



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**



MARCELO MARTINS DAS CHAGAS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO
DE ÁCIDO SULFÚRICO INTEGRADA A UMA PLANTA DE GERAÇÃO DE
ENERGIA ELÉTRICA**

UBERLÂNDIA-MG

2021

MARCELO MARTINS DAS CHAGAS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL DE PRODUÇÃO
DE ÁCIDO SULFÚRICO INTEGRADA A UMA PLANTA DE GERAÇÃO DE
ENERGIA ELÉTRICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucienne Lobato Romanielo

UBERLÂNDIA- MG

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C433m Chagas, Marcelo Martins das, 1990-
2021 Modelagem e simulação de uma unidade industrial de produção de ácido sulfúrico integrada a uma planta de geração de energia elétrica [recurso eletrônico] / Marcelo Martins das Chagas. - 2021.

Orientadora: Lucienne Lobato Romanielo.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.8015>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia Química. I. Romanielo, Lucienne Lobato, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

André Carlos Francisco
Bibliotecário - CRB-6/3408



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 14/2021, PPGEQ				
Data:	26 de agosto de 2021	Hora de início:	14:30	Hora de encerramento:	17:30
Matrícula do Discente:	11912EQU008				
Nome do Discente:	Marcelo Martins das Chagas				
Título do Trabalho:	Modelagem e simulação de uma unidade industrial de produção de ácido sulfúrico integrada a uma planta de geração de energia elétrica				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Modelagem, Controle e Otimização de Processos Químicos				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Projeto auxiliado por computador de processos industriais				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Doutores: Rafaella da Fonseca Rodrigues - MOSAIC Fertilizantes e Professores Doutores: José Vicente Hallak D'Angelo - FEQ/Unicamp; Sergio Mauro da Silva Neiro - PPGEQ/UFU e Lucienne Lobato Romanielo - PPGEQ/UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Lucienne Lobato Romanielo apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Lucienne Lobato Romanielo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/08/2021, às 09:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Mauro da Silva Neiro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/08/2021, às 09:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Vicente Hallak Dangelo, Usuário Externo**, em 27/08/2021, às 10:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rafaella da Fonseca Rodrigues, Usuário Externo**, em 27/08/2021, às 10:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3005142** e o código CRC **2A9E54C5**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a minha família, a base que permitiu que eu chegasse até aqui.

À Faculdade de Engenharia Química da UFU pela oportunidade de aprendizado. Em especial, à Prof^a. Lucienne Romanielo, pela orientação, pelo conhecimento compartilhado, pela confiança e por compreender as minhas limitações de tempo.

Ao Prof. Dr. Sérgio Neiro pela ajuda na execução desse trabalho.

À Mosaic Fertilizantes, pela oportunidade de cursar o mestrado e por ser um aprendizado diário de engenharia, fertilizantes e produção de ácido sulfúrico. Agradeço especialmente à Rafaella Rodrigues, por compartilhar a ideia desse Mestrado comigo.

Aos demais colegas de trabalho e, em especial, à Luana Carlette, pela compreensão e ajuda durante o período desse trabalho.

Ao Jean Vitor Ribeiro, pelo companheirismo e suporte durante essa jornada.

RESUMO

Nas próximas décadas, o crescimento populacional demandará aumento da produção de fertilizantes e, por consequência, de suas matérias primas como o ácido sulfúrico. Nesse cenário, o desenvolvimento de modelos computacionais que permitam a otimização dos processos produtivos de toda a cadeia de produção tem sido enfoque de trabalhos recentes. No entanto, o desenvolvimento da modelagem computacional de processos industriais nas últimas décadas ocorreu com avanço limitado na indústria, com destaque para o enfoque dos simuladores comerciais na indústria petroquímica e a disponibilidade ainda restrita de ferramentas de confiabilidade adequada para a modelagem de uma grande variedade de processos industriais. Assim, o desenvolvimento e aplicação de modelos matemáticos é um desafio para diversos setores, como a indústria de fertilizantes fosfatados. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma simulação computacional de uma unidade industrial de produção de ácido sulfúrico integrada a uma planta de geração de energia elétrica, localizadas em Araxá, Minas Gerais, utilizando simuladores comerciais. Foram desenvolvidos e validados modelos para as operações unitárias, componentes e circuitos integrados da unidade industrial de referência. No desenvolvimento dos modelos, foi elaborado um equacionamento matemático para a constante de equilíbrio da oxidação de enxofre e as eficiências isentrópicas de cada sessão da turbina foram calculadas. Para a validação das simulações, os modelos termodinâmicos utilizados para representação dos componentes em cada etapa do processo foram estudados. Os resultados das simulações da reação de oxidação de SO_2 apresentaram correspondência satisfatória com os dados de projeto da unidade industrial de referência tanto no *software COCO*, quanto no *UniSim*, com erro relativo máximo de 3,1%. Para o sistema de geração de vapor integrado ao circuito de gás, os modelos desenvolvidos apresentaram divergências de até 6,7% atribuídas ao grau de superaquecimento predito para o vapor. Para o combustor de enxofre líquido, as simulações realizadas no *software UniSim* apresentaram erros relativos de 9,5%, superiores à modelagem termodinâmica tradicional implementada no *software Maple* (0,3%).

Palavras-chave: modelagem de processos; ácido sulfúrico; turbinas a vapor.

ABSTRACT

In the next few decades, population growth will demand increased production of fertilizers and, consequently, raw materials as sulfuric acid. In this scenario, the recent studies have focused on the development of computational models for process optimization. In the past few decades, process modelling had limited progress in industry. Efforts have been made in model developments focused on petrochemical industry and, hence, there is a lack of mathematical models of satisfactory reliability for a wide range of industrial processes. In this work, a process simulation was developed and validated using project data from an actual industrial sulfuric acid plant located in Araxá, Minas Gerais. Commercial process simulators had been used. Unit operations, components and integrated systems of the industrial plant were modelled. A mathematical formulation was built to describe equilibrium constant behavior for SO₂ oxidation. Isentropic efficiency of two steam turbines were calculated for the model development. To validate the simulations, thermodynamic models were used to express chemical components. Simulation results good agreement with plant data using COCO and UniSim with relative error maximum of 3.1%. For the steam generation system integrated to process gas system, some limitations in the superheater model have been detected, but some refinements must be done. For the sulfur furnace, simulations using UniSim had errors of 9,5% higher than a traditional simulation implemented in Maple (0,3%)

Keywords: process modelling; sulfuric acid; steam turbines.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Histórico de crescimento populacional e projeção para as próximas décadas.....	11
Figura 2 – Representação esquemática de matérias-primas, produtos intermediários e finais na produção de fertilizantes.	15
Figura 3 – Viscosidade do enxofre líquido.	19
Figura 4 – Constante de equilíbrio para a oxidação de SO ₂ como uma função da temperatura.....	22
Figura 5 – Otimização de temperaturas de conversão.....	23
Figura 7 – Fluxos de correntes de vapor, condensado e trabalho em uma turbina a vapor	27
Figura 8 – Expansão adiabática em uma turbina em processo reversível e irreversível.....	29
Figura 9 – Sistema Alpha System	33
Figura 10 – Representação esquemática de algoritmo para desenvolvimento de modelos.....	37
Figura 11 – Representação esquemática do circuito de gás – etapa de obtenção de SO ₂	44
Figura 12 – Representação esquemática do circuito de gás – etapa de conversão de SO ₂ e absorção de SO ₃	45
Figura 13 - Representação esquemática do circuito de ácido.....	46
Figura 14 – Fluxograma de processo da unidade de produção de ácido sulfúrico utilizada como referência	47
Figura 15 – Fluxograma simplificado do circuito de geração de vapor.....	48
Figura 16 – Regiões de validade do Modelo IAPWS-97	49
Figura 17 – Representação esquemática da modelagem da turbina a vapor	51
Figura 18 – Curva de desempenho da turbina a vapor	53

Figura 19 - Trajetória de cálculo para modelagem realizada no software <i>Maple</i>	59
Figura 20 - Fluxograma da modelagem e simulação das turbinas A e B no <i>software COCO</i>	62
Figura 21 - Fluxograma da modelagem e simulação das turbinas no <i>UniSim</i>	64
Figura 22 - Representação do 1º leito do conversor catalítico no <i>COCO</i>	66
Figura 23 - Representação do 1º leito do conversor catalítico no <i>UniSim</i>	66
Figura 24 - Fluxograma de processos dos circuitos de gás e vapor integrados elaborado no <i>software COCO</i>	69
Figura 25 - Fluxograma de processos dos circuitos de gás e vapor integrados elaborado no <i>software UniSim</i>	73
Figura 26 - Representação da fornalha no <i>UniSim</i>	76
Figura 27 - Representação de uma Torre de Absorção no <i>UniSim</i>	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Porcentagem do consumo global de ácido sulfúrico por segmento da indústria.....	17
Tabela 2 – Limites Máximo de Emissão de SO ₂ e SO ₃ conforme resolução N° 436 do CONAMA e Deliberação Normativa COPAM N° 187.	21
Tabela 3 – Geração de energia térmica em uma planta industrial de 1000 t/d, dupla absorção 3+1	31
Tabela 4 – Recuperação de calor em uma planta industrial de 1000 t/d, dupla absorção 3+1	31
Tabela 5 - Valores utilizados para determinação das eficiências obtidos a partir da curva de desempenho da turbina.	53
Tabela 6 – Condições de projeto para as correntes de vapor inseridas no <i>software</i> COCO	54
Tabela 7 – Condições de projeto do gás de entrada de cada leito do conversor.....	56
Tabela 8 – Condições de projeto do gás e da água de alimentação de caldeira	57
Tabela 9 – Condições de projeto do ar atmosférico seco e do enxofre líquido na alimentação da fornalha.	60
Tabela 10 - Condições de projeto das correntes de gás e ácido na alimentação das Torres de Absorção.....	61
Tabela 11 - Eficiências isentrópicas por sessão da turbina e comparação entre as gerações resultantes das simulações e os valores previstos no projeto e de operação atual da unidade industrial.....	63
Tabela 12 - Comparação entre as potências obtidas nas simulações com o <i>UniSim</i> e os valores previstos no projeto e de operação atual da unidade industrial	65
Tabela 13 - Comparação entre projeto da unidade de referência e valores simulados de conversão de SO ₂ e temperatura de saída por leito.....	67
Tabela 14 - Temperatura mínima dos gases no sistema de conversão de SO ₂ e temperatura crítica	68

Tabela 15 - Temperaturas de projeto e resultantes da simulação no <i>COCO</i> para os circuitos de gás e vapor	70
Tabela 16 - Gerações de projeto e resultantes da simulação do <i>COCO</i> dos circuitos de gás e vapor.....	72
Tabela 17 - Temperaturas de projeto e resultantes da simulação no <i>UniSim</i> dos circuitos de gás e vapor	74
Tabela 18 - Gerações de projeto e resultantes da simulação no <i>UniSim</i> dos circuitos de gás e vapor.....	76
Tabela 19 – Temperatura e composição do gás de saída da fornalha obtido em cada modelo executado e dados de projeto da unidade industrial	78
Tabela 20 - Comparativo das condições simuladas de saída da Torre de Absorção Intermediária com os valores de projeto	80
Tabela 21 - Comparativo das condições simuladas de saída da Torre de Absorção Final com os valores de projeto.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASME	American Society of Mechanical Engineers
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COPAM	Conselho Estadual de Política Ambiental
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
IAPWS	International Association for the Properties of Water and Steam
NIST	National Institute of Standards and Technology
NPK	Nitrogênio, Pentóxido de Fósforo e Óxido de Potássio
SAFEHR	Safe Heat Recovery Technology for Sulfuric Acid Plants
SSP	Super Fosfato Simples
TFI	The Fertilizer Institute
TSP	Super Fosfato Triplo

LISTA DE SÍMBOLOS

H	Entalpia
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
K	Kelvin
K _i	Constante de equilíbrio
N ₂	Nitrogênio
O ₂	Oxigênio
P ₂ O ₅	Pentóxido de Fósforo
S	Enxofre
SO ₂	Dióxido de Enxofre
SO ₃	Trióxido de Enxofre
T _c	Temperatura crítica
V ₂ O ₅	Pentóxido de Vanádio
W _e	Trabalho do Eixo
W _e	Trabalho gerado
W _{ise}	Trabalho isentrópico
X	Fração mássica de condensação
γ	Coeficiente de atividade
η	Eficiência isentrópica
Φ	Coeficiente de fugacidade

