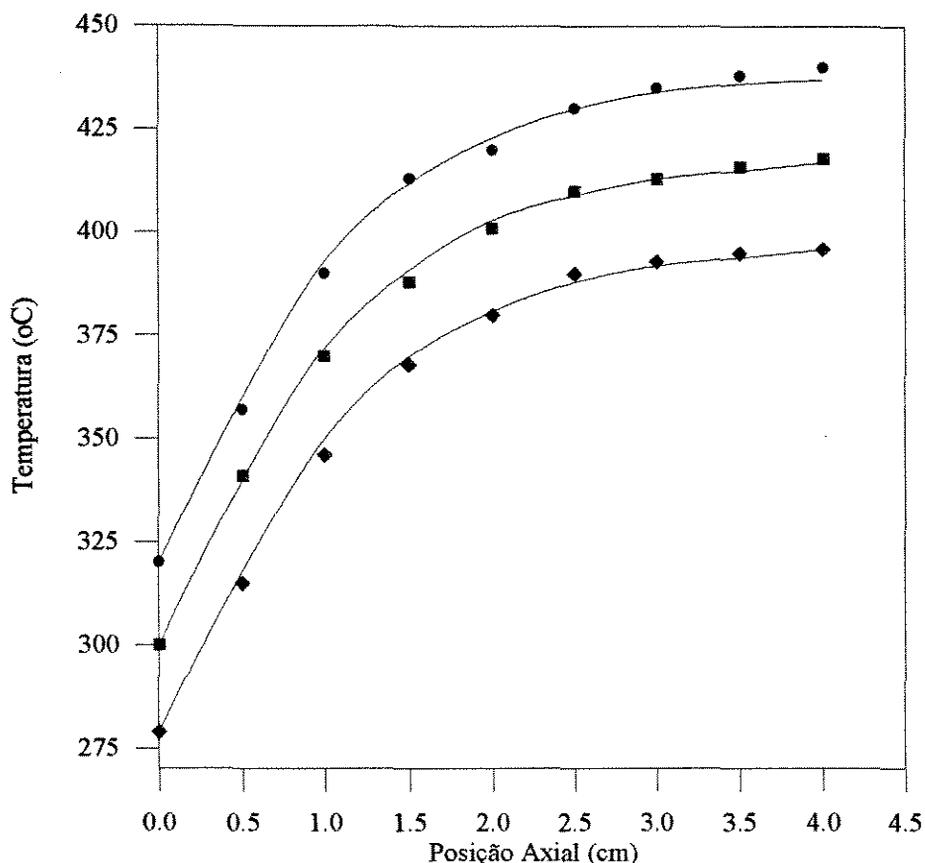


Figura 4.21 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos (♦) A7038-4, (■) A7038-5, (●) A7038-6, da incineração catalítica do etanol, conduzida na $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

Tabela 4.25 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração do etanol a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$.

Posição Axial (cm)	Ponto A7038-4			Ponto A7038-5			Ponto A7038-6		
	Temp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Temp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Temp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)
0	279	279	0	300	300	0	320	320	0
0,5	315	318	- 3	341	340	+ 1	357	360	- 3
1,0	346	350	- 4	370	372	- 2	390	393	- 3
1,5	368	370	- 2	388	391	- 3	413	412	+ 1
2,0	380	381	- 1	401	403	- 2	420	423	- 3
2,5	391	388	+ 3	410	409	+ 1	428	430	- 2
3,0	393	392	+ 1	413	413	0	435	434	+ 1
3,5	395	394	+ 1	416	415	+ 1	438	436	+ 2
4,0	396	396	0	418	417	+ 1	440	437	+ 3

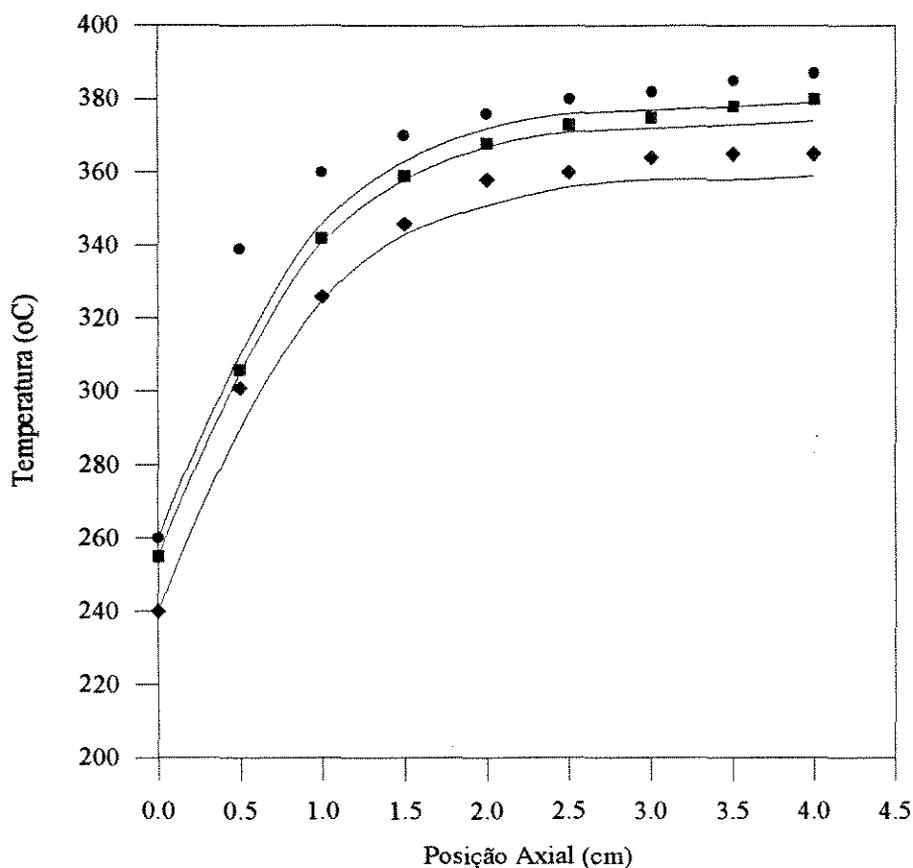


Figura 4.22 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos (♦) B3038-4, (■) B3038-5, (●) B3038-6, da incineração catalítica do tolueno, conduzida a $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal /Nm}^3$.

Tabela 4.26 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração do tolueno a $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal /Nm}^3$.

Posição Axial (cm)	Ponto B3038-4			Ponto B3038-5			Ponto B3038-6		
	Temp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Temp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Temp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)
0	240	240	0	255	255	0	260	260	0
0,5	301	290	+ 11	306	305	+ 1	339	310	+ 29
1,0	326	325	+ 1	352	341	+ 11	360	346	+ 14
1,5	346	343	+ 3	359	358	+ 1	372	363	+ 9
2,0	358	352	+ 6	368	367	+ 1	376	372	+ 4
2,5	360	356	+ 4	373	371	+ 2	380	376	+ 4
3,0	364	358	+ 6	375	372	+ 3	382	378	+ 4
3,5	365	359	+ 6	380	373	+ 7	385	379	+ 4
4,0	365	360	+ 5	383	374	+ 9	387	380	+ 7

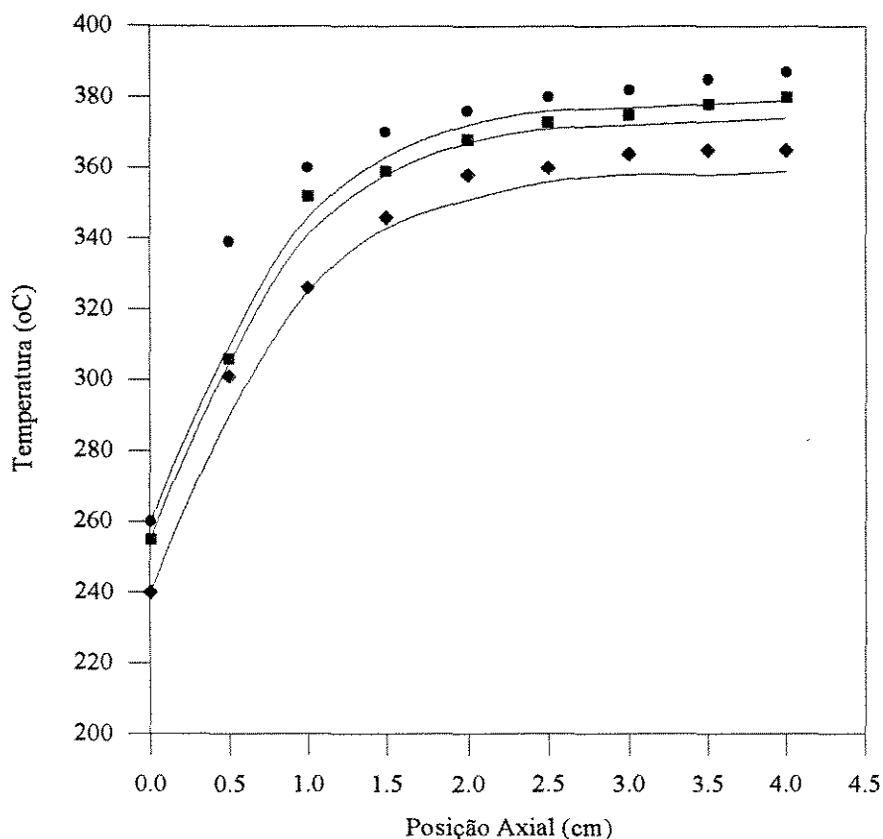


Figura 4.23 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos Pontos (♦) C7038-4, (■) C7038-5, (●) C7038-6, da incineração catalítica da acetona, conduzida na $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal /Nm}^3$.

Tabela 4.27 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração da acetona a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e Base Energética $\approx 38 \text{ kcal /Nm}^3$.