SUMÁRIO

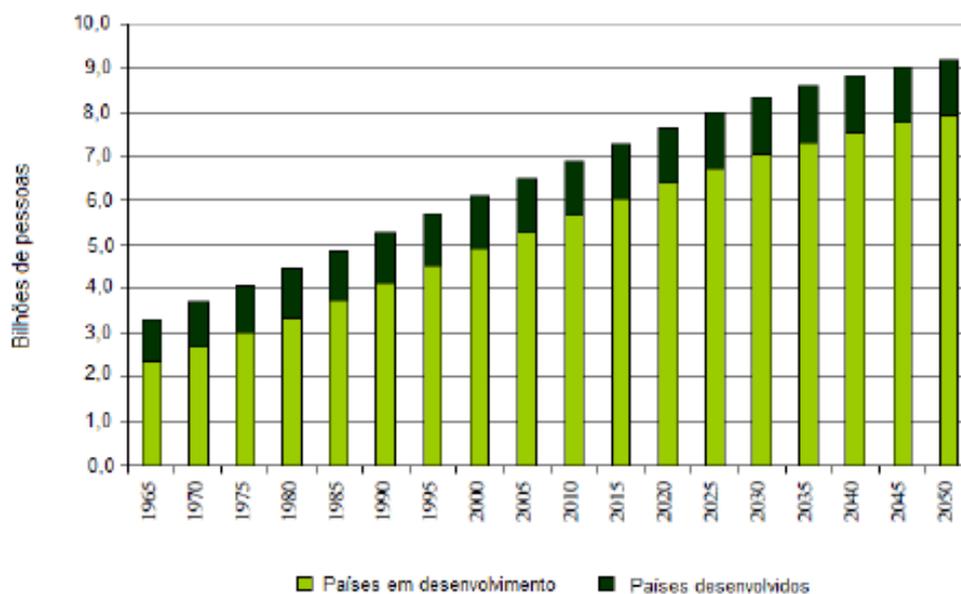
1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 FERTILIZANTES.....	14
2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE ÁCIDO SULFÚRICO	17
2.3 RECUPERAÇÃO DE CALOR EM PLANTAS INDUSTRIAIS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO	25
2.4 MODELAGEM DE PROCESSOS	34
2.5 HISTÓRICO DA MODELAGEM COMPUTACIONAL DE PROCESSOS	38
2.6 MODELAGEM DE PROCESSOS APLICADA À PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO	39
3 METODOLOGIA.....	43
3.1 UNIDADE INDUSTRIAL DE REFERÊNCIA.....	43
3.1.1 Circuito de Gás	43
3.1.2 Circuito de Ácido.....	45
3.1.3 Circuito de Vapor	48
3.2 DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO	49
3.2.1 Simulação do Circuito de Geração de Vapor.....	49
3.2.2 Modelagem do Circuito de Gás - Conversão de SO ₂ em SO ₃	54
3.2.3 Modelagem dos Circuitos de Gás e Vapor integrados.....	56
3.2.4 Modelagem dos Circuitos de Gás e de Alimentação de Enxofre – Combustão de Enxofre	57
3.2.5 Modelagem do Circuito de Gás – Absorção de SO ₃	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO DO CIRCUITO DE GERAÇÃO DE VAPOR.....	62
4.2 VALIDAÇÃO DO MODELO DA CONVERSÃO DE SO ₂	65
4.3 VALIDAÇÃO DO MODELO DOS CIRCUITOS INTEGRADOS DE GÁS E VAPOR	68
4.4 INFLUÊNCIA DO MODELO TERMODINÂMICO NA SIMULAÇÃO DO QUEIMADOR DE ENXOFRE.....	76
4.5 VALIDAÇÃO DO MODELO DE ABSORÇÃO DE SO ₃	79

5 CONCLUSÕES E CONTINUIDADE DO TRABALHO	81
5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	82
REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

A Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) estima que será necessário o crescimento da produção de alimentos em 70% até o ano de 2050 em função, principalmente, da previsão de aumento da população mundial (Figura 1). Estima-se também que, neste mesmo período, a produção anual de cereais terá de aumentar de 2,1 bilhões de toneladas por ano para 3,1 bilhões e a oferta de carne terá de ser elevada de 200 milhões para 470 milhões de toneladas (FAO, 2009). Dessa forma, o uso dos fertilizantes se faz necessário para que haja um aumento efetivo de produtividade na agricultura de forma a garantir o suprimento de alimentos para toda a população. Nesse cenário, diferentes áreas de pesquisa têm concentrado esforços na busca por maiores eficiências nos parques industriais de produção de fertilizantes.

Figura 1 – Histórico de crescimento populacional e projeção para as próximas décadas.



Fonte: Adaptado de FAO, 2009.

No Brasil, o consumo dos fertilizantes minerais fosfatados tem destaque dentre as opções disponíveis. Para a produção de fertilizantes fosfatados de baixa concentração (usualmente de cerca 18% de fosfato solúvel), denominados de fosfatos supersimples (SSP), a rocha fosfática e o ácido sulfúrico reagem em presença de água para a formação dos compostos de fósforo de elevada solubilidade. O ácido

sulfúrico pode ser utilizado também para obtenção de ácido fosfórico e produção de fertilizantes fosfatados de alta concentração de fósforo solúvel. Dessa forma, o ácido sulfúrico é uma matéria prima de grande relevância para a cadeia de produção de fertilizantes minerais.

O ácido sulfúrico utilizado nesses processos pode ser obtido de outras empresas do mercado ou produzido internamente no próprio complexo industrial de fertilizantes a partir de uma rota química usualmente conhecida como processo de contato com obtenção de dióxido de enxofre (SO_2) a partir da queima do enxofre. Como as reações químicas para obtenção do ácido sulfúrico nessa rota industrial são exotérmicas, uma das vantagens competitivas da produção do ácido sulfúrico em um parque industrial de produção de fertilizantes fosfatados é a geração de vapor a partir da recuperação de calor reacional.

O vapor gerado pode ser utilizado para a geração de energia elétrica em turbinas a vapor. Dessa forma, a energia recuperada como geração de vapor implica em reduzir a aquisição de energia da rede de comercialização e distribuição, contribuindo para a redução dos custos de produção e maior competitividade dos complexos que detém essa tecnologia.

Nesse cenário, é importante destacar que a indústria de fertilizantes é uma indústria de alto consumo energético. Comumente soma-se a isso o uso de equipamentos obsoletos, de motores de baixo rendimento e alto consumo energético. Estima-se que a produção de fertilizantes é responsável por uma parcela de 1,2% do consumo mundial de energia. Segundo o *The Fertilizer Institute* (TFI), as companhias produtoras de fertilizantes que fazem parte da associação reportam o uso de 11,3 gigajoules (GJ) de energia por tonelada de fertilizante produzida. Em 2017, foi reportada a recuperação de 101,8 milhões de GJ. Esse consumo energético, se não tivesse sido recuperado, representaria uma compra adicional de energia da rede de comercialização (TFI).

Nesse cenário, a busca por alternativas de aumento de eficiência energética tem recebido atenção nas unidades de produção de fertilizantes. Para os complexos de geração de fertilizantes fosfatados, os trabalhos não se restringem somente à otimização de consumo, mas, focam principalmente na maximização da cogeração de vapor e energia de forma mais eficiente. Nesse sentido, as simulações e modelagens computacionais tem sido consideradas ferramentas de grande relevância.

O desenvolvimento da modelagem e simulação computacional de processos industriais nas últimas décadas ocorreu à medida que acompanhou o desenvolvimento da tecnologia da informação, ao passo que foi possível aplicar ferramentas computacionais às teorias de conservação de massa, de energia e de momento. No entanto, esses desenvolvimentos ocorreram com maior destaque no ensino e nas universidades, mas ainda com uma modesta penetração na indústria. Pode-se destacar ainda a falta de ferramentas de alta confiabilidade para a modelagem e simulação de uma grande variedade de processos industriais, além do enfoque geral dos simuladores comerciais existentes na indústria petroquímica. Assim, o desenvolvimento eficaz e eficiente de modelos matemáticos para processos industriais novos e processos não tradicionais é ainda considerado um desafio para a aplicação da modelagem e simulação de processos na engenharia de processos industriais (HANGOS; CAMERON, 2001).

Em virtude do exposto, o objetivo geral desse trabalho é o desenvolvimento de um modelo computacional de uma unidade industrial de produção de ácido sulfúrico a partir da queima de enxofre associada a uma planta de geração de energia elétrica, localizadas em Araxá, Minas Gerais, para ser utilizado em análises de eficiência de geração de energia da unidade. Os objetivos específicos são delineados na sequência:

- a) Desenvolver simulação computacional de processos para as operações unitárias, componentes e circuitos (sessões) de uma unidade industrial de ácido sulfúrico;
- b) Calcular eficiência isentrópica das turbinas a vapor utilizadas na unidade de produção de ácido sulfúrico referência;
- c) Validar o simulador desenvolvido por meio de utilização de dados de projeto e dados reais de operação de uma unidade industrial;
- d) Avaliar a influência da seleção do modelo termodinâmico na modelagem da câmara de combustão de enxofre;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

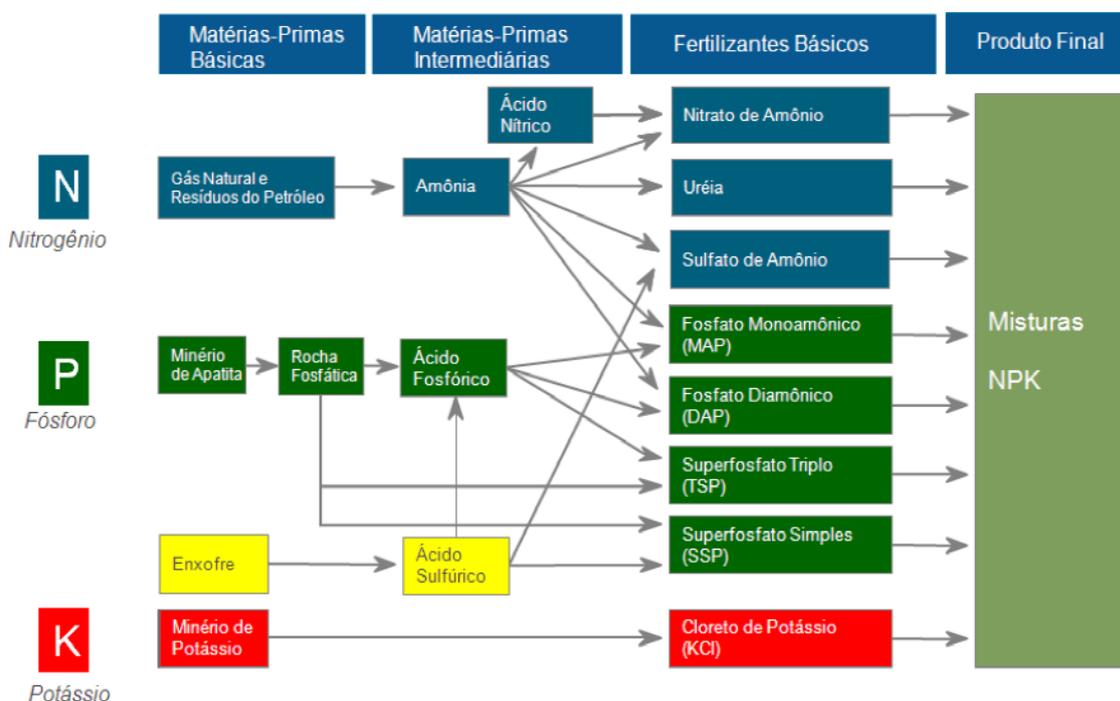
2.1 FERTILIZANTES

Fertilizantes são materiais que contém um ou mais nutrientes na forma assimilável, ou seja, disponível para a absorção das plantas em quantidade previamente conhecida. Esses nutrientes são elementos químicos essenciais para o desenvolvimento do vegetal, com destaque para os nutrientes primários: nitrogênio, fósforo e potássio. Usualmente estes nutrientes são incorporados pelas plantas na forma de solução solúvel em água ou ainda por meio da formação de diferentes compostos químicos, com graus de solubilidade também diferentes (ISHERWOOD, 2000).