Posição Axial (cm)	Ponto C7038-4			Ponto C7038-5			Ponto C7038-6		
	Temp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Temp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Temp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)
0	290	290	0	301	301	0	320	320	0
0,5	323	320	+ 3	349	343	+ 6	380	351	+ 29
1,0	341	348	- 7	360	360	0	388	379	+ 11
1,5	350	368	- 18	375	380	- 5	400	398	+ 2
2,0	364	381	- 17	388	393	- 5	414	411	+ 3
2,5	375	390	- 15	400	402	- 2	423	420	+ 3
3,0	384	397	- 13	407	408	- 1	428	426	+ 2
3,5	392	400	- 8	413	413	0	432	430	+ 2
4,0	397	403	- 6	415	416	- 1	433	433	0

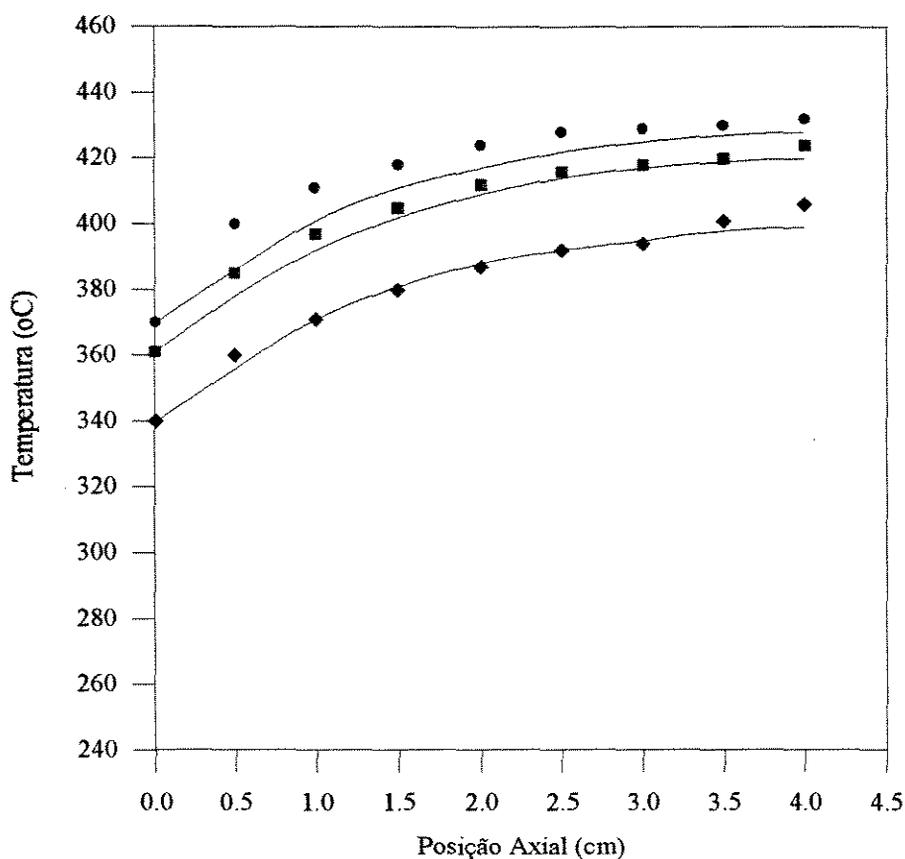


Figura 4.24 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos (♦) C7019-7, (■) C7019-8, (●) C7019-9, da incineração catalítica da acetona, conduzida a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 19 \text{ kcal /Nm}^3$.

Tabela 4.28 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração da acetona a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 19 \text{ kcal /Nm}^3$.

Posição Axial (cm)	Ponto C7019-7			Ponto C7019-8			Ponto C7019-9		
	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)
0	340	340	0	361	361	0	370	370	0
0,5	360	356	+ 4	385	378	+ 7	400	386	+ 14
1,0	371	371	0	397	392	+ 5	411	401	+ 10
1,5	380	381	- 1	405	402	+ 3	418	411	+ 7
2,0	387	388	- 1	412	409	+ 3	424	417	+ 7
2,5	392	392	0	416	414	+ 2	428	422	+ 6
3,0	394	395	- 1	418	417	+ 1	429	425	+ 4
3,5	401	398	+ 3	421	419	+ 2	430	427	+ 3
4,0	406	399	+ 7	424	420	+ 4	432	428	+ 4

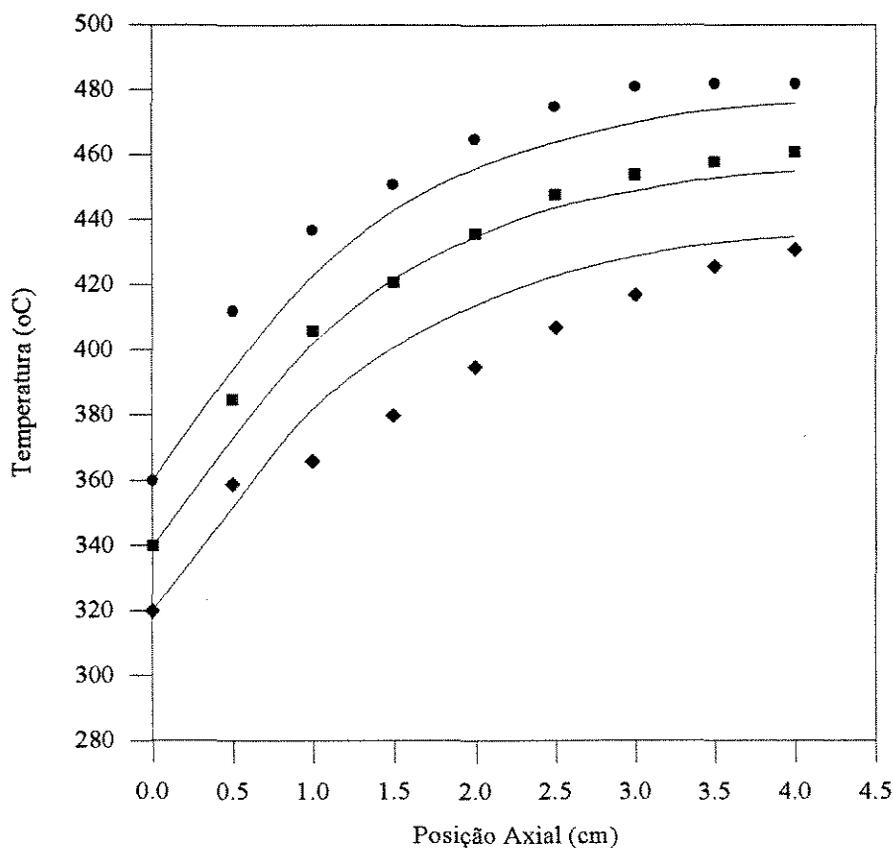


Figura 4.25 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos (♦)D7038-5, (■)D7038-6, (●)D7038-7, da incineração catalítica do acetato de etila, conduzida a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal /Nm}^3$.

Tabela 4.29 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, da incineração do etilacetato a $s \approx 70000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal /Nm}^3$.

Posição Axial (cm)	Ponto D7038-5			Ponto D7038-6			Ponto D7038-7		
	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)
0	320	320	0	340	340	0	360	360	0
0,5	359	352	+ 7	385	378	+ 7	412	394	+ 18
1,0	366	381	- 15	406	402	+ 4	437	423	+ 14
1,5	380	401	- 21	421	422	- 1	451	443	+ 8
2,0	395	414	- 19	436	435	+ 1	465	456	+ 9
2,5	407	423	- 16	448	444	+ 4	475	465	+ 10
3,0	417	428	- 11	454	449	+ 5	481	470	+ 11
3,5	426	432	- 6	458	453	+ 5	482	474	+ 8
4,0	431	435	- 4	461	455	+ 6	482	476	+ 6

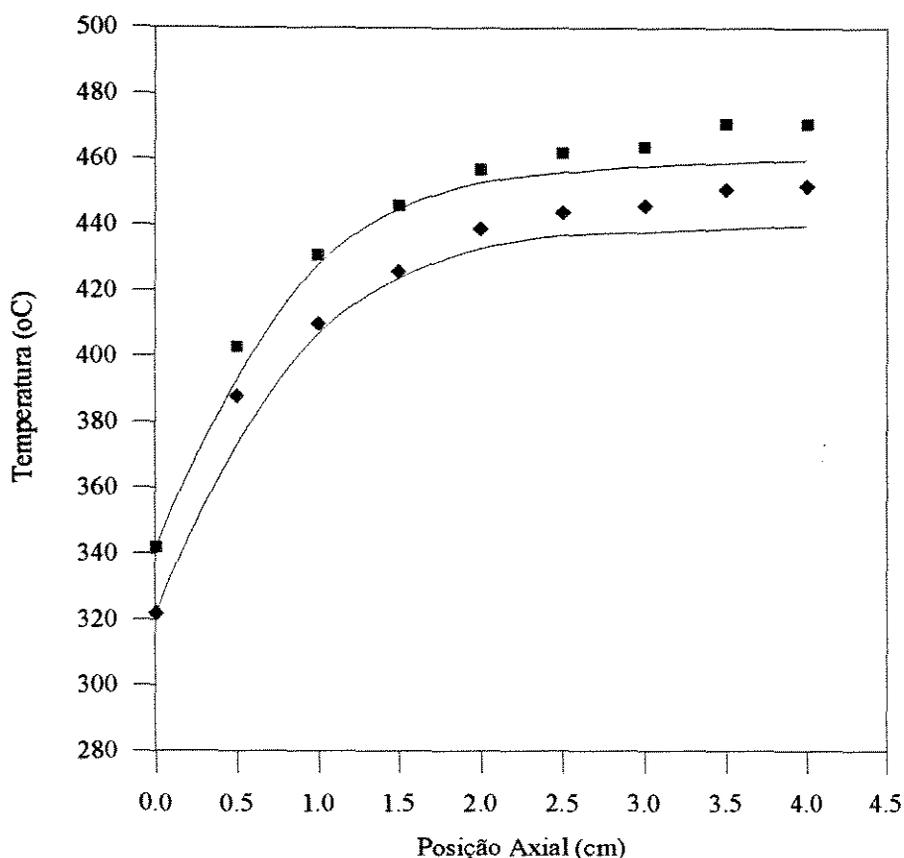


Figura 4.26 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos (♦) E3038-5, (■) E3038-6, da incineração catalítica do n-hexano, conduzida a $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal /Nm}^3$.

Tabela 4.30 - Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração do n-hexano a $s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal /Nm}^3$.

Posição Axial (cm)	Ponto E3038-5			Ponto E3038-6		
	Texp (oC)	Tcal (oC)	desvio (oC)	Texp (oC)	Tcal (oC)	desvio (oC)
0	322	322	0	342	342	0
0,5	388	373	+ 15	403	393	+ 10
1,0	410	407	+ 3	431	428	+ 3
1,5	426	424	+ 2	446	445	+ 1
2,0	439	433	+ 6	457	453	+ 4
2,5	444	437	+ 7	462	456	+ 6
3,0	446	438	+ 8	464	458	+ 6
3,5	451	439	+ 12	471	459	+ 12
4,0	452	440	+ 12	471	460	+ 11

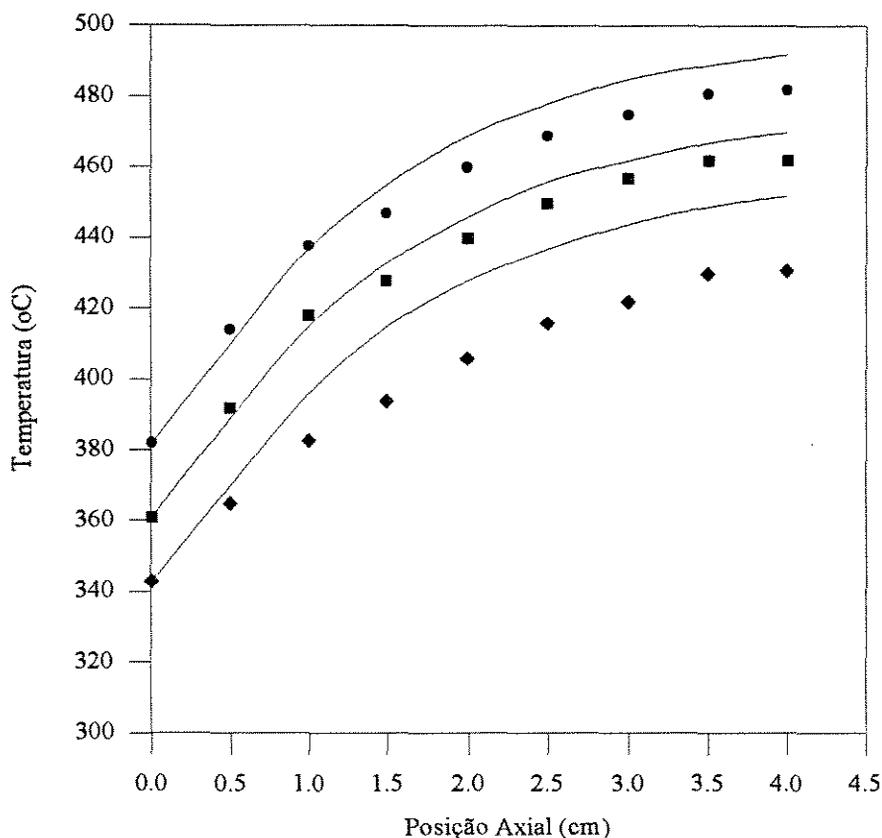


Figura 4.27 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos (◆)E8538-5, (■)E8538-6, (●)E8538-7, para a incineração catalítica do n-hexano, conduzida a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal /Nm}^3$.

Tabela 4.31- Valores experimentais, calculados e desvios absolutos da temperatura axial do gás, para a incineração do n-hexano a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 38 \text{ kcal /Nm}^3$.

Posição Axial (cm)	Ponto E8538-5			Ponto E8538-6			Ponto E8538-7		
	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)
0	343	343	0	361	361	0	382	382	0
0,5	365	370	- 5	392	389	+ 3	414	410	+ 4
1,0	383	396	- 13	418	415	+ 3	438	437	+ 1
1,5	394	415	- 21	428	433	- 5	447	455	- 8
2,0	406	428	- 22	440	446	- 6	460	469	- 9
2,5	416	437	- 21	450	456	- 6	469	478	- 9
3,0	422	444	- 22	457	462	- 5	475	485	- 10
3,5	430	449	- 19	462	467	- 5	481	489	- 8
4,0	431	452	- 21	462	470	- 8	482	492	- 10

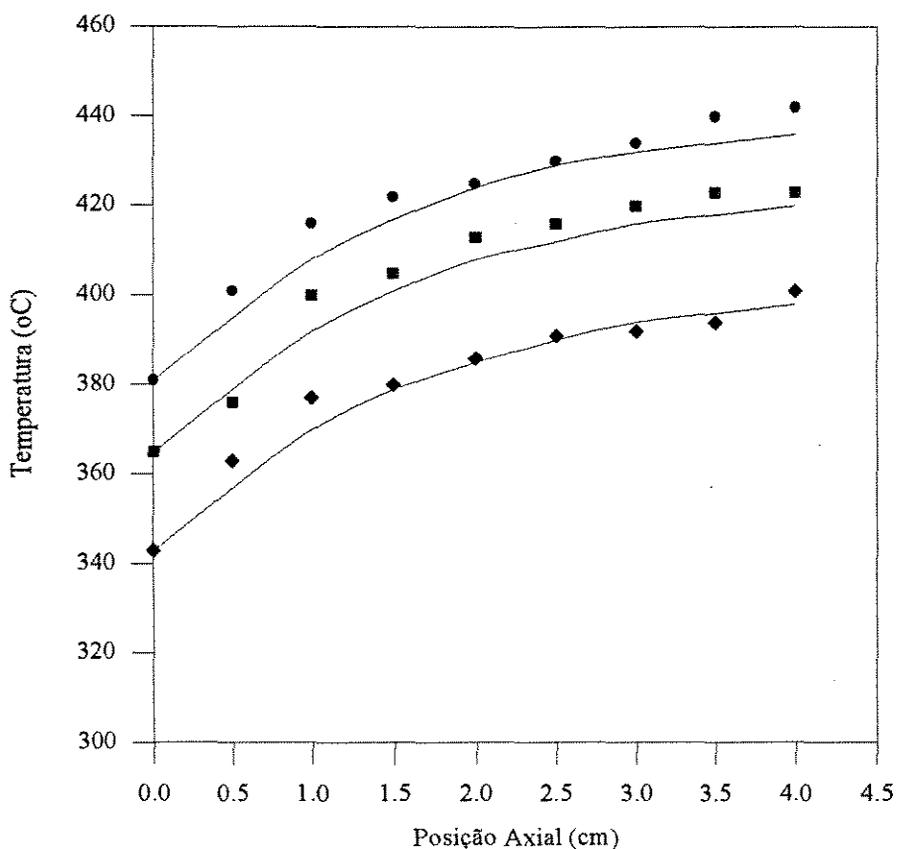


Figura 4.28 - Perfil calculado e valores experimentais da temperatura axial do gás, correspondentes aos pontos (◆) E8519-5, (■) E8519-6, (●) E8519-7, da incineração catalítica do n-hexano, conduzida a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 19 \text{ kcal /Nm}^3$.

Tabela 4.32 - Valores experimentais, calculados e desvio absoluto da temperatura axial do gás, para a incineração do n-hexano a $s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ e base energética $\approx 19 \text{ kcal /Nm}^3$.

Posição Axial (cm)	Ponto E8519-5			Ponto E8519-6			Ponto E8519-7		
	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)	Texp (°C)	Tcal (°C)	desvio (°C)
0	343	343	0	365	365	0	381	381	0
0,5	363	357	+ 6	376	379	- 3	401	395	+ 6
1,0	377	370	+ 7	400	392	+ 8	416	408	+ 8
1,5	380	379	+ 1	405	401	+ 4	422	417	+ 5
2,0	386	385	+ 1	413	408	+ 5	425	424	+ 1
2,5	391	390	+ 1	416	412	+ 4	430	429	+ 1
3,0	392	394	- 2	420	416	+ 4	434	432	+ 2
3,5	394	396	- 2	423	418	+ 5	440	434	+ 6
4,0	401	398	+ 3	423	420	+ 3	442	436	+ 6

Os valores experimentais da temperatura axial do gás, ao longo do leito de catalisador, para a incineração do n-hexano conduzida na temperatura de entrada do gás de 343°C a $s \approx 30000$ e 85000 h^{-1} e bases energética ≈ 19 e 38 kcal/Nm^3 são apresentados na Tabela 4.33.

Tabela 4.33 - Valores experimentais da temperatura axial do gás ao longo do comprimento do leito de catalisador, para a incineração catalítica do n-hexano.

Posição Axial (cm)	$s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ BE $\approx 19 \text{ kcal/Nm}^3$	$s \approx 85000 \text{ h}^{-1}$ BE $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$	$s \approx 30000 \text{ h}^{-1}$ BE $\approx 38 \text{ kcal/Nm}^3$
	Taxial (°C)	Taxial (°C)	Taxial (°C)
0	343	343	342
0,5	363	365	403
1,0	377	383	431
1,5	380	394	446
2,0	386	406	457
2,5	391	416	462
3,0	392	422	464
3,5	394	430	471
4,0	401	431	471
Conversão (%)	84,15	96,91	99,10

A análise dos valores da temperatura axial experimental do gás apresentados na Tabela 4.33 mostra que o decréscimo de vazão do gás para a mesma temperatura de entrada e base energética, aumenta os valores da temperatura do gás ao longo do reator e aumenta a conversão do n-hexano.

Para a mesma vazão de gás e temperatura de entrada, o aumento da concentração do composto volátil orgânico na mistura reagente aumenta os valores da temperatura axial do gás, ao longo do leito de catalisador e aumenta a conversão.

Os valores da temperatura axial do gás, apresentados na Tabela 4.33, mostram que o efeito do aumento de concentração é menor que o efeito do decréscimo de vazão na conversão final e no perfil axial de temperatura do gás.

Os desvios absolutos da temperatura axial calculada em relação a temperatura axial experimental, mostrados nas Tabelas 4.25 a 4.33, indicam que o modelo adiabático

unidimensional representa de forma satisfatória os pontos experimentais da incineração catalítica dos compostos voláteis orgânicos, determinados com o catalisador operando no regime de transferência de massa.

4.5.4 - A Eficiência de Recuperação de Calor.

A eficiência na recuperação de calor (E) é definida como, a quantidade de energia transferida do fluido quente para a corrente de entrada do gás, como a massa do sistema não sofre variação significativa e o valor da capacidade calorífica do ar é praticamente constante nas condições operacionais utilizadas, a eficiência pode ser calculada através da equação 4.3.1-18 em conjunto com os dados da Tabela 4.34 como,

$$E = \frac{(T_4 - T_5)}{(T_4 - T_1)} \quad (4.5.4 -1)$$

A Tabela 4.34 mostra os valores das temperaturas de entrada do fluido frio nos tubos T_1 , saída do fluido frio T_2 , entrada do fluido quente na carcaça T_4 e saída do fluido quente T_5 para vários sistemas e várias condições operacionais utilizadas.

Tabela 4.34 - Eficiência de recuperação de calor para diversas condições operacionais.

Sistema	BE (kcal/Nm ³)	s (h ⁻¹)	TE (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₄ (°C)	T ₅ (°C)	E (%)
Ar-Etilacetato	19	85000	383	54	198	349	181	57
Ar-Acetona	38	30000	301	43	152	263	117	66
Ar-Hexano	38	70000	361	46	184	321	159	59
Ar-Tolueno	38	85000	321	58	181	311	167	57

A análise da Tabela 4.34 mostra que a maior eficiência de recuperação calor é obtida para as condições operacionais de menor velocidade espacial e maior base energética.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

Os resultados do estudo da incineração catalítica dos compostos voláteis orgânicos mostram que a eficiência da incineração catalítica é superior a 98% para todos os compostos estudados, nas faixas de velocidade espacial e concentração de VOC estabelecidas, quando a temperatura de entrada do gás é superior a 350°C.

A forma da curva experimental da conversão dos compostos voláteis orgânicos em função da temperatura de entrada do gás, indica que o processo da incineração catalítica ocorre através de fenômenos físicos e químicos associados.

O estabelecimento da base energética permitiu a comparação dos resultados livre do efeito térmico associado a variação de entalpia da reação dos diferentes compostos estudados. O emprego da base energética possibilitou determinar que o comportamento da conversão em relação as variáveis operacionais é semelhante para todos os compostos estudados, de forma individual e na mistura.