As principais matérias-primas para a produção dos fertilizantes incluem a amônia para a produção de formulações nitrogenadas, o minério da apatita para a obtenção de fertilizantes fosfatados, e o minério de potássio para a produção de cloreto de potássio. O processamento dessas matérias-primas, seja por meio do beneficiamento mineral ou rotas de processo químicas, visa a disponibilização dos nutrientes em uma forma absorvível pelas plantas. Para ser absorvível, um nutriente usualmente precisa ser solúvel em água ou em compostos gerados no solo por ação bacteriana ou de outros mecanismos (ISHERWOOD, 2000).

As formulações de fertilizantes são usualmente chamadas de NPK, em referência aos três nutrientes essenciais primários, em proporção adequada para a demanda a ser utilizada. A Figura 2 apresenta uma representação esquemática com os principais fertilizantes industrializados que podem ser combinados em processos de mistura. A determinação da formulação e da dosagem dos fertilizantes no solo são executadas conforme resultados analíticos dos teores dos macro e micronutrientes presentes no solo, após análise de fatores agronômicos e conforme cultura a ser plantada (ISHERWOOD, 2000).

Figura 2 – Representação esquemática de matérias-primas, produtos intermediários e finais na produção de fertilizantes.



Fonte: MOSAIC FERTILIZANTES, 2021.

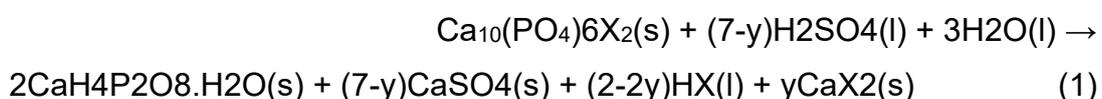
O fósforo é o principal nutriente responsável pela geração e energia para produção vegetal. É necessário para a fotossíntese, para a reprodução, e participa ativamente do processo de crescimento e sustentação corporal dos vegetais e animais (DNPM, 2010).

Em função da sua alta reatividade, o fósforo é usualmente encontrado na natureza na sua forma mais oxidada, principalmente em rochas fosfáticas (DNPM, 2010). A rocha fosfática é, portanto, a principal fornecedora de fósforo economicamente viável para a produção de fertilizantes fosfatados e demais finalidades (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2012).

As rotas industriais para a obtenção de fertilizantes fosfatados industrializados surgiram com o objetivo de incrementar a solubilidade instantânea da rocha fosfática, permitindo a disponibilização do conteúdo de fósforo para absorção das lavouras. A primeira forma solúvel do fósforo amplamente utilizada pela agricultura foi o superfosfato simples (SSP), que apresenta baixa concentração de fósforo (18 a 21% de P_2O_5). O superfosfato simples é obtido industrialmente através da reação direta entre a rocha fosfática e ácido sulfúrico diluído em água (TVA, 1964).

Já o superfosfato triplo (TSP) é obtido pela reação entre o concentrado de rocha fosfática e o ácido fosfórico, e apresenta maior concentração de P_2O_5 solúvel do que o SSP, podendo variar entre 44% e 48%. O ácido fosfórico é obtido, por sua vez, é obtido industrialmente pela reação da rocha fosfática com o ácido sulfúrico.

A apatita é o principal mineral constituinte da rocha fosfática, e sua reação direta com o ácido sulfúrico em diluição na produção de SSP pode ser escrita conforme descrito na Equação 1, onde X pode ser F, OH, $\frac{1}{2} CO_3$, Cl ou $\frac{1}{2} SiF_6$ e y é a fração não reagida do CaX_2 , oriundo da apatita. O principal produto obtido é o fosfato monocálcico monohidratado, que apresenta solubilidade elevada em água.



A indústria de fertilizantes fosfatados é o principal consumidor de ácido sulfúrico. Em 2017, o segmento de fertilizantes foi responsável pelo consumo de 60% do mercado global desse ácido (RESEARCH AND MARKETS, 2018). Em 2006, a partição do volume global de ácido de ácido destinado a produção de fertilizantes já era próximo desse valor (Tabela 1). Nesse cenário, para atender às demandas internas por ácido sulfúrico para produção de fertilizantes fosfatados e eliminar a dependência de eventuais flutuações de mercado, é uma decisão estratégica usual a implantação de uma unidade produtora de ácido sulfúrico em um complexo de produção de fertilizantes após avaliações de viabilidade técnica e financeira.

Tabela 1 – Porcentagem do consumo global de ácido sulfúrico por segmento da indústria.

Uso	% do consumo total
Fertilizantes fosfatados	60
Químicos	11
Outros fertilizantes e químicos agrícolas	10
Lixiviação de minério	7
Refinaria de petróleo	5
Plásticos e borrachas	3
Pigmentos	2
Papel e celulose	2

Fonte: KING; DAVENPORT; MOATS, 2006.

Conforme detalhado na Tabela 1, o ácido sulfúrico é utilizado também na produção de uma grande variedade de químicos, no processamento de diferentes metais, como eletrólito em baterias usualmente utilizadas em motores automotivos e na remoção de impurezas da gasolina e de outros produtos obtidos a partir do refino do petróleo. Em função dessa vasta gama de aplicações em processos industriais, o volume de produção e consumo de ácido sulfúrico de um país é usualmente utilizado como um indicador do seu desenvolvimento industrial (KING; DAVENPORT; MOATS, 2006).

2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE ÁCIDO SULFÚRICO

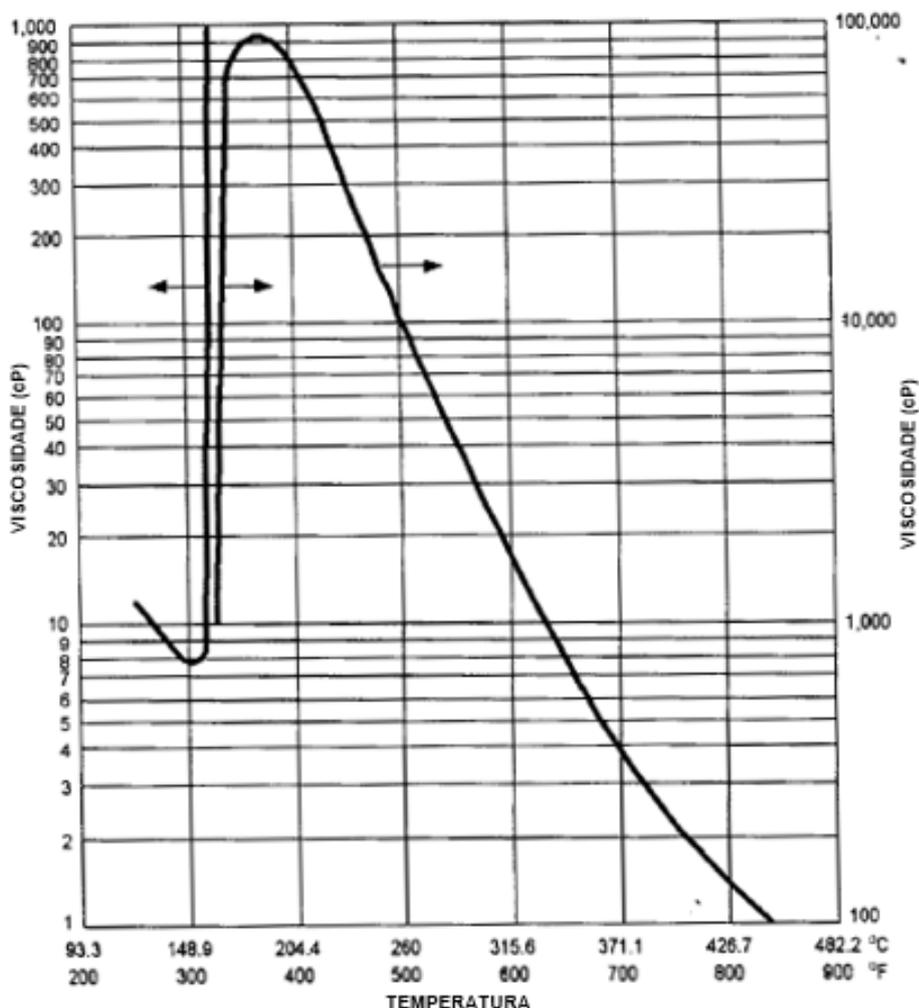
A produção industrial do ácido sulfúrico ocorre a partir do enxofre elementar como matéria prima ou pela recuperação de gases residuais dos processos metalúrgicos que contenham óxidos de enxofre. A seleção da rota de processo a ser utilizada depende da finalidade do ácido a ser produzido e de avaliações de viabilidade técnico e comercial (MB CONSULTORES, 2021). Em complexos industriais metalúrgicos onde há ocorrência de gases efluentes que contenham óxidos de enxofre, as fábricas de ácido sulfúrico são instaladas para a produção do ácido como um subproduto do processo ao mesmo tempo em que os gases efluentes são secos, limpos e tratados antes de serem enviados para a atmosfera.

No entanto, no Brasil, o processo mais comumente utilizado é a partir de enxofre elementar, principalmente nos complexos de produção de fertilizantes fosfatados (MB CONSULTORES, 2021). O ácido sulfúrico é produzido para ser utilizado como uma matéria prima da cadeia de produção dos fertilizantes fosfatados dentro do próprio parque industrial, compondo uma integração vertical das rotas de processo.

A produção a partir do enxofre elementar se inicia com a fusão do enxofre sólido em um tanque com serpentinas que utilizam vapor de baixa pressão como fluido de aquecimento. Após a fusão, o enxofre líquido é neutralizado e direcionado a uma etapa de filtração para remoção das impurezas, principalmente as cinzas.

À medida que a temperatura varia, a constituição molecular do enxofre líquido provoca mudanças significativas nas propriedades da substância, principalmente na viscosidade. Abaixo de 159,0 °C, o enxofre líquido existe na forma de anéis S₈ com comportamento usual de redução de viscosidade à medida que se aumenta a temperatura. No entanto, acima de 159,0 °C, ocorre um aumento brusco da viscosidade, atribuído à formação de cadeias poliméricas. A viscosidade atinge um máximo em 187,0 °C, quando começa a reduzir uma vez que as cadeias poliméricas começam a ser quebradas com aumento da temperatura. A Figura 3 apresenta a curva típica de temperatura para o enxofre (LOUIE, 2005). Dessa forma, o controle da temperatura do enxofre acima do ponto de fusão (119,0 °C) e abaixo de 159,0 °C é crítico para etapas de filtração, bombeamento, estocagem e queima de enxofre.

Figura 3 – Viscosidade do enxofre líquido.

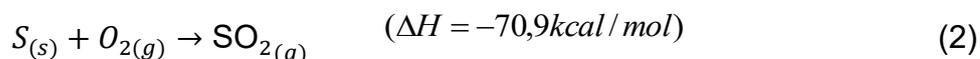


Fonte: LOUIE, 2005.

O ácido sulfúrico é obtido em escala industrial por meio da tecnologia de contato, atualmente empregada na quase totalidade das instalações industriais. Essa tecnologia consiste basicamente na queima de enxofre elementar (S) com o ar atmosférico seco para formar dióxido de enxofre (SO₂), seguida da reação do dióxido de enxofre com oxigênio (O₂) para formar trióxido de enxofre (SO₃), e, por fim, na combinação do trióxido de enxofre com água (H₂O) para formar a solução contendo ácido sulfúrico (H₂SO₄) em concentração entre 98,3 % – 98,8 % (KING; DAVENPORT; MOATS, 2006).

Na primeira etapa, objetivando a obtenção do SO₂, ocorre a combustão do enxofre com o oxigênio contido no ar atmosférico previamente seco como comburente. A reação química está indicada na Equação 2. A operação prévia de secagem do ar alimentado tem como objetivo principal impedir a formação de ácidos

sulfurosos ou sulfúrico nas tubulações e equipamentos da unidade, que poderiam ocorrer mediante a reação do SO₂ e do SO₃ com a umidade do ar.



Esta reação ocorre em uma câmara isolada termicamente, denominada usualmente como fornalha ou queimador. O enxofre é vaporizado pelo próprio calor da combustão, e quando no estado gasoso, reage com o oxigênio. Como a reação é exotérmica, o meio reacional tem sua temperatura elevada para a faixa de 1000,0 a 1100,0 °C aproximadamente (MB CONSULTORES, 2021).

As unidades de ácido sulfúrico que utilizam o processo de contato operam com uma concentração de 8 a 12 % de SO₂ em volume na saída da fornalha. Operando em concentrações maiores (mais próximo a 12 %), a massa de ar diluente é menor e, conseqüentemente, o gás efluente atinge uma temperatura maior. Outra vantagem em operar com uma alta concentração de SO₂ é representada pelo menor volume de gás a ser movimentado ao longo da instalação, o que implica em menor consumo energético para deslocamento da massa gasosa por meio de sopradores ou ventiladores (MB CONSULTORES, 2021).

A mistura gasosa efluente da câmara de combustão, contendo N₂, O₂, SO₂ e baixas concentrações de SO₃, é resfriada e alimentada a um reator, onde em meio catalítico ocorre a reação de oxidação do SO₂, representada pela Equação 3.



Na indústria, essa reação é referida usualmente como conversão de SO₂ ou somente conversão e o reator é denominado conversor. Essa reação ocorre na presença de um leito de catalisador, que são, na maioria dos processos, compostos por pentóxido de vanádio (V₂O₅). Na prática, nos catalisadores convencionais a velocidade de reação é praticamente nula abaixo de 400,0°C. Nesta temperatura, o V₂O₅ torna-se insolúvel na massa fundida de pirossulfato alcalino presente no catalisador, ficando por este motivo desativado (GARCIA-LABIANO *et al.*, 2016).

Em função da reversibilidade da reação de oxidação de SO₂ e dos limites máximos de emissão de SO₂ não convertido definidos pelas legislações vigentes, o rendimento da oxidação de SO₂ deve ser maximizado e é, com frequência, tido como

uma das restrições para as capacidades de produção de diversas unidades de produção de ácido sulfúrico.

As legislações brasileira e de Minas Gerais preveem emissão máxima de 2,0 kg SO₂/t H₂SO₄ (100 %) produzida, o que corresponde a um rendimento mínimo de 99,70 % da reação oxidação de SO₂. A resolução N° 436 do CONAMA define os parâmetros a serem respeitados nas emissões atmosféricas em fontes estacionárias na fabricação de Ácido Sulfúrico (Tabela 2). Além do previsto pela legislação federal, a Deliberação Normativa COPAM N° 187, de 19 de setembro de 2013 apresenta limite mais restritivo para a emissão de SO₃ e nevoa ácida, também apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Limites Máximo de Emissão de SO₂ e SO₃ conforme resolução N° 436 do CONAMA e Deliberação Normativa COPAM N° 187.

Unidade	Legislação	Âmbito	Limite Máximo para Emissão de SO ₂	Limite Máximo para Emissão de SO ₃
Produção de Ácido Sulfúrico	Resolução N° 436 do CONAMA	Nacional	2,0 kg/t de H ₂ SO ₄ a 100 %	0,15 kg/t de H ₂ SO ₄ a 100 %
Produção de Ácido Sulfúrico	Deliberação Normativa COPAM N° 187	Estadual (Minas Gerais)	2,0 kg/t de H ₂ SO ₄ a 100 %	0,075 kg/t de H ₂ SO ₄ a 100 %

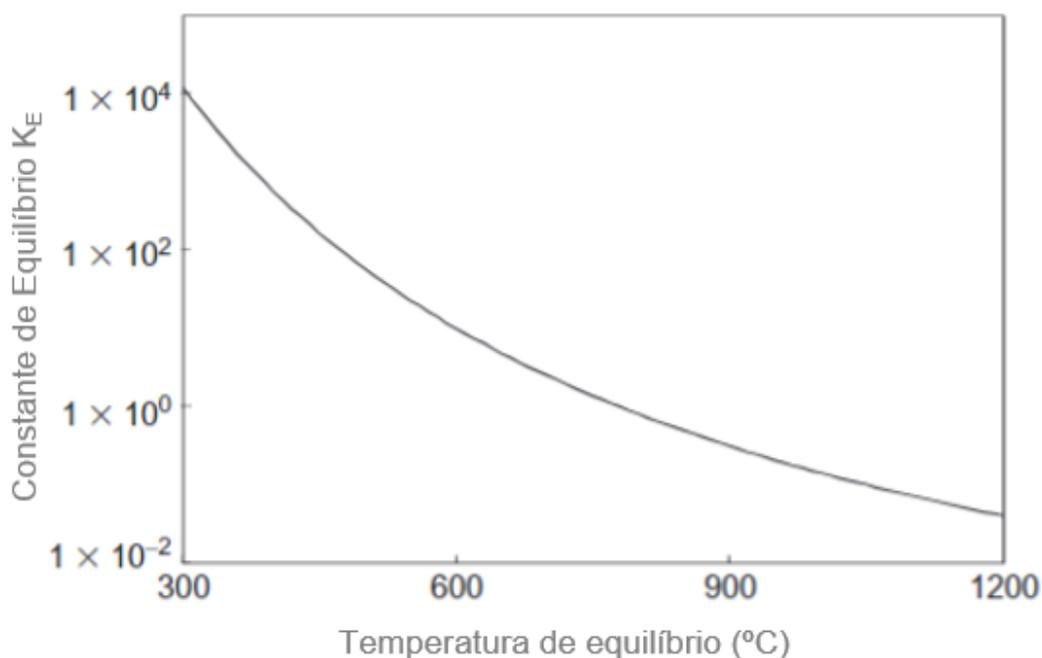
Fonte: CONAMA, 2011; COPAM, 2013.

Diante desse cenário, para maximizar a conversão, os projetos das unidades contam com reatores de múltiplos estágios (múltiplos leitos catalíticos) e resfriamento do gás entre leitos, utilizando os princípios do deslocamento de equilíbrio químico. Outra tecnologia que favorece a otimização da conversão de SO₂ são as operações de dupla absorção, que serão descritas com mais detalhe nesse item.

As etapas de resfriamento do gás entre os leitos são empregadas uma vez que a reação é exotérmica e ocorre a elevação da temperatura do meio reacional nos leitos catalíticos. Essa elevação de temperatura desloca o equilíbrio atuando desfavoravelmente no sentido de formação de SO₃, produto que se deseja maximizar. Portanto, o resfriamento entre os leitos atua no sentido do deslocamento do equilíbrio da reação para a formação do SO₃. A Figura 4 apresenta a constante de equilíbrio da oxidação de SO₂ como uma função da temperatura. É possível verificar que a

constante tem seu valor reduzido em 105 vezes ao elevar a temperatura do meio reacional de 300,0 para 1200,0°C, comportamento característico de uma reação exotérmica (KING; DAVENPORT; MOATS, 2006).

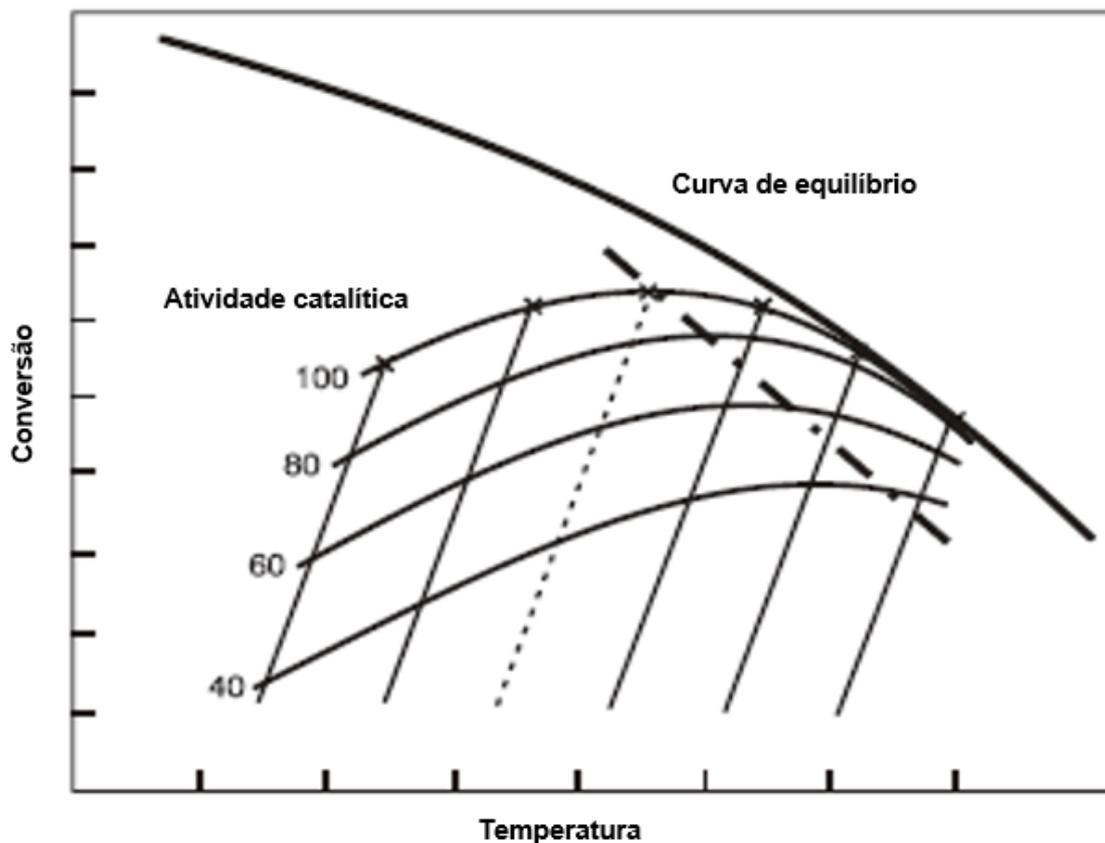
Figura 4 – Constante de equilíbrio para a oxidação de SO₂ como uma função da temperatura.



Fonte: Adaptado de KING; DAVENPORT; MOATS, 2006.

Por outro lado, como a atividade do catalisador aumenta com a temperatura, uma operação que vise à maximização da produção de SO₃ requer um balanço apropriado entre os efeitos opostos da cinética de reação e do equilíbrio químico, conforme representado na Figura 5. Usualmente, os projetos das unidades industriais prevêm volume e perfil catalítico que permita que as condições ótimas de reação sejam alcançadas, de forma que a conversão se aproxime do limite determinado pelo equilíbrio termodinâmico. Tem-se então uma temperatura ótima de entrada do leito que permita a maximização da conversão, dada uma determinada concentração de SO₂ de entrada e para determinada massa catalítica de atividade específica. Temperaturas maiores ou menores implicarão em perda de rendimento.

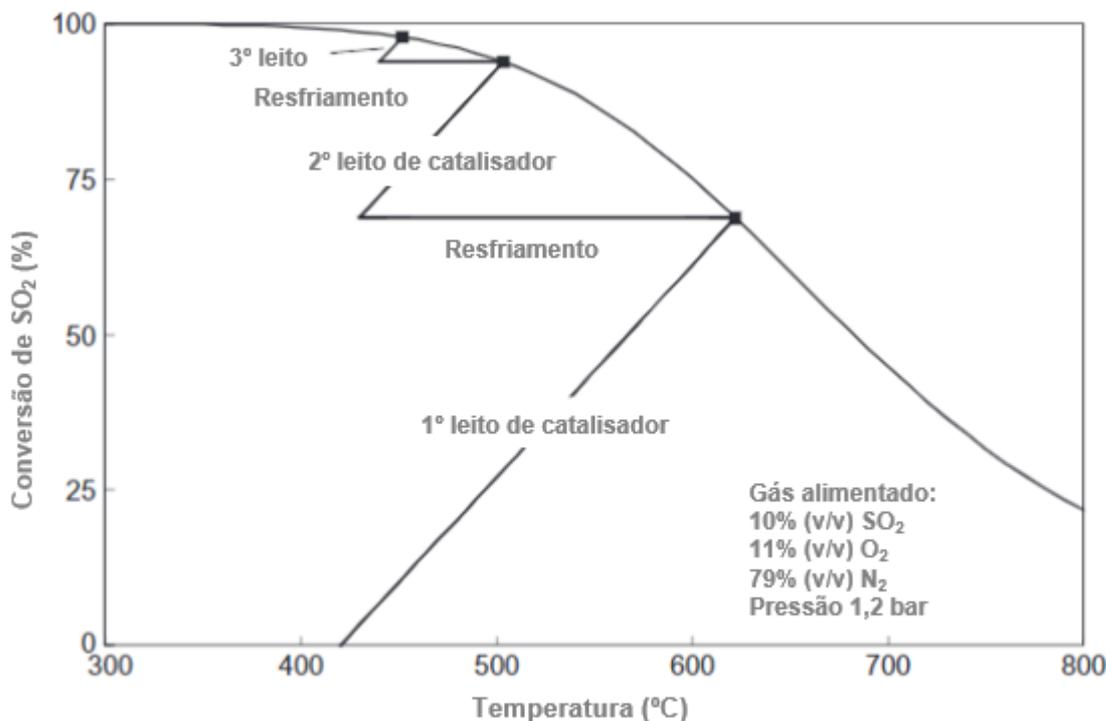
Figura 5 – Otimização de temperaturas de conversão.