A análise qualitativa dos pontos experimentais mostrou que o processo da incineração catalítica é muito sensível à temperatura de entrada do gás e ao tipo de composto estudado, embora a velocidade espacial e a concentração também se mostrem importantes.

Os resultados indicam que o efeito da vazão e da concentração do VOC sobre a conversão é mais pronunciado na região de baixas temperaturas de entrada do gás.

A variação da concentração influencia os perfis de temperatura axial e radial no leito de catalisador, os resultados mostram que o aumento da concentração acarreta no aumento da temperatura do leito.

A temperatura máxima de 501°C observada durante a incineração da mistura de VOCs, conduzida na velocidade espacial de 85000 h⁻¹ e base energética de 38 kcal/Nm³, permite que a queda de atividade do catalisador seja compensada pelo aumento da temperatura de entrada do gás, até que seja atingida a temperatura limite do catalisador de 650°C.

Com relação aos compostos estudados individualmente, na faixa de temperatura de entrada do gás e velocidade espacial estabelecidas e, com o catalisador operando no regime de transferência de massa, os resultados mostram que existe uma ordem de facilidade de

conversão dos VOCs em relação à taxa de reação experimental. Esta ordem pode ser explicada através do comportamento da difusividade mássica molecular em relação a temperatura. A ordem estabelecida tem a sequência mostrada abaixo,

Etanol > Acetona > Acetato de Etila > Tolueno > n- Hexano.

A sistemática desenvolvida para a seleção e tratamento quantitativo dos pontos experimentais, determinados com o catalisador operando no regime de transferência de massa, mostrou-se adequada.

A descrição matemática do sistema reacional utilizando o modelo adiabático unidimensional e a taxa global da reação como sendo a taxa de transferência de massa, apesar de não retratar a completa realidade do sistema, devido às hipóteses simplificadoras adotadas, representou a conversão e temperatura axial do gás, dos pontos experimentais selecionados, de forma satisfatória.

Os pontos experimentais selecionados e determinados nas temperaturas mais baixas não se ajustaram bem ao modelo adiabático. Este comportamento pode ser associado ao fato que nas temperaturas mais baixas, a taxa global da reação é provavelmente mais influenciada pela taxa de difusão dos reagentes nos poros do catalisador.

A análise quantitativa dos pontos experimentais mostra ainda que a conversão e o perfil axial de temperatura do gás, são mais influenciados pelo decréscimo da vazão do gás do que, pelo aumento da concentração do VOC.

Os resultados indicam que o melhor desempenho do reator de leito fixo, para a incineração catalítica dos VOCs, é obtida quando se opera de maneira adiabática e com o catalisador funcionando no regime de transferência de massa.

As altas temperaturas de entrada do gás propiciam a operação do catalisador no regime de transferência de massa e, nesta região, o aumento significativo da conversão somente pode ser obtido pelo aumento da área de transferência de massa, o que implica em maior quantidade de catalisador e conseqüentemente o aumento do tamanho do reator.

Com relação à eficiência na recuperação de calor, os resultados mostram que a maior eficiência é obtida com o sistema operando na menor velocidade espacial e maior base energética. A eficiência de 60 % na recuperação de calor, indica que ainda é possível melhorar o projeto do trocador de calor de forma a aumentar a eficiência, utilizando diferentes configurações de escoamento e aumentando a área de transferência.

Através do estudo da influência das variáveis operacionais e tipo de composto sobre a conversão, determinou-se as condições operacionais adequadas para se obter alta eficiência na incineração catalítica de VOCs sem comprometer a atividade e estrutura do catalisador.

Para futuras investigações sobre a incineração catalítica de compostos voláteis seguem as sugestões descritas a seguir.

A determinação das condições operacionais que tornam o processo da incineração catalítica autotérmico é um problema interessante de ser estudado. A sua solução, se possível, pode ser utilizada na prática proporcionando uma significativa economia de combustível auxiliar.

A obtenção de uma expressão para o cálculo do coeficiente de transferência de massa utilizando o modelo pseudo-homogêneo bidimensional, uma técnica de ajuste de parâmetros e os dados experimentais de conversão e temperatura apresentados neste trabalho, é uma contribuição significativa que pode ser incorporada ao estudo da incineração catalítica de compostos voláteis orgânicos.

Finalmente sugere-se, o emprego de um catalisador na forma de colmeia, como o utilizado na indústria automobilística nacional, para estudar a incineração catalítica de compostos voláteis orgânicos responsáveis pelos maus odores nos processos industriais, este trabalho pode ser desenvolvido na instalação piloto descrita neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Acres, G. J. K., 1971, *Platinum Catalysts for the Control of Air Pollution*, Platinum Metal Review, vol 14 -15, pp 2 - 10.
- Accomazzo, M. A., Nobe, K., 1965, *Catalytic Combustion of C1 to C3*, Process Design and Development, vol 4, 4, pp 425 - 430.
- Adel, K. W., Marthur, G. P., 1978, *Evaluation of Catalysts for Vapour Phase Oxidation of Odorous Organic Compounds*, Atm. Environ., vol 12, pp 2389 - 2398.
- Anderson, J. R., Pratt, K. C., 1985, *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*, Academic Press, Australia.
- Andreach, A. J., Feinland, R., 1960, *Continuos Trace Hydrocarbon Analysis by Flame Ionization*, Analytical Chemistry, vol 32, 8, July, pp 1021-1024.
- Aris, R., 1975, *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, Claredon Press, Oxford, Great Britain.
- Aris, R., Zygorakis, K., 1983, *Multiple Oxidation Reactions and Diffusion in the Catalytic Layer of Monolith Reactors*, Chemical Engineering Science, vol 38, 5, pp 733 - 744.
- Azevedo, S. F., et. al., 1990, *Modelling of Tubular Fixed Bed Catalytic Reactors: A Brief Review*, Trans. Inst. Chem., vol 68, part A, pp 483 - 501.
- Caretto, S., Nobe, K., 1966, *Catalytic Combustion of Cyclohexane, Cyclohexene and Benzene*, IEC, Process Desing and Development, vol 5, 3, pp 217-222.
- Carberry, J. J., 1976, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, McGraw-Hill, U.S.A.
- Carberry, J. J., Wendel, M. M., 1963, *A Computer Model fo Fixed Bed Catalytic Reactor: The Adiabatic and Quasi-adiabatic Case*, AIChE, vol 9, 1, pp 129 - 133.
- Ciola, R., 1985, *Fundamentos da Cromatografia a Gás*, 2a ed., Edgard Blucher, São Paulo, Brasil.
- Cooper, B. J., Acres, G. J. K., 1972, *Automobile Emission Control Systems*, Platinum Metal Review, vol 16, 3, pp 74 - 86.
- Cunha, C., 1993, *Métodos Numéricos para as Engenharias e Ciências Aplicadas*, Editora da Unicamp, Campinas, São Paulo.
- Cullis, F. C., Willatt, M. B., 1983, *Oxidation of Methane over Supported Precious Metal Catalysts*, Journal of Catalysis, vol 83, pp 267 - 285.

- **Cybulski, A., Moulijn, J. A., 1994, *Modelling of heat transfer in metallic monoliths consisting of sinusoidal cells*, Chem. Eng. Science, vol 49, pp 19 - 27.**
- **Danner, P. R., Daubert, E. T., 1985, *Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds*, The Pennsylvania State University, AIChE, NY.**
- **Davis, M. L., Cornwell, D. A., 1991, *Introduction to Environmental Engineering*, McGraw-Hill, USA.**
- **Delmée, G. J., 1983, *Manual de Medição de Vazão*, Edgard Blücher, São Paulo.**
- **Durilla, M., Heck, R. M., et. al., 1988, *Air Pollution Control Ten Years Operating Experience with Commercial Catalyst Regeneration*, 81st APCA Annual Meeting and Exhibition, Texas, June 9 - 24.**
- **Dwivedi, P. N., Updhyay, S. N., 1977, *Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed Beds*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol 16, 2, pp 157 - 165.**
- **Figueiredo, J. L., Ribeiro, F. R., 1987, *Catálise Heterogêna*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal.**
- **Finlayson, A. B., 1980, *Nonlinear Analysis in Chemical Engineering*, MacGraw-Hill, U.S.A.**
- **Flytzani, S. M., et. al., 1986, *Modelling of Heat Transfer in Non-Adiabatic Monolith Reactors and Experimental Comparasions of Metal Monoliths with Packed Beds*, Chemical Engineering Science, vol 41, 5, pp 1203 - 1212.**
- **Fogler, H. S., 1992, *Elements os Chemical Reaction Engineering*, 2a ed, Prentice Hall International Editions, U.S.A.**
- **Frank-Kamenetskii, D. A., 1969, *Diffusion and Heat Transferin Chemical Kinetics*, Plenum Press, NY.**
- **Froment, G. F., Bischoff, K. B., 1990, *Chemical Reactor Analysis and Desing*, 3nd Edition, John Wiley and Sons, Singapore.**
- **Frost, A. C., et. al., 1991, *Kinetics and Transport Parameters for Fixed-Bed Catalytic Incineration of Volatile Organic Compounds*, Environ. Sci. Technol., vol 25, 12, pp 2065 - 2070.**
- **Geankoplis, C. J., 1972, *Mass Transport Phenomena*, Holt Rinehart and Winston Inc., USA.**
- **Haber, J., 1975, *Mechanism of Catalytic Oxidation of Hydrocarbons on Oxide Catalyst*, International Chemical Engineering, vol 15, 1, pp 21 - 34.**

- Hayes, R. E., Kolaczowski, S. T. 1994, *Mass and Heat Transfer Effects in Catalytic Monolith Reactors*, Chemical Engineering Science, vol 49, 21, pp 3587 - 3599.
- Heck, R. M., 1988, *Air Pollution Control*, 81st APCA Annual Meeting and Exhibition, Texas, June 19, pp 30 - 36.
- Hill, C. G., 1979, *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*, John Wiley and Sons, U.S.A.
- Houdry, J. H., Hayes, C. T., 1958, *Platinum Oxidation Catalysts in the Control of Air Pollution*, Platinum Metal Review, vol 2, 4, pp 110 - 116.
- Hunter, J. B., 1968, *Platinum Catalyst for the Control of Air Pollution*, Platinum Metal Review, vol 12, pp 2 - 6.
- Innes, W. B., Duffy, R., 1961, *Exhaust Gas Oxidation on Vanadia-Alumina Catalyst*, Journal of the Air Pollution Control Association, vol 11, 8, pp 369 - 373.
- Jennings, S. M., 1984, *Catalytic Incineration for Control of Volatile Organic Compound Emission*, 1a ed., Noyes Publication, New Jersey, USA.
- Johnson, E. J., Jack, G., et. al., 1961, *Hopcalite-Catalyzed Combustion of Hydrocarbon Vapors at Low Concentrations*, Industrial and Engineering Chemistry, vol 53, 11, pp 900 - 902.
- Kaskantzis, G. N., Moura, J. C., 1992, *Categorização de Gás Residual para a Oxidação Térmica e Catalítica*, 1º Seminário sobre Meio Ambiente, Abril, IBP-RJ.
- Katari, S. V., Vataavuk, M. W., 1987, *Incineration Techniques for Control of VOC Emissions*, Journal of the Air Pollution Control Association, vol 37, 1, pp 91-99.
- Kays, W. M., London, A. L., 1984, *Compact Heat Exchangers*, 3rd Edition, MacGraw-Hill, New York.
- Keith, J. H., 1990, *Catalyst for Volatile Organic Compounds Control*, Incineration Conference, San Diego, California, May 14 - 18.
- Kenneth, R. B., 1990, *Use of Catalyst for VOC Control*, New England Environmental Expo, April 10 - 12.
- Kirsten, W., 1986, *Control of Pollution from Waste Incineration Plants*, Danish EPA Guideline 3.
- Kosusko, M., Nunez, M. C., 1990, *Destruction of Volatile Organic Compounds Using Catalytic Oxidation*, J. Air Waste Manage. Assoc., vol 40, 2, pp 254 - 259.