Fonte: Adaptado de HANSEN, 2009.

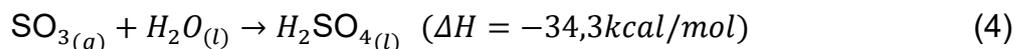
Nas etapas de resfriamento indireto, o calor gerado na reação de conversão é removido do meio reacional por meio de trocadores de calor, em que o fluido quente é o gás de processo na saída de um dos leitos catalíticos enquanto o fluido frio pode ser água, vapor ou ainda gás rico em SO_3 e SO_2 em diferente posição no processo a uma temperatura mais fria. Após o resfriamento indireto, o gás é redirecionado ao próximo leito catalítico do conversor. Usualmente as unidades industriais são projetadas com quatro leitos.

Como o calor específico dos gases não varia substancialmente ao longo do processo de oxidação, é possível representar a evolução da reação de acordo com o gráfico de temperatura versus conversão representado na Figura 6 (MB Consultores, 2021). As linhas inclinadas representam o aumento de temperatura e conversão à medida que a reação avança nos leitos catalíticos, enquanto as linhas horizontais representam as operações de resfriamento entre os leitos.

Figura 6 – Conversão de SO₂ vs. temperatura do gás.

Fonte: Adaptado de KING; DAVENPORT; MOATS, 2006.

A última reação do processo envolve a absorção do SO₃ formado na reação de oxidação catalítica do SO₂. Para absorver o SO₃, a massa gasosa efluente do conversor é direcionada para uma torre recheada em contra-corrente com uma solução de ácido sulfúrico a 98,3-98,8 %. A água de diluição presente no agente absorvente reage com SO₃, como indicado na Equação 4.



O processo mais comumente utilizado é o processo de contato de dupla absorção, em que o gás de processo é alimentado em uma torre de absorção intermediária para absorção do SO₃ quase que em totalidade, com o objetivo de deslocar o equilíbrio da reação de oxidação de SO₂ no sentido de formação de mais SO₃. À medida que a conversão de SO₂ em SO₃ avança, ocorre um aumento da concentração de SO₃, que contribui para o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido de dissociação de SO₃ (reação inversa). Esse efeito tende para zero quando a referida concentração se aproxima daquela definida pelas condições de equilíbrio da reação. Atingida tal condição, o prosseguimento da reação, mantidas constantes

as demais variáveis de processo, demanda a remoção do SO_3 do meio reacional. Com a adoção de tal medida, o sistema tende a um novo equilíbrio com formação adicional de SO_3 . Isso é utilizado em unidades de dupla absorção (BEER, 1978).

As unidades de dupla absorção podem ter layout 2+2 ou 3+1. As plantas 2+2 são aquelas em que o gás é direcionado para uma etapa de absorção intermediária depois de passar por dois leitos catalíticos. Após a etapa de absorção, há mais dois leitos seguidos da Torre de Absorção Final. Já os processos 3+1 preveem três leitos catalíticos antes da etapa de absorção intermediária. O gás é, então, direcionado para um quarto leito seguido da Torre de Absorção Final.

Já no processo de simples contato, a alimentação do conversor atravessa todos os leitos de catalisador (usualmente quatro) sofrendo apenas resfriamento direto ou indireto entre os passes do conversor. O equilíbrio estabelecido nessas condições permite atingir uma conversão de, no máximo, 98% havendo, portanto, uma perda de quase 2% de SO_2 não convertido (BEER, 1978).

As operações de combustão de enxofre, conversão de SO_2 e absorção de SO_3 , somadas aos trocadores de calor para resfriamento dos gases entre os leitos são comumente referidas em uma unidade industrial como circuito de gás.

O ácido que é direcionado para as Torres de Absorção, permanece em recirculação na unidade, tendo sua temperatura, concentração e vazão volumétrica controladas de forma a favorecer o rendimento das etapas de secagem do ar e absorção de SO_3 . A temperatura é controlada em trocadores de calor enquanto a concentração é controlada por meio da adição de água de diluição para compensar o aumento de concentração de ácido sulfúrico formado pela absorção do SO_3 . Todos esses equipamentos são comumente referidos como circuito de ácido, no entanto, nas Torres de Absorção, ocorre uma operação integrada dos dois circuitos, de gás e ácido.

2.3 RECUPERAÇÃO DE CALOR EM PLANTAS INDUSTRIAIS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

Conforme detalhado no item 2.2, todas as reações químicas envolvidas no processo industrial de produção de ácido sulfúrico a partir de enxofre elementar são exotérmicas. Usualmente a liberação de energia térmica na combustão de enxofre é suficiente para elevar a temperatura do meio reacional até cerca de 1050°C . No

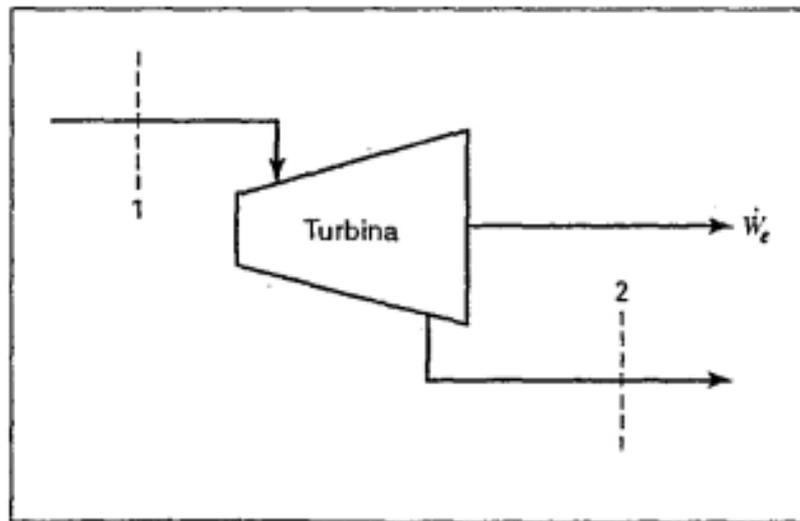
entanto, esses gases gerados precisam ser resfriados até aproximadamente 420 °C antes de serem alimentados no conversor, condição próxima às temperaturas de ativação dos catalisadores. Dessa forma, após o queimador do enxofre e antes do conversor, os gases são direcionados para uma caldeira, em que parte da energia térmica é recuperada para gerar vapor d'água (MB CONSULTORES, 2021).

O vapor saturado produzido na caldeira de recuperação de calor é superaquecido antes de ser direcionado para turbinas a vapor. Em plantas de ácido sulfúrico, Superaquecedor é o nome dado a um trocador de calor, usualmente casco e tubo, em que o gás rico em SO_3 e SO_2 após o 1º leito do conversor fornece energia térmica para o vapor.

Em seguida, o vapor, já na condição de superaquecimento é alimentado nas turbinas a vapor para produção de energia elétrica (MB CONSULTORES, 2021). Uma turbina a vapor é um equipamento que converte a energia de um fluido a alta pressão em trabalho no eixo. Ao passar por um bocal convergente na entrada da turbina, a velocidade do gás aumenta, convertendo energia interna em cinética. Por sua vez, essa energia cinética é convertida em trabalho no eixo quando a corrente colide sobre as pás fixadas em um eixo que gira. Assim, uma turbina é constituída por conjuntos alternados de bocais e pás giratórias através dos quais vapor escoar em um processo de expansão em estado estacionário. O resultado global é a conversão da energia interna de uma corrente a alta pressão em trabalho no eixo (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Uma parcela do fluxo do vapor pode ser extraído da turbina à uma pressão intermediária para ser utilizado no processo ou pode ser levado à condição de condensação. A Figura 7 apresenta uma representação esquemática dos fluxos em uma turbina, em que 1 é a corrente de alimentação de vapor, 2 a corrente de saída (em uma turbina de condensação, trata-se de condensado) e W_e é o trabalho gerado (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Figura 7 – Fluxos de correntes de vapor, condensado e trabalho em uma turbina a vapor



Fonte: SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007

O balanço de energia de uma turbina a vapor pode ser obtido a partir do balanço de energia geral, conforme Equação 5

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} = -\Sigma\Delta\left[\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg\right)\dot{m}\right]_{cor} + \dot{Q} + \dot{W} \quad (5)$$

Sendo $\frac{d(mU)_{vc}}{dt}$ a taxa de variação de energia no interior de um volume de controle (kJ/s), H é a entalpia (kJ/kg), u a velocidade média da corrente (m/s), z a elevação em relação a um nível de referência (m), g a aceleração da gravidade local (m/s^2), \dot{m} a taxa mássica (kg/s), o subíndice *cor* indica que as composições de energia devem ser consideradas para cada corrente individualmente, enquanto o $-\Delta$ indica a variação do que é alimentado e do que sai do volume de controle. \dot{Q} é a taxa de transferência de calor (kJ/s) enquanto \dot{W} é a taxa de trabalho (kJ/s).

No equacionamento do balanço de energia para as turbinas a vapor, assume-se o estado estacionário e sistema adiabático. O termo da energia potencial é omitido, uma vez que projetos de turbina preveem mínimas variações de elevação entre entrada e saída. Também são desconsiderados os efeitos de diferença de velocidades de fluido na entrada e na saída, uma vez que os dimensionamentos dos equipamentos minimizam esse efeito. Dessa forma, o balanço de energia para turbinas a vapor é usualmente apresentado conforme Equação 6.

$$W_e = H_2 - H_1 \quad (6)$$

Em que H_2 é a entalpia (kJ/kg) do vapor na condição de saída, H_1 é a entalpia na condição de alimentação (kJ/kg) e W_e é a energia gerada por unidade de massa do vapor admitido na turbina (kJ/kg).

O trabalho isentrópico ($W_{e,ise}$), apresentado na Equação 7, corresponde à potência máxima que pode ser obtida de uma turbina adiabática para determinadas condições de entrada e pressão de descarga. Nessa condição, admite-se que o vapor no interior da turbina se expande adiabática e reversivelmente, ou seja, isentropicamente.

$$W_{e,ise} = H_{2'} - H_1 \quad (7)$$

Em que $H_{2'}$ é a entalpia do vapor na saída da turbina, em um processo reversível e adiabático (kJ/kg).

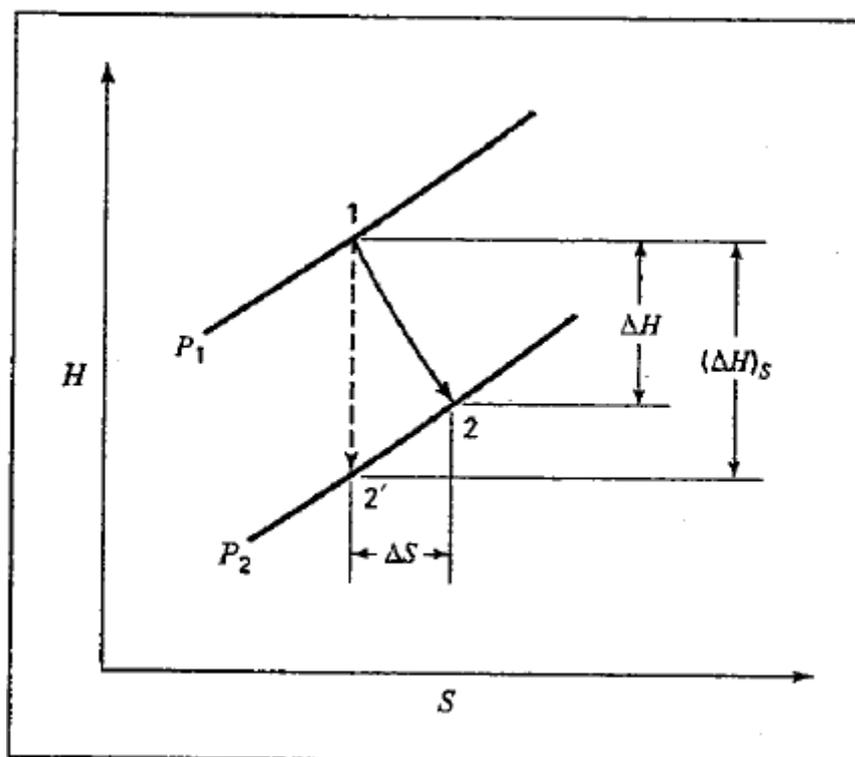
Turbinas reais produzem trabalho menor, uma vez que o processo de expansão real é irreversível. Assim, um parâmetro usualmente considerado como um indicador de performance de turbinas a vapor é a eficiência isentrópica, também chamada por eficiência adiabática ou somente eficiência da turbina, que comumente apresenta valores entre 0,7 e 0,8. A eficiência da turbina é determinada pela razão entre o trabalho real resultante da turbina e o trabalho isentrópico, conforme apresentado na Equação 8 (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$\eta = \frac{\text{Trabalho Real}}{\text{Trabalho Isentrópico}} = \frac{W_e}{W_{e,ise}} = \frac{H_2 - H_1}{H_{2'} - H_1} = \frac{\Delta H}{\Delta H_S} \quad (8)$$

Em que η é eficiência isentrópica e ΔH_S é o delta H isoentrópico.

A Figura 8 apresenta as diferenças entre uma expansão real irreversível (do ponto 1 ao ponto 2) e uma expansão reversível (do ponto 1 ao ponto 2') com a mesma pressão de descarga P_2 . Quanto maior a irreversibilidade do processo, mais deslocado para a direita estará o ponto 2. Assim, menor a diferença de entalpia entre as correntes de entrada e saída, característica de um processo menos eficiente.

Figura 8 – Expansão adiabática em uma turbina em processo reversível e irreversível.



Fonte: SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007.

Tipicamente o comportamento de uma turbina ou outro equipamento rotativo é representado por curvas de desempenho fornecidas pelo fabricante do equipamento. A curva de desempenho da turbina apresenta as eficiências isentrópicas, os fluxos mássicos, as pressões e a geração de energia. O projeto, controle, diagnóstico e a simulação da performance de uma turbina depende dos modelos apresentados nas curvas de desempenho.

Em plantas industriais que utilizam de condensação, o vapor na saída das turbinas é direcionado para um trocador de calor usualmente casco e tubo referido como condensador. O condensado é recuperado, condicionado por programa químico específico e submetido à desaeração mecânica para que seja realimentado na caldeira. Antes de ser direcionado à caldeira, o condensado desaerado somado à água de reposição, agora reconhecidos como água de alimentação de caldeira, são pré aquecidos em Economizadores, que são trocadores de calor em que gases ricos em SO_2 e SO_3 que são direcionados às Torres de Absorção fornecem energia térmica para aquecimento da água (MB CONSULTORES, 2021).

As operações e equipamentos associados à geração de vapor, incluindo a etapa de desaeração, os Economizadores, Superaquecedor, as turbinas a vapor e a condensação são usualmente referidos como circuito de vapor. No entanto, nota-se que nos trocadores de calor (Caldeira, Economizadores e Superaquecedor), ocorre a integração dos circuitos de gás e vapor, em que alterações em condições de operação do circuito de gás afetam a geração de vapor.

Parte da energia elétrica gerada nas turbinas a vapor pode ser utilizada para suprir a demanda dos equipamentos da unidade de produção de ácido sulfúrico, enquanto outra parcela pode ser direcionada para atender a demanda energética das demais unidades fabris do complexo industrial. Unidades mais recentes tem capacidade de exportação de 260 kW de energia elétrica por tonelada de ácido sulfúrico produzida (KOLOURA, 2019).

Em alguns complexos industriais, é comum a exportação de vapor em substituição ao suprimento de energia elétrica. O vapor pode ser consumido em diferentes funções no complexo industrial, como na fusão e aquecimento do enxofre, como agente de granulação ou ainda no aquecimento de fluidos como óleos de recobrimentos de fertilizantes.

Nesses cenários, a recuperação de energia térmica se torna um aspecto relevante em termos econômicos e ambientais para as complexos industriais de produção de fertilizantes que tenham esse tipo de tecnologia de produção de ácido sulfúrico. O calor recuperado é utilizado para suprir as necessidades energéticas em diversas operações dos processos industriais ou ainda para a geração de energia elétrica. Essa energia pode ser considerada, portanto, como um subproduto do processo e se destaca por não ter emissão de CO₂ durante a combustão, como usualmente ocorre quando combustíveis fósseis são utilizados (GARCIA-LABIANO *et al.* 2016; KOLOURA, 2019).

A tecnologia para recuperação de energia térmica da oxidação de SO₂ em SO₃ e da combustão do enxofre são usualmente conhecidas e empregadas nos processos convencionais. No entanto, a energia térmica da absorção de SO₃ é usualmente perdida para o sistema de água de resfriamento. As Tabelas 3 e 4 apresentam, respectivamente, o total de energia gerado e recuperado em uma unidade industrial de produção de 1000 t/d ácido sulfúrico de tecnologia convencional, a partir de queima de enxofre e de processo de contato 3+1. Aproximadamente 69 % da energia térmica

são recuperados para a geração de vapor. O calor correspondente às etapas 6 a 8 que se referem aos processos de secagem do ar atmosférico e aos processos de absorção de SO₃ não são reutilizados e são usualmente desprendidos para as Torres de Resfriamento (CLARK SOLUTIONS, 2017).

Tabela 3 – Geração de energia térmica em uma planta industrial de 1000 t/d, dupla absorção 3+1

Corrente	Equipamento	Calor Gerado (MW)	Temperatura (°C)
1	Fornalha de enxofre	33,8	1125,0
2	1º leito catalítico	6,9	625,0
3	2º leito catalítico	2,9	530,0
4	3º leito catalítico	1,1	460,0
5	4º leito catalítico	0,6	433,0
6	Torre de Secagem	1,7	85,0
7	Torre de Absorção Intermediária	14,8	110,0
8	Torre de Absorção Final	4,3	90,0
Calor gerado total		66,1	

Fonte: adaptado de CLARK SOLUTIONS, 2017.

Tabela 4 – Recuperação de calor em uma planta industrial de 1000 t/d, dupla absorção 3+1

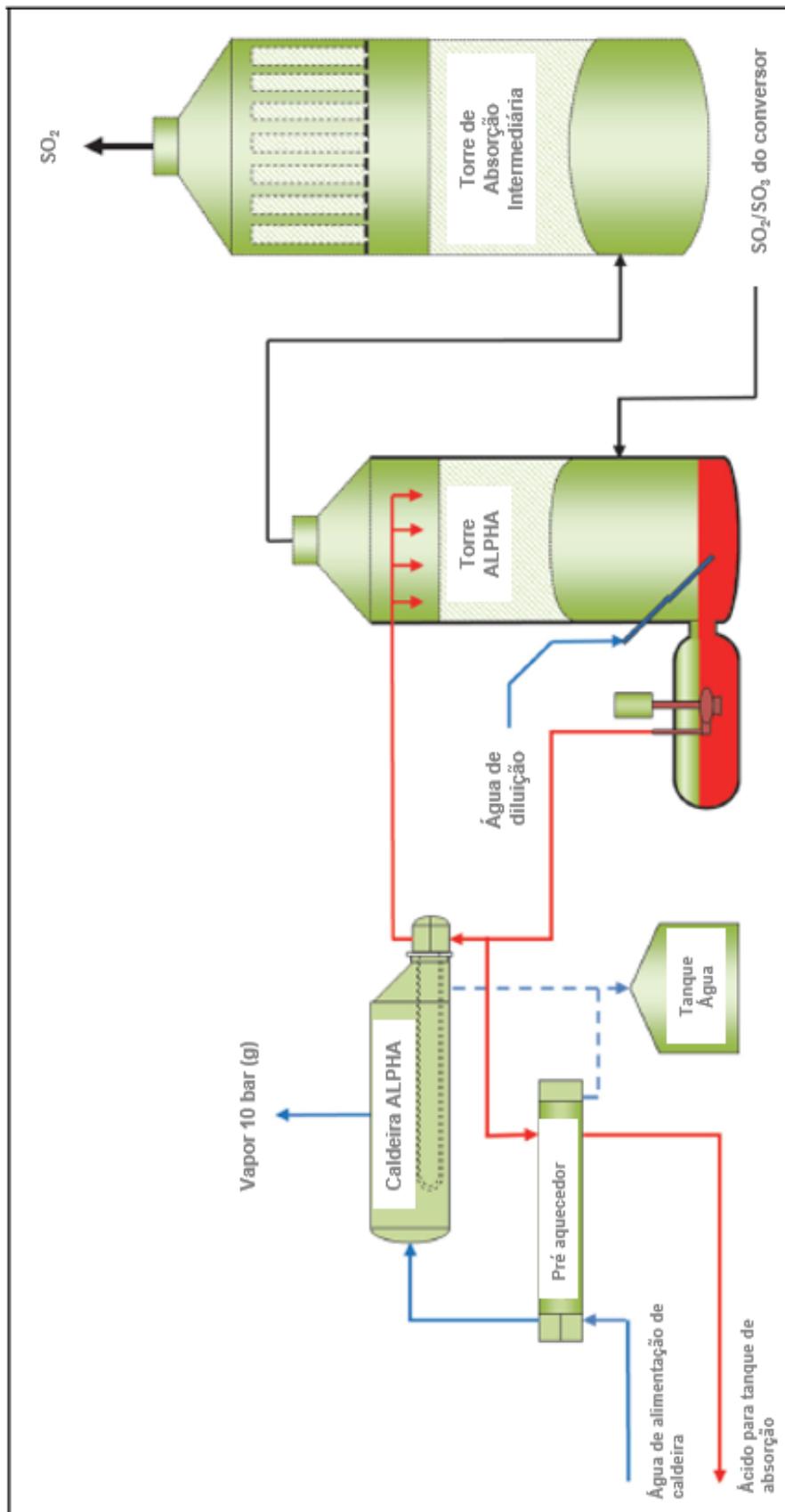
Corrente	Equipamento	Calor Recuperado (MW)	Temperatura (°C)
1 e 2	Caldeira	33,8	424,0
2 e 3	Superaquecedor	6,9	625,0
3 e 4	Economizador	2,9	180,0
4 e 5	Economizador	1,1	460,0
Calor recuperado total		44,7	

Fonte: adaptado de CLARK SOLUTIONS, 2017.

Nesse sentido, tecnologias têm sido desenvolvidas recentemente para reutilização dessa energia em escala industrial. No entanto, esses novos desenvolvimentos ainda não têm sua aplicação tão difundidos, especialmente no Brasil. Em algumas das tecnologias mais recentes, o calor de reação da absorção de SO₃ é aproveitado para geração de vapor à média pressão, como na tecnologia

desenvolvida pela Chemetics, conhecida como como *ALPHATM System*. O sistema é implementado como uma operação que pode ser realizada paralelamente à Torre de Absorção Intermediária de processos convencionais, conforme representado na Figura 9 (DIJKSTRA, 2019).

Figura 9 – Sistema Alpha System



Fonte: Adaptado de DIJKSTRA, 2019.

Esses sistemas exigem uma adequada especificação de materiais dos equipamentos e rigoroso desenvolvimento de automação e controle para casos de eventuais desvios de condições de processo, de maneira a eliminar falhas por corrosão acelerada ou ainda exposição de operadores a produtos químicos perigosos. Em caso de falha do sistema em que ocorra furo de trocadores de calor água-ácido, a água contamina o ácido sulfúrico ocasionando a rápida diluição do ácido que é exotérmica. Na presença de ácido sulfúrico diluído e a altas temperaturas, a taxa de corrosão dos metais é significativamente maior, podendo levar a geração de gás hidrogênio e explosões (DIJKSTRA, 2019).

Em função dos sistemas de segurança robustos e dos materiais envolvidos na fabricação dos equipamentos, o sistema apresenta elevado custo de instalação, especialmente para plantas industriais já existentes e, por isso, ainda tem sua aplicação limitada.

Já a Clark Solutions desenvolveu o SAFEHR (*Safe Heat Recovery Technology for Sulfuric Acid Plants*) que é sistema de recuperação utilizando um fluido inerte para resfriar o ácido sulfúrico em um trocador de calor a placas. Em outro trocador de calor a placas, o fluido inerte, por sua vez, fornece energia térmica para outro fluido do processo, geralmente água de alimentação de caldeira. Dessa forma, o risco de contato água-ácido é eliminado, reduzindo os perigos associados à corrosão e explosão da caldeira ou do trocador de calor. O SAFEHR pode contribuir para aumentar entre 40 a 50% da geração de energia, além de reduzir a demanda por água de resfriamento (CLARK SOLUTIONS, 2017).