- **Lester, G. R., 1988**, *Poison Resistant Catalyst for Purification of Web Offset Press Exhaust*, Air Pollution Control Association, Texas, June 19 - 24.
- **Lester, G. R., 1989**, *Catalytic Destruction of Hazardous Halogenated Organic Chemicals*, Air and Waste Management Association, California, June 25 - 30.
- **Levenspiel, O., 1980**, *Engenharia das Reações Químicas*, 2 volume, Edgard Blucher, São Paulo, Brasil.
- **Macintyre, A. J. 1990**, *Ventilação Industrial e Controle da Poluição*, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, RJ.
- **Margolis, L. Ya., 1963**, *Catalytic Oxidation of Hydrocarbons*, Adv. in Catalysis, vol 14, pp 429 - 501.
- **McGreavy, C., Thornton, J. M., 1970**, Can. J. Ch.E., 48, 187.
- **Meinhold, T. F., 1980**, *Fume Incinerators for Air Pollution Control*, Plant Engineering, November 13, pp 108 - 115.
- **Miller, M. R., Wilhoite, H. J., 1967**, *A Study of Catalyst Support Systems for Fume Abatement of Hydrocarbon Solvents*, Journal of Air Pollution Control Association, vol 17, 12, pp 791 - 795.
- **Morgenstern, P., et. al., 1980**, *A Methodology for Estimating Volatile Organic Compounds Emissions from Industrial Sources*, AIChE Symposium Series, vol 76, number 196.
- **Morris, A. R., Chapman, R., 1961**, *Flame Ionization Hydrocarbons Analyzer*, Journal of Air Pollution Control Association, vol 11, 10, pp 467 - 489.
- **Ózisik, M. N., 1990**, *Transferência de Calor um Texto Básico*, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, Brasil.
- **Palazzolo, M. A., et. al., 1985**, *Parametric Evaluation of VOC/HPA Destruction Via Catalytic Incineration*, Radian Corporation Progress Center, EPA/600/2-85/041, North Carolina.
- **Patterson, W. R., Kemball, C., 1963**, *The Catalytic Oxidation of Olefins on Metal Films*, Journal of Catalysis, vol 2, pp 465 - 478.
- **Petrovic, L. J., Thodos, G., 1968**, *Mass Transfer in Flow of Gases Through Packed Beds*, I&EC Fundamentals, vol 7, 2, pp 274 - 280.
- **Pfefferle, L. D., Pfefferle, W. C., 1987**, *Catalysis in Combustion*, Catal. Rev. Sci. Eng., 29(2,3), pp 219 - 267.

- Pope, D., Walker, D. S., Moss, R. L., 1976, *Evaluation of Cobalt Oxide Catalysts for the Oxidation of Low Concentrations of Organic Compounds in Air*, Atmospheric Environmental, vol 10, pp 951 - 956.
- Prasad, R., Lawrence, A. K., 1984, *Catalytic Combustion*, Catal. Rev. Sci. Eng., 26(1), pp 1 - 58.
- Ross, D. R., 1972, *Incineration of Solvent - Air Mixtures*, Chemical Engineering Progress, vol 68, 8, pp 59 - 64.
- Satterfield, N. C., 1980, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill, NY.
- Satterfield, N. C., Cortez, H. D., 1970, *Mass Transfer Characteristics of Woven Wire Screen Catalyst*, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, vol 9, 4, pp 613 - 619.
- Seinfeld, J. H., 1975, *Air Pollution Physical and Chemical Fundamentals*, McGraw-Hill, NY.
- Smith, J. M., 1981, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, Singapore.
- Spivey, J. J., 1987, *Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organic*, Ind. Chem. Res., vol 26, pp 2165 - 2180.
- Strehlow, R. A., 1985, *Combustion Fundamentals*, McGraw-Hill, Singapore.
- Summers, J. C., et. al., 1989, *Volatile Organic Compounds Emission Control by Catalysts*, STAPPA/ALAPCO Technical Briefing, New Orleans, Louisiana, October.
- Stein, K. C., Feenam, G. P., et. al., 1960, *Catalytic Oxidation of Hydrocarbons*, Ind. Eng. Chemistry, vol 52, 8, pp 671 - 674.
- Sterling, E. V., et. al., 1973, *Kinetics Study of Carbon Monoxide and Propylene Oxidation on Platinum Catalysts*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Development, vol 12, pp 294 - 301.
- Thodos, G., Petrovic, L. J., 1968, *Mass Transfer in the Flow of Gases Through Packed Beds*, I&E Fundamentals, vol 7, 2, May, pp 274 - 280.
- Thodos, G., Acetis, J., 1960, *Flow of Gases Through Spherical Packings*, Industrial and Engineering Chemistry, vol 52, 12, December, pp 1003 - 1006.
- Thomas, N. T., Nobe, K., 1968, *Intraparticle Diffusion in the Catalytic Combustion of Methane, Ethane and Propane*, Environmental Science and Technology, vol 2, 8, pp 622 - 627.
- Thornton, D. P., 1963, *Platinum Oxidation Catalysts in the Control of Air Pollution*, Platinum Metal Review, vol 7-8, pp 82 - 87.

- **Trimm, D. L., et. al., 1986**, *Transient Performance of Catalytic Combustors for Gas Turbine Applications*, Chemical Engineering Science, vol 41, 1, pp 55 - 64.
- **Ullah, U., et. al., 1992**, *Monolithic reactors: mass transfer measurements under reacting conditions*, Chem. Eng. Science, vol 47, pp 2413 - 2418.
- **Upadhyay, S. N., Dwivedi, P. N., 1977**, *Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds*, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., vol 16, 2, pp 157 - 165.
- **Vaart, D. R., Vatauvuk, W. M., 1991**, *Thermal and Catalytic Incineration for Control of VOCs*, J. Air Waste Manage. Assoc., vol 41, 1, pp 92 - 98.
- **Varga, K., 1991**, *Physical background of Mathematical Models used in the Design of Catalysts an Reactors*, Internacional Chemical Engineering, vol 31, 3, pp 530 - 540.
- **Verneret, H., 1983**, *Solventes Industriais Propriedades e Aplicações*, Toledo, São Paulo, Brasil.
- **Yung-Fang, Y.Y., 1984**, *Catalytic Oxidation of Ethanol at Low Concentrations*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., vol 23, 1, pp 60 - 67.
- **Yung-Fang, Y.Y., 1973**, *The Oxidation of Hydrocarbons and CO over Metal Oxides*, Journal of Catalysis, vol 28, pp 139 - 149.
- **Welty, R. J., Wicks, C. E., Wilson, R. E., 1984**, *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 3a ed., John Wiley & Sons, Singapore.

APÊNDICE A

CURVAS DE CALIBRAÇÃO

A.1 - Curvas de Calibração do rotâmetro e do cromatógrafo dos compostos voláteis orgânicos.

- Tolueno

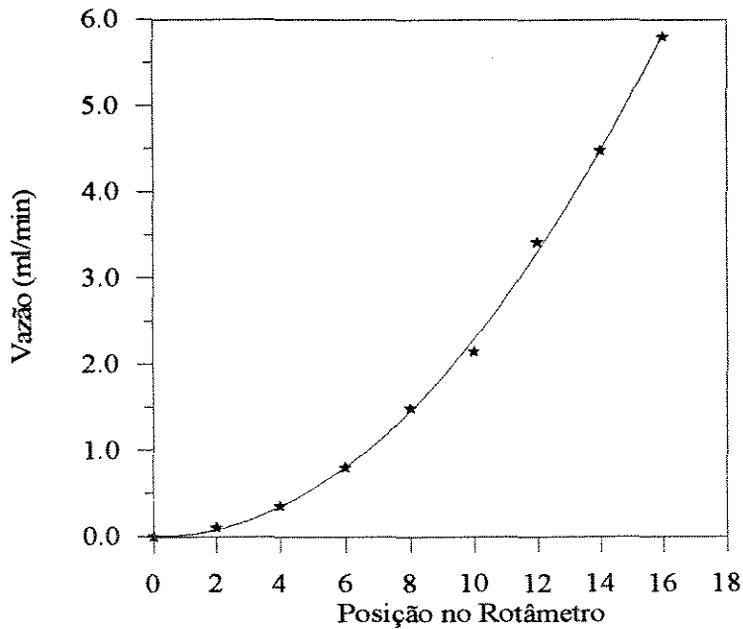


Figura A.1.1 - Curva de calibração do rotâmetro para o tolueno.

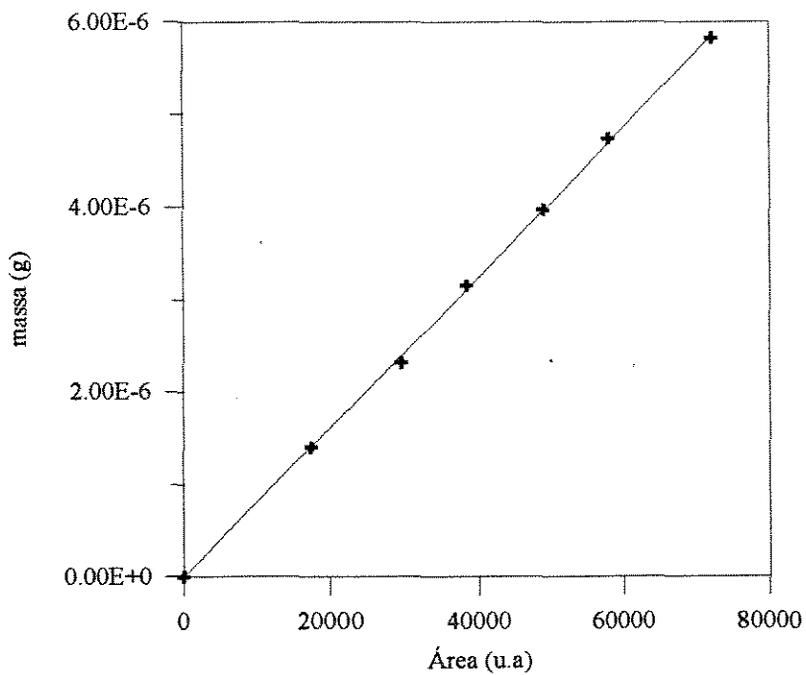


Figura A.1.2 - Curva de calibração do cromatógrafo para o tolueno.