2.4 MODELAGEM DE PROCESSOS

Modelos matemáticos são representações da realidade desenvolvidas com o objetivo de proporcionar informações detalhadas sobre o sistema de estudo, que atendam a um objetivo de controle, otimização, projeto ou ainda estudos específicos. Para atender esse objetivo, é necessário que um modelo seja construído por meio de equações matemáticas capazes de descrever o comportamento de um processo ou sistema para uma finalidade previamente definida (HANGOS; CAMERON, 2001).

Nesse sentido, a modelagem ou simulação de um processo industrial, simplificada, pode ser definida como a codificação matemática de um processo

químico ou operação unitária, com o objetivo de prever seu comportamento sem a necessidade de realização de experimentos e testes em unidade piloto ou industrial.

Essa codificação matemática deve ser capaz de representar os aspectos principais do processo analisado. Este modelo pode ser fenomenológico, baseado em princípios físicos fundamentais ou estritamente empírico, baseado em dados do tipo entrada/saída medidos diretamente no sistema real ou em uma representação equivalente em menor escala (EDGAR; HIMMELBLAU, 1988). No desenvolvimento e validação de um modelo, algumas características são essenciais: a uma estrutura válida que represente corretamente a conexão entre as variáveis de entrada e as respostas do sistema e uma correta resposta do sistema às perturbações.

A modelagem de processos é utilizada em diferentes áreas da ciência e, especialmente, na engenharia de processos químicos. Nessa área, tem diferentes aplicações, com destaque para (HANGOS; CAMERON, 2001):

- Projetos de novas unidades, incluindo análise de viabilidade técnica e econômica, otimização através de análises paramétricas e estruturais, bem como dimensionamento adequado de equipamentos;
- Controle e otimização de processos, permitindo analisar mudanças ou distúrbios sem ter que imprimir uma perturbação real na planta industrial.
- Resolução de problemas, identificação de causas para problemas de qualidade e desvios de processo;
- Gerenciamento de segurança de processo, por meio da predição de condições perigosas bem como a estimativa de efeitos de acidentes potenciais;
- Gerenciamento e mitigação de impacto ambiental, quantificar taxa de emissão, predição de dispersão de nuvens atmosféricas ou efluentes líquidos.

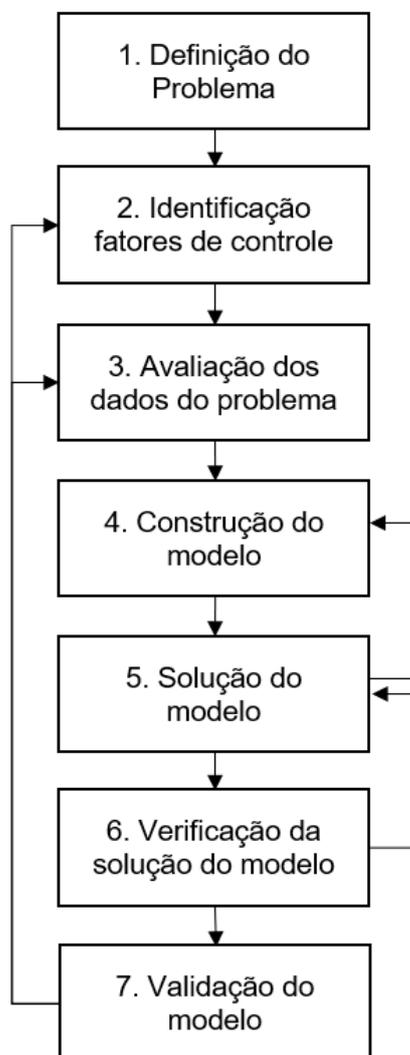
Para a construção de um modelo de processo é necessária a definição do sistema que será avaliado que deve ser parte do processo real com fronteiras bem definidas. A definição das fronteiras e do ambiente que está inserido é usualmente de significativa relevância, uma vez que o sistema é influenciado pelas fronteiras e pelo ambiente em que está inserido através de fluxos de entradas, além de influenciar o sistema em que está inserido através das suas saídas. Na engenharia de processos, o sistema pode ser considerado uma unidade industrial inteira, uma seção de uma

planta industrial, uma operação unitária, ou ainda um equipamento ou seção do equipamento. Dessa forma, para definir um sistema, é necessário especificar quais serão as fronteiras, as entradas e saídas, e quais os processos físico-químicos e biológicos que irão ocorrer internamente no sistema.

Após a definição do sistema, é de suma importância a definição do objetivo da modelagem, uma vez que ela influenciará no nível de detalhe do modelo desenvolvido, bem como na forma matemática e nos modelos termodinâmicos utilizados.

A Figura 10 apresenta um algoritmo geral para desenvolvimento de modelos, a partir das etapas de definição do problema, definição do sistema e fronteiras, construção e solução do modelo. Ao final devem ser previstas etapas de verificação e validação do modelo, de maneira a garantir que represente de forma adequada o sistema, principalmente em relação às perturbações e variações nas condições de entrada no modelo. Nessa etapa, é indicado confrontar o modelo com dados de projeto e/ou operação dos sistemas simulados.

Figura 10 – Representação esquemática de algoritmo para desenvolvimento de modelos



Fonte: Adaptado de HANGOS; CAMERON, 2001.

Durante o desenvolvimento de uma simulação computacional de um processo industrial, a seleção de modelos para predição das propriedades termodinâmicas é uma etapa imprescindível para garantia de uma acurácia satisfatória. Em simulações de processos industriais, as quantidades de calor e trabalho envolvidas são calculadas a partir do conhecimento de propriedades termodinâmicas como a energia e a entalpia. Nesse sentido, os modelos termodinâmicos devem considerar os efeitos térmicos sensíveis, que são caracterizados por variações de temperatura, além dos efeitos térmicos das reações químicas e de transição de fases. A escolha de um modelo termodinâmico que não represente a condição real do problema pode

contribuir para resultados errôneos ou ainda problemas de convergências nas simulações (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Os modelos termodinâmicos são usualmente adotados para estimativa de propriedades na ausência de dados experimentais e são utilizados em simulações computacionais uma vez que permitem a descrição do comportamento das espécies químicas por meio de equacionamento matemático. Para a seleção de um modelo termodinâmico mais adequado, devem ser considerados os componentes e espécies químicas presentes, os intervalos de temperatura e pressão de trabalho, as fases envolvidas e os dados disponíveis. Nesse cenário, destacam-se as equações de estado que permitem a determinação do estado termodinâmico de uma substância pura a partir da especificação de duas propriedades termodinâmicas (entre temperatura, pressão ou densidade). Quando mais de uma fase existe no sistema, podem ser considerados também modelos para predição e correlação dos estados de equilíbrio entre fases (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

2.5 HISTÓRICO DA MODELAGEM COMPUTACIONAL DE PROCESSOS

Com o advento da Revolução Industrial deu-se início à abordagem sistemática das operações de beneficiamento e manufatura. Os processos industriais deixaram de ser tarefas simples e novas rotas de produção mais complexas foram desenvolvidas ao encontro da maior demanda de *commodities*, equipamentos e produtos diversos. Nesse cenário, pode-se destacar o desenvolvimento de processos industriais para produção de pólvora, ácido sulfúrico, álcalis e produtos alimentícios como açúcar no século XVIII. Para lidar com esses complexos industriais recém surgidos, foi necessário uma abordagem a partir da perspectiva de diferentes disciplinas de ciência e engenharia para resolução de um mesmo problema. Essas novas análises necessitavam reconhecer o processo industrial como um sistema com interação do comportamento de diferentes operações. Com essa nova abordagem, houve uma tendência de reduzir o comportamento complexo dos sistemas a formas matemáticas mais simples, utilizando modelos matemáticos (HANGOS; CAMERON, 2001).

Durante o Século XX, especialmente após a Segunda Guerra Mundial, houve um interesse geral na indústria e academia para a modelagem de processos objetivando a compreensão e predição do comportamento de operações unitárias.

Esforços foram dedicados em sua maioria ao desenvolvimento de modelagens de operações específicas e isoladas, especialmente na simulação de reatores químicos, e pouco foi desenvolvido com relação à modelagem de um processo industrial como um sistema especialmente em função das limitações das ferramentas utilizadas.

Na década de 1950 e 1960, à medida que a tecnologia dos computadores foi sendo desenvolvida, foram surgindo novos simuladores computacionais que consideravam os sistemas tanto em estados estacionário quanto em regime dinâmico. No entanto, esses modelos incluíam opções limitadas de operações unitárias que pudessem ser simuladas pelo usuário, sem possibilidade de inclusão de operações ou condições de processo diferentes (HANGOS; CAMERON, 2001).

Na década de 1970, com o avanço de softwares baseados nas linguagens FORTRAN, C, BASIC, e a partir da inserção de computadores pessoais no mercado, houve um avanço mais rápido das ferramentas computacionais de simulação e modelagem de processos. Essas ferramentas foram parcialmente incorporadas no ambiente de automação industrial, especialmente nos controles automáticos de processo. No entanto, o uso de simulações de processo para projeto, otimização e predição de comportamentos ainda foi usualmente restrito às universidades, sendo pouco incorporado no ambiente industrial. O desenvolvimento de simuladores comerciais de processo tiveram como alvo especialmente a indústria petroquímica, e houve avanço ainda restrito no desenvolvimento de ferramentas de confiabilidade satisfatória para demais setores da indústria, como beneficiamento mineral, setor de alimentos, fertilizantes minerais, farmacêuticos e de tratamento de efluentes (HANGOS; CAMERON, 2001).

2.6 MODELAGEM DE PROCESSOS APLICADA À PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

Para as unidades industriais de produção de ácido sulfúrico, a modelagem de processos tem sido entendida como um ferramenta útil não só para as etapas de projeto, mas também para otimização das condições de operação. Trabalhos recentes foram direcionados para a modelagem e otimização da etapa de oxidação catalítica de SO_2 . Uma modelagem dinâmica foi executada para uma unidade industrial da *Phosphoric Fertilizers Industry*, com foco nas operações de oxidação de SO_2 e absorção de SO_3 considerando o comportamento dinâmico (em regime transiente) em

resposta às perturbações no sistema, em termos de qualidade do produto e emissão de SO_2 para a atmosfera. Nesse trabalho, o software *gPROMS* foi selecionado em função da interface gráfica que facilita as avaliações e uma vez que poderia ser utilizada para treinamentos de profissionais envolvidos na operação. Os resultados apresentados incluem erro relativo de 1,0% entre os dados reais da unidade industrial e os resultados das simulações e apresentam uma potencial redução de aproximadamente 40% de emissão de SO_2 ao otimizar parâmetros de operação (KISS; BILDEA; GRIEVINK, 2010).

O trabalho apresenta ainda uma tentativa de maximizar a geração de energia buscando o máximo valor possível para a conversão de SO_2 em SO_3 , aumentando assim o calor de reação liberado. No entanto, não são consideradas no trabalho as possibilidades de maximização da concentração de SO_2 na saída do queimador de enxofre e, por consequência, da temperatura do gás alimentado na caldeira de recuperação de calor. Uma vez que essa concentração de SO_2 é aumentada, é esperado uma redução da conversão de SO_2 em SO_3 , visto que há menos oxigênio disponível para a reação. A não consideração do efeito dessa variação de SO_2 na eficiência de geração de energia da unidade pode ser interpretada como uma limitação do estudo (KISS; BILDEA; GRIEVINK, 2010).

No estudo executado por Leiva, Flores e Aguilar (2020) foi desenvolvido um modelo computacional no *software Aspen Hysys* também com foco na conversão catalítica de SO_2 . Foi avaliada a resposta da oxidação de SO_2 à variação de temperatura e fluxo mássico de gás na entrada do conversor. Os desvios relativos encontrados entre os valores preditos e reais foram também menores que 1,0%.