- Etanol.

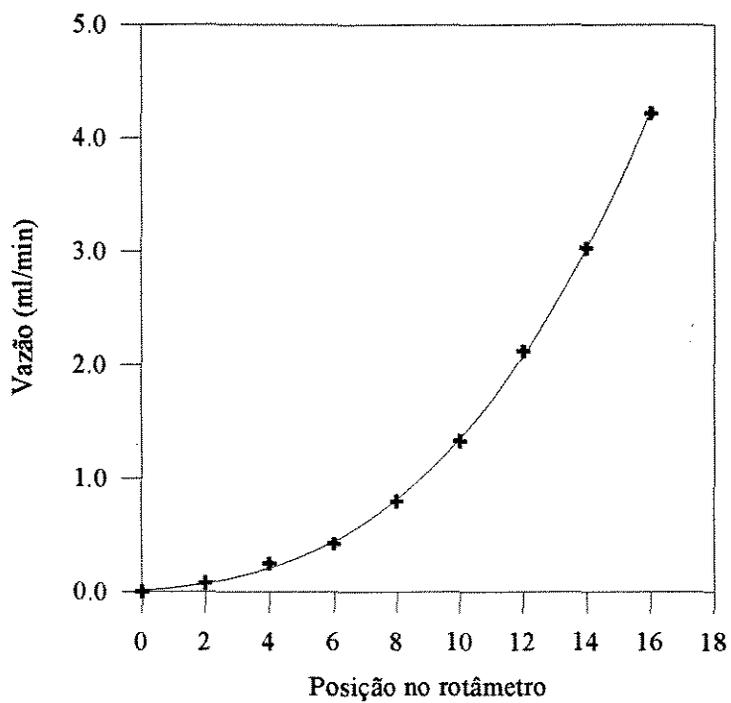


Figura A.1.3 - Curva de calibração do rotâmetro para o etanol.

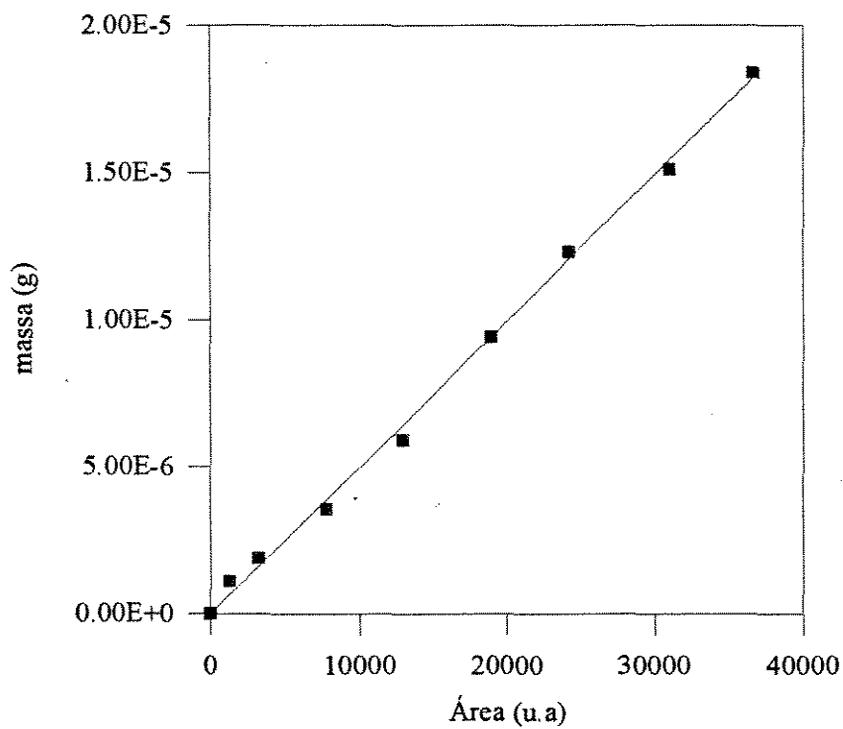


Figura A.1.4 - Curva de calibração do cromatógrafo para o etanol

- Acetona.

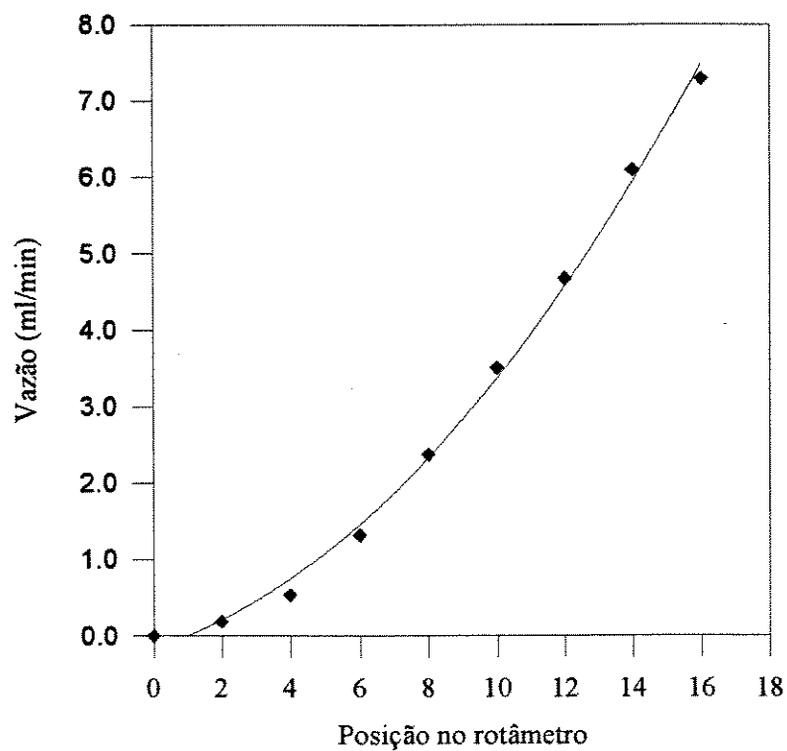


Figura A.1.5 - Curva de calibração do rotâmetro para a acetona.

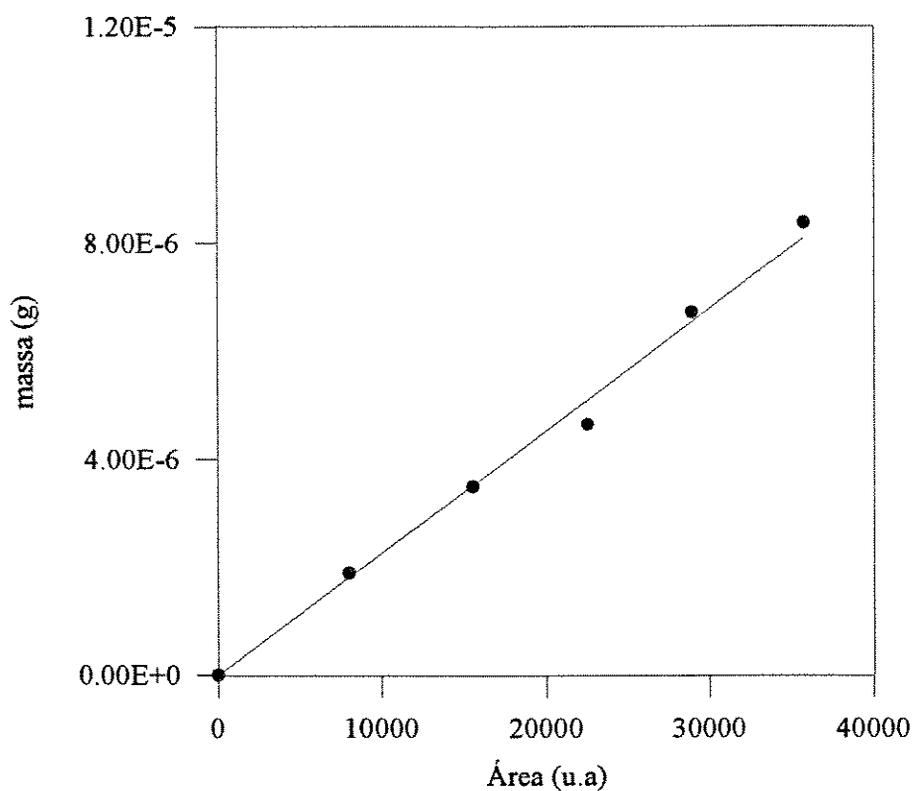


Figura A.1.6 - Curva de calibração do cromatógrafo para a acetona.

- Acetato de Etila

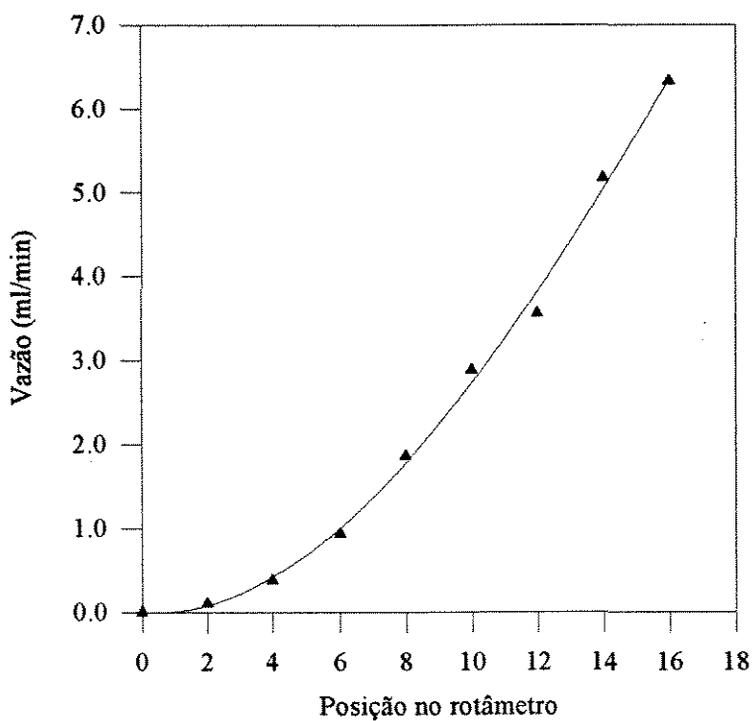


Figura A.1.7 - Curva de calibração do rotômetro para o acetato de etila.

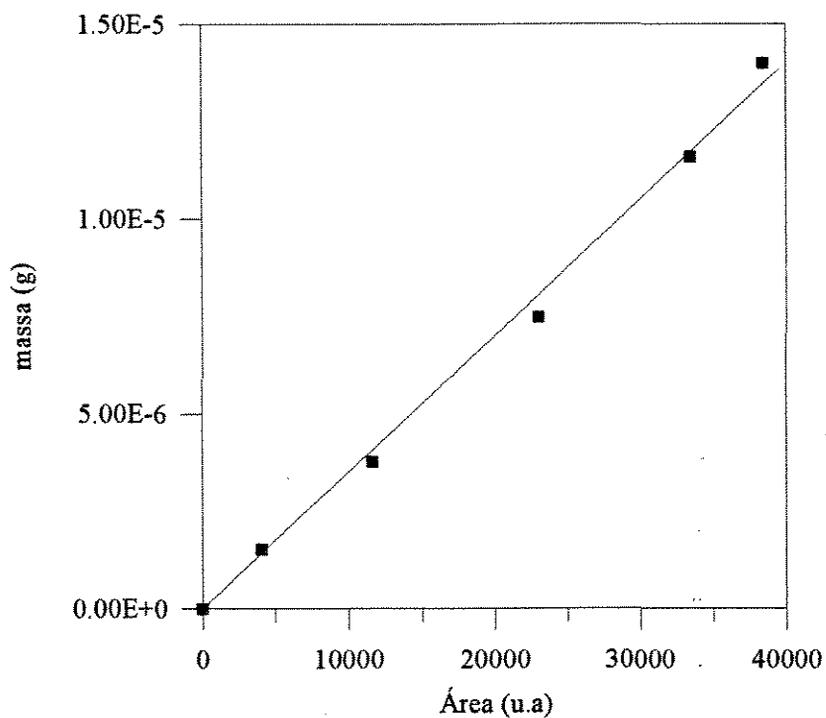


Figura A.1.8 - Curva de calibração do cromatógrafo para o acetato de etila.

- Hexano.

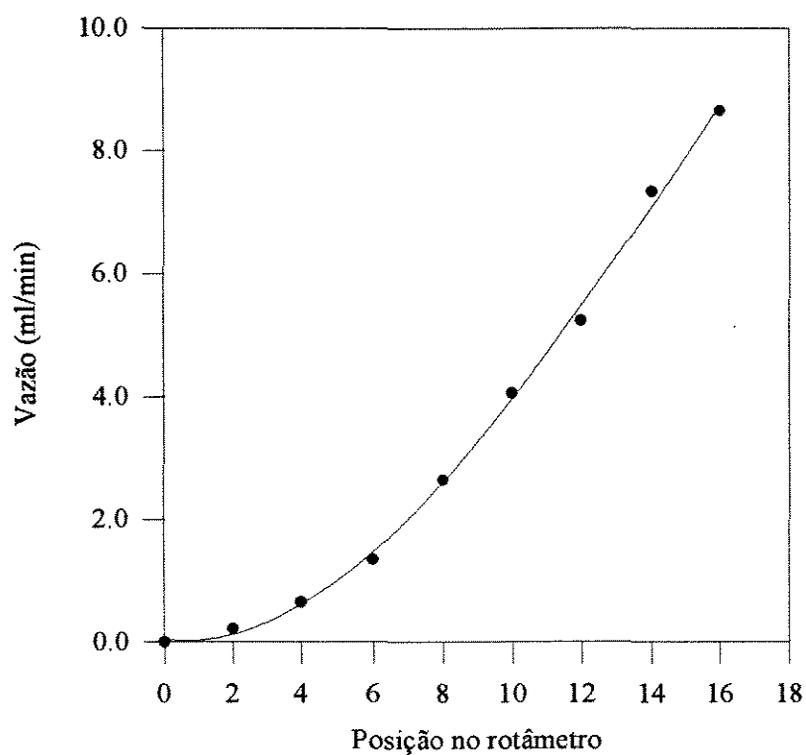


Figura A.1.9 - Curva de calibração do rotâmetro para o n-hexano.

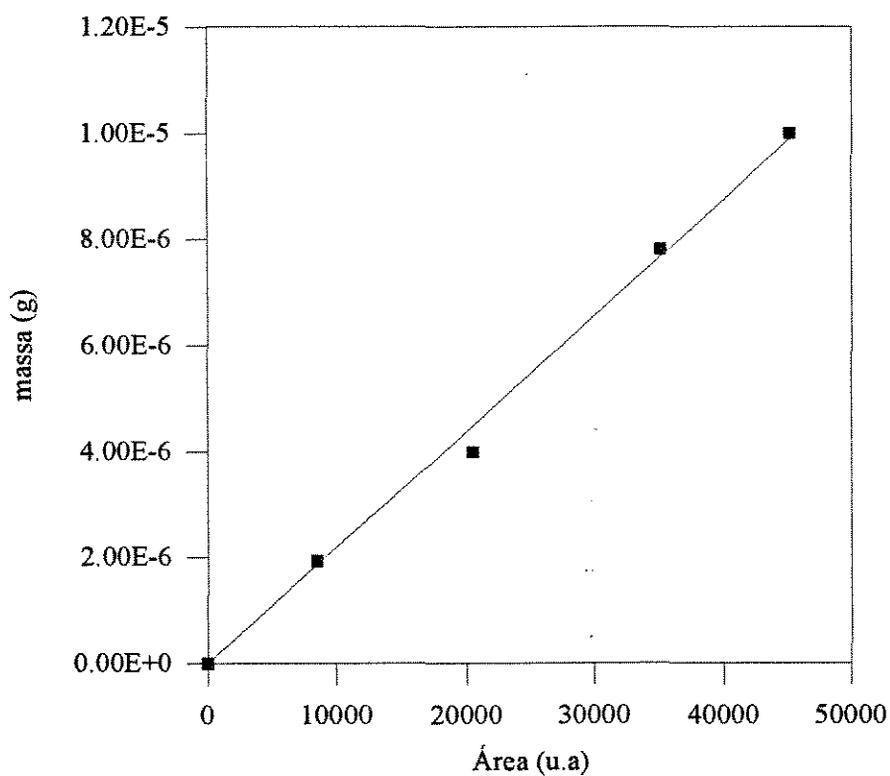


Figura A.1.10 - Curva de calibração do cromatógrafo para o n-hexano.

- Mistura

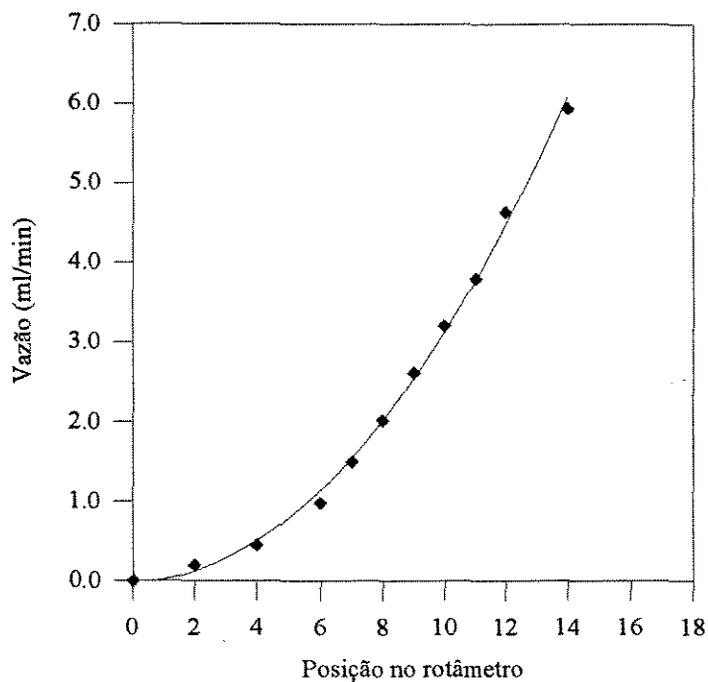


Figura A.1.11 - Curva de calibração do rotâmetro para a mistura líquida de 36,95 % (v/v) de acetona, 38,42 % (v/v) de acetato de etila e 24,63% (v/v) de n-hexano.

A.2 - Curva de Calibração da placa de orifício para o ar.

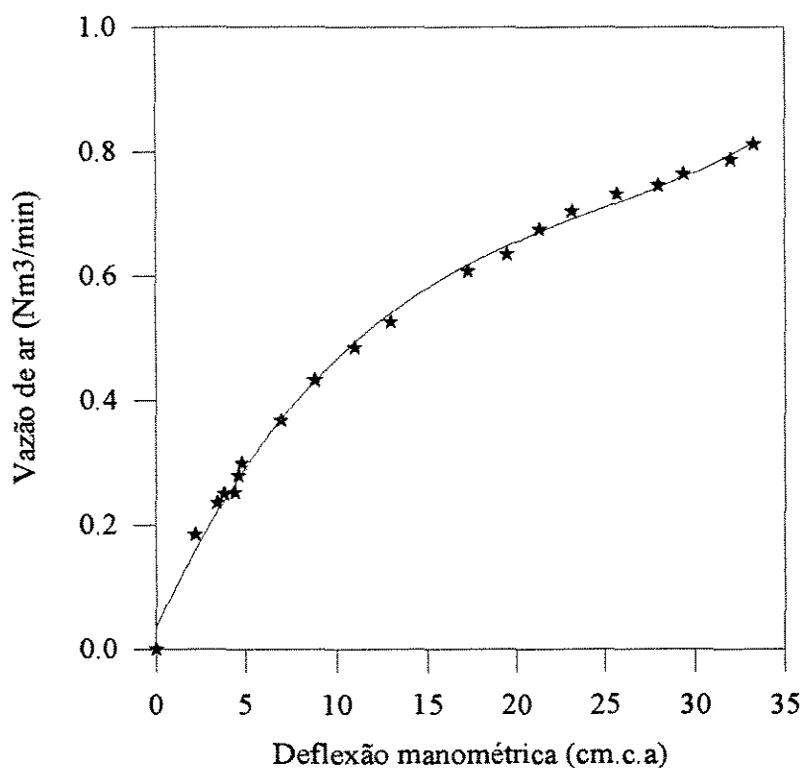


Figura A.1.12 - Curva de calibração da placa de orifício para medida da vazão de ar.

APÊNDICE B

PROGRAMA DE CÁLCULO DO REATOR ADIABÁTICO

B.1 - Programa para o cálculo do reator adiabático.

```

/* Programa para o Calculo do Reator Adiabatico Unidimensional */
/* Metodo de Runge-Kutta de 4a. ordem */

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <float.h>
float visco();
float ro();
float cp();
float D();
float tgas();
float fvoc();
float kk();

main()
{

FILE *rr;
char nome[10],fulano[50],codigo[10];
int i,seco;
float Mvoc,pci,te,s,be,R,vc,Mar,t,f,H,x,Qarn,t0,Molar,Massar,
Qare,Qarn1,Massavoc, Massavoc1,Molvoc,Qvocn,Qvoce,Qtotaln, Qtotale,
Massatotal,Moltotal,Ce,Cn,tg,kc,taux5,k1,k2,k3,k4,A,rob,epsa,xvoc[60],
tvoc[60],pos[60],kx[60];

/* Entrada de Dados */

printf("Nome do Composto : ");
gets(fulano);
printf("Codigo do Ponto : ");
scanf("%s",&codigo);
printf("Massa Molecular VOC : ");
scanf("%f",&Mvoc);
printf("Poder calorifico (kcal/kg) : ");
scanf("%f",&pci);
printf("Temperatura de Entrada (oC) : ");
scanf("%f",&te);
printf("Velocidade espacial (h-1) : ");
scanf("%f",&s);
printf("Base Energetica (kcal/Nm3) : ");
scanf("%f",&be);

```

```
/* Inicializacao de Variaveis */
```

```
rob = 0.87;
epsa = 0.3958;
A = 113.10;
R = 82.006;
vc = 452.39;
Mar = 29.0;
t0 = te + 273.15;
i = 0;
f = 0;
H = 0.1;
x = 0;
```

```
/* Processamento */
```

```
/* Ar */
```

```
Qarn = s * vc / 60.0;
Molar = Qarn / (R * 273.15);
Massar = Molar * Mar;
Qare = Qarn * t0 / 273.15;
```

```
/* Voc */
```

```
Qarn1 = Qarn / 1e6;
Massavoc1 = be * Qarn1 / pci;
Massavoc = Massavoc1 * 1000;
Molvoc = Massavoc/Mvoc;
Qvocn = Molvoc * R * 273.15;
Qvoce = Qvocn * t0 / 273.15;
```

```
/* Gas Total */
```

```
Qtotaln = Qarn + Qvocn;
Qtotale = Qare + Qvoce;
Massatotal = Massar + Massavoc;
Moltotal = Molar + Molvoc;
```

```
/* Concentracao */
```

```
Cn = Molvoc / Qtotaln;
Ce = Molvoc / Qtotale;
```

```
t = t0;
```

```
/* Integracao de Runge-Kutta*/
```

```
for(i=1;i<=40;i++) {
```

```
tg = tgas(t,t0,f,pci,Massavoc,Massatotal); /* Calculo da Temperatura do Gas */
kc = kk(tg,t0,Qare); /* Calculo do Coeficiente de Transferencia de massa */
```

```
k1 = fvoc(f,t0,tg,kc,A,rob,Ce,Molvoc);
k2 = fvoc(f+H/2*k1,t0,tg,kc,A,rob,Ce,Molvoc);
```

```

k3 = fvoc(f+H/2*k2,t0,tg,kc,A,rob,Ce,Molvoc);
k4 = fvoc(f+H*k3,t0,tg,kc,A,rob,Ce,Molvoc);
f = f + H / 6.0 * (k1 + 2*k2 + 2*k3 + k4);
x = x + H;

```

```

taux5 = tg - 273.15;
pos[i] = x;
xvoc[i] = f;
tvoc[i] = taux5;
kx[i] = kc/13.94;

```

```
t = tg;
```

```
}
```

```
/* Saida para Impressao */
```

```

nome[0] = '\0';
printf("\n");
printf("Nome do Arquivo : \n");
if(scanf("%s",nome)!=EOF)
{
    rr = fopen(nome,"w");
    while(seco !=EOF)
    {
        fprintf(rr,"\n");
        fprintf(rr,"\n ");
        fprintf(rr,"Nome do Composto   : %s\n ",fulano);
        fprintf(rr,"Codigo do Ponto   : %s\n ",codigo);
        fprintf(rr,"Massa Molecular VOC : %-5.3f\n ",Mvoc);
        fprintf(rr,"PCI (kcal/kg)       : %-5.0f\n ",pci);
        fprintf(rr,"Temp. Entrada (oC) : %-5.0f\n ",te);
        fprintf(rr,"Vel. espacial (h-1) : %-5.0f\n ",s);
        fprintf(rr,"B.Energ.(kcal/Nm3)  : %-5.2f\n ",be);
        fprintf(rr,"\n ");
        fprintf(rr,"\n ");

        fprintf(rr,"x = %-5.2f f = %-5.4f tg = %-5.2f kc = %-5.2f\n",
pos[5],xvoc[5],tvoc[5],kx[5]);
        fprintf(rr,"x = %-5.2f f = %-5.4f tg = %-5.2f kc = %-5.2f\n",
pos[10],xvoc[10],tvoc[10],kx[10]);
        fprintf(rr,"x = %-5.2f f = %-5.4f tg = %-5.2f kc = %-5.2f\n",
pos[15],xvoc[15],tvoc[15],kx[15]);
        fprintf(rr,"x = %-5.2f f = %-5.4f tg = %-5.2f kc = %-5.2f\n",
pos[20],xvoc[20],tvoc[20],kx[20]);
        fprintf(rr,"x = %-5.2f f = %-5.4f tg = %-5.2f kc = %-5.2f\n",
pos[25],xvoc[25],tvoc[25],kx[25]);
        fprintf(rr,"x = %-5.2f f = %-5.4f tg = %-5.2f kc = %-5.2f\n",
pos[30],xvoc[30],tvoc[30],kx[30]);
    }
}

```

```

    fprintf(rr, "x = %-5.2f f = %-5.4f tg = %-5.2f kc = %-5.2f\n",
    pos[35], xvoc[35], tvoc[35], kx[35]);
    fprintf(rr, "x = %-5.2f f = %-5.4f tg = %-5.2f kc = %-5.2f\n",
    pos[40], xvoc[40], tvoc[40], kx[40]);

```

```

    break;
    }
    fclose(rr);
}

```

```

/* Rotinas Auxiliares */

```

```

/* Rotina Viscosidade do Ar (g/cm s) */

```

```

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <float.h>

```

```

float visco(t)
float t;
{
    float vis, taxu0;
    taxu0 = t - 273.15;
    vis = (17.11 + 0.0536 * taxu0) * 1e-5;
    return(vis);
}

```

```

/* Rotina Massa Especifica do Ar (g/cm3) */

```

```

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <float.h>

```

```

float ro(t)
float t;
{
    float roar;
    roar = 0.354 / t;
    return(roar);
}

```

```

/* Rotina Cp do Ar (kcal/kg oC) */

```

```

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <float.h>

```

```

float cp(t)
float t;

```

```

{
float cpar;
double taux1;
taux1 = t - 273.15;
cpar = 2.443e-8 * pow(taux1,2) + 4.44e-6 * taux1 + 0.2402;
return(cpar);
}

```

```
/* Rotina Dvoc,ar (cm2/s) */
```

```

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <float.h>

```

```

/* Dvoc = 1.653e-3 * pow(taxu2,0.9793); Etanol */
/* Dvoc = 9.781e-4 * pow(taxu2,0.9969); Tolueno */
/* Dvoc = 1.450e-3 * pow(taxu2,1.003); Acetona */
/* Dvoc = 9.50e-4 * pow(taxu2,1.001); Acetato de Etila */
/* Dvoc = 9.559e-4 * pow(taxu2,0.9916); n-Hexano */

```

```

float D(t)
float t;
{
float Dvoc;
double taxu2;
taxu2 = t - 273.15;
Dvoc = 9.781e-4 * pow(taxu2,0.9969); /* Tolueno */
return(Dvoc);
}

```

```
/* Rotina Temperatura do Gas (oC) */
```

```

#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <float.h>
float cp();

```

```

float tgas(t,t0,f,pci,Massavoc,Massatotal)
float t,t0,f,pci,Massavoc,Massatotal;
{
float cpgas,alfa,taxu3,taxu4,tg;
cpgas = cp(t);
alfa = Massavoc * pci / (Massatotal * cpgas);
taxu3 = t0 - 273.15;
taxu4 = taxu3 + alfa * f;
tg = taxu4 + 273.15;
return(tg);
}

```

```
/* Rotina para a Conversao */
```

```
#include <stdio.h>
```

```
#include <math.h>
```

```
#include <float.h>
```

```
float fvoc(f,t0,t,kc,A,rob,Ce,Molvoc)
```

```
float f,t0,t,kc,A,rob,Ce,Molvoc;
```

```
{
```

```
float Fvoc,beta,g;
```

```
Fvoc = Molvoc / 60;
```

```
beta = rob * A * Ce / Fvoc;
```

```
g = beta * kc * (1-f) * t0 / t;
```

```
return(g);
```

```
}
```

```
/* Rotina para kc (cm/s) */
```

```
#include <stdio.h>
```

```
#include <math.h>
```

```
#include <float.h>
```

```
float visco();
```

```
float ro();
```

```
float D();
```

```
float kk(t,t0,Qare)
```

```
float Qare,t0;
```

```
double t;
```

```
{
```

```
float A,ap,dp,epsa,R,vis1,roar1,Dvoc1,Qar,Qar1,velo,vel1,ni,D1,kap,k,
```

```
aux1,aux2;
```

```
double Re,Sc;
```

```
vis1 = visco(t);
```

```
roar1 = ro(t);
```

```
Dvoc1 = D(t);
```

```
dp = 0.3;
```

```
R = 82.006;
```

```
epsa = 0.3958;
```

```
A = 113.10;
```

```
ap = 13.94;
```

```
Qar = Qare * t/t0;
```

```
Qar1 = Qar / 60;
```

```
velo = Qar1 / A;
```

```
vel1 = velo / epsa;
```

```
Re = roar1 * dp * velo / vis1;
```

```
ni = vis1 / roar1;
```

```
Sc = ni / Dvoc1;
```

```
aux1 = pow(Re,-0.717);
```

```
aux2 = pow(Sc,-0.667);  
k    = vell * 0.94 * aux1 * aux2;  
kap  = k * ap;  
return(kap);  
}
```

ABSTRACT

The reduction of volatile organic compound (VOC's) by catalytic incineration was studied in a pilot-scale plant containing a fixed bed reactor constituted with palladium supported in alumina catalyst. The experiments with ethanol, toluene, acetone, ethyl acetate, n-hexane and a mixture formed with acetone, ethyl acetate and n-hexane, diluted in air, was conducted in the range of temperature of 200° - 380°C, flow rate of 0,20 - 0,70 Nm³/min and concentration of 300 - 3000 ppmv of VOC. The effect of enthalpy variation due rate reaction was equalize by definition of an energetic base, common to all compounds, which allows to compare the results. The qualitative analysis of results verify the effect of operating parameters on conversion and establish the order compound conversion in relation of reaction rate. The quantitative analysis of results was done with adiabatic model of reator and with global reaction rate assumed as the mass transfer rate of compounds from fluid fase to catalyst surface. The efficiency of heat exchanger, which was used to recorver a part of energy introduced in the system, was determined for several operating conditions. The results indicate that catalytic incineration conversion is more than 98% for VOC's and mixture in adequate operation conditions and the maximum temperature observed in the fixed bed allows to compensate activity change of catalyst.