No modelo desenvolvido, os equipamentos de troca de calor entre vapor e gás ou água e gás para a geração de vapor como, por exemplo, a caldeira, os economizadores e o superaquecedor foram representados como trocadores de calor casco e tubo em que a o fluido água ou vapor tinha sua composição e temperatura definidas. Essa premissa foi utilizada uma vez que o objetivo do trabalho se restringiu à melhor compreensão da conversão de SO_2 em resposta à diferentes condições de operação. Entende-se, portanto, que não foi escopo desse estudo o entendimento de como o sistema de geração de vapor e energia poderiam responder às variações das etapas de combustão de enxofre, oxidação de SO_2 e de absorção de SO_3 (LEIVA; FLORES; AGUILAR, 2020).

Como evidenciado pelos estudos previamente citados, trabalhos recentes têm direcionado maiores esforços à conversão catalítica de SO_2 representando de forma simplificada as interações entre os circuitos de gás e de geração de vapor. Em um estudo, Tejada-Iglesias *et al.* (2018) desenvolveram um modelo para um unidade de produção industrial de simples absorção incluindo os sistemas de gás, ácido, vapor e água de resfriamento. O modelo desenvolvido apresenta maior complexidade em função da interação desses diferentes sistemas.

Por meio de uma análise de sensibilidade, foi possível identificar a vazão de ar, o percentual de SO_2 do gás na saída do queimador e as temperaturas de saída do 2º e 3º leitos como as variáveis cujas alterações implicam em maior mudança da capacidade de produção. Uma etapa de otimização foi desenvolvida para identificar as condições de operação que possibilitam maximizar a produtividade horária de ácido sulfúrico (TEJEDA-IGLESIAS *et al.*, 2018)

Hafdhi e Tahar (2018) conduziram uma análise energética e exergética em uma unidade de produção de ácido sulfúrico do *Tunisian Chemical Group*, diferenciado dos demais trabalhos que tiveram como enfoque a etapa de oxidação de SO_2 . Foram realizados os balanços de massa, de energia e de exergia dos principais componentes utilizando o *software* EES a partir dos parâmetros de operação real da unidade industrial. Os autores também investigaram o efeito da taxa de alimentação de vapor na performance da turbina por meio da determinação da taxa de alimentação que contribuiu para a máxima eficiência exergética.

Trabalhos que busquem o desenvolvimento de um modelo matemático adequado de unidades industriais de ácido sulfúrico têm tido destaque na academia e na indústria. Os modelos desenvolvidos têm enfoque principalmente na otimização de processos.

A unidade de produção de ácido sulfúrico apresenta diversos circuitos com fluidos diferentes (circuito de enxofre, circuito de gases, circuito de água e vapor e circuito de ácido) com equipamentos em que há a integração entre dois desses circuitos, como os Economizadores, Superaquecedor e Caldeira em que há transferência de calor entre a água e o gás de processo e as Torres de Absorção, com os fenômenos de transferência de massa entre o circuito de gás e o circuito de ácido. Quando há uma alteração na condição de processo de um desses circuitos, é esperado que haja impacto nas condições de operação dos outros circuitos. Dessa

forma, ainda é um desafio a modelagem e simulação desses circuitos de modo integrado de tal forma que se possa prever a resposta do sistema em condições de processo diversas, especialmente para o desenvolvimento de um modelo que permita previsão e avaliação da eficiência de geração de vapor e energia.

3 METODOLOGIA

A seção é iniciada com um breve descritivo da unidade industrial utilizada como referência para desenvolvimento da simulação. Em seguida, são detalhadas as etapas realizadas para o desenvolvimento do modelo. Para cada circuito (circuito de gás, circuito de ácido e circuito de geração de vapor) e/ou operação unitária da unidade industrial, são listados os *softwares* utilizados, os componentes químicos, modelos termodinâmicos e demais simplificações adotadas para as simulações. Serão apresentadas também as análises realizadas para validação da simulação desenvolvida.

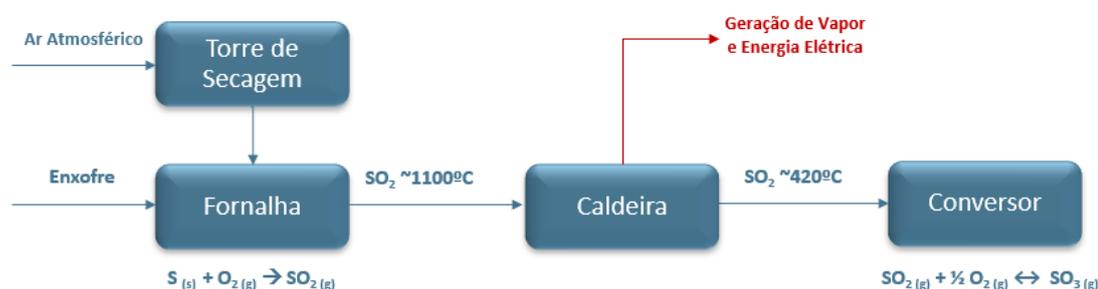
3.1 UNIDADE INDUSTRIAL DE REFERÊNCIA

A modelagem foi desenvolvida adotando como referência uma unidade industrial de produção de ácido sulfúrico com capacidade nominal de produção de 2.100 t/d H_2SO_4 100% em massa, localizada em um complexo industrial de produção de fertilizantes fosfatados em Araxá, Minas Gerais. O processo de obtenção de ácido sulfúrico é o processo de contato de dupla absorção 3+1 com obtenção de SO_2 por queima de enxofre. Nessa unidade, cerca de 80-85% do vapor gerado a partir da recuperação de calor das reações são destinados para a geração de energia elétrica.

3.1.1 Circuito de Gás

A unidade conta com um sistema convencional de obtenção de SO_2 a partir da combustão do enxofre líquido, representado esquematicamente na Figura 11. Antes de serem alimentados no Queimador, o enxofre é fundido, neutralizado e filtrado, e o ar atmosférico é seco em uma Torre de Secagem. O gás de processo rico em SO_2 obtido na combustão é direcionado para a Caldeira para resfriamento antes de alimentar o conversor.

Figura 11 – Representação esquemática do circuito de gás – etapa de obtenção de SO₂

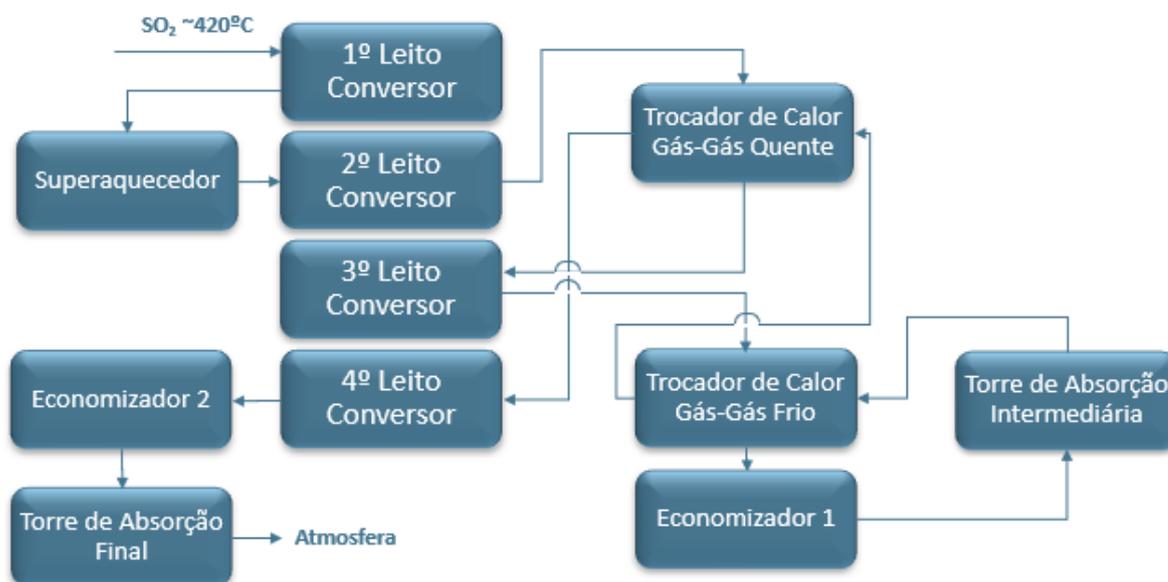


Fonte: elaborado pelo Autor.

As etapas de oxidação catalítica de SO₂ em SO₃ ocorrem em um reator (conversor) de quatro leitos catalíticos, conforme fluxograma simplificado na Figura 12. Após o 1º leito, o gás é submetido a um resfriamento indireto em um trocador de calor chamado de Superaquecedor em que o fluido frio é o vapor gerado na caldeira principal. O gás de saída do Superaquecedor alimenta o 2º leito do conversor e é então direcionado para resfriamento indireto em um trocador de calor casco e tubo em que o fluido frio é outra corrente de gás de processo. Por isso, esse trocador é nomeado Gás-Gás. Em seguida, o gás alimenta o 3º leito do conversor. Como o processo é de duplo contato 3+1, o gás rico em SO₃ após o 3º leito é resfriado em trocadores de calor (um primeiro gás-gás e um seguido gás-água, chamado de Economizador) e direcionado para a Torre de Absorção Intermediária.

Após o processo intermediário de Absorção, o gás livre de SO₃, porém com SO₂ remanescente é aquecido nos dois trocadores gás-gás antes de retornar ao 4º leito para continuidade da reação catalítica de obtenção de SO₃ a partir do SO₂. Na saída do 4º leito, o gás é resfriado em um trocador de calor casco e tubo em que o fluido de resfriamento é a água de alimentação de caldeira (Economizador). Após o Economizador, o gás é alimentado na Torre de Absorção Final e em seguida direcionado para a atmosfera pela chaminé.

Figura 12 – Representação esquemática do circuito de gás – etapa de conversão de SO_2 e absorção de SO_3



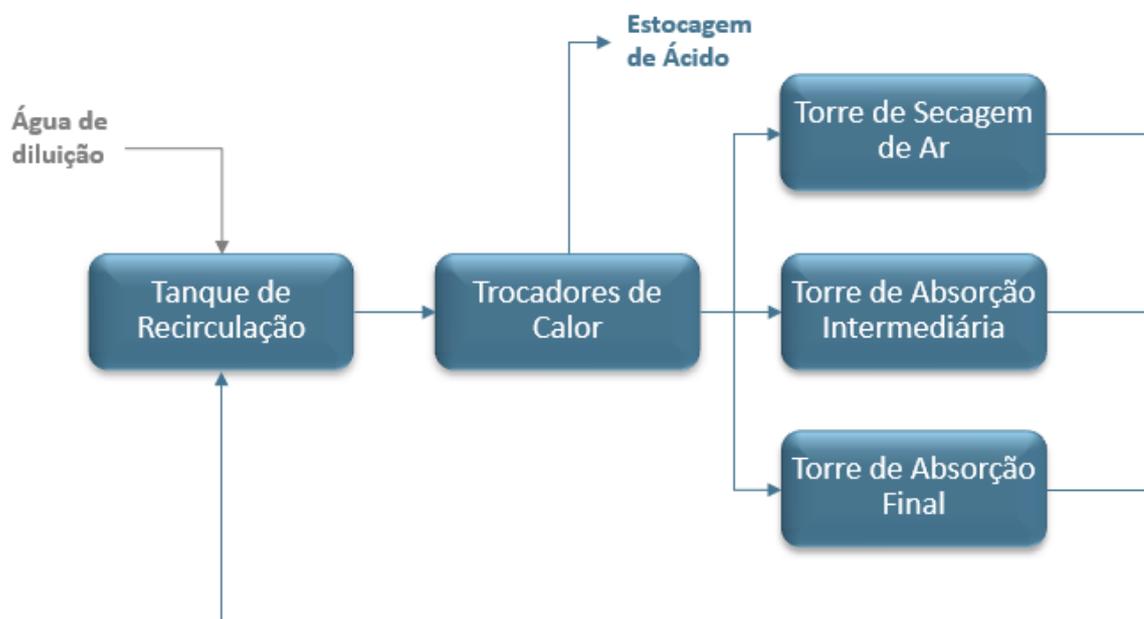
Fonte: elaborado pelo Autor.

3.1.2 Circuito de Ácido

O ácido é mantido constantemente em recirculação na unidade, bombeado a partir do tanque de recirculação para trocadores de calor para redução da temperatura até uma faixa indicada para as operações de secagem e absorção. Das torres de secagem e absorção intermediária e final, o ácido é direcionado por gravidade para o tanque de recirculação.

À medida que a absorção de SO_3 ocorre nas torres intermediária e final, o ácido em recirculação tem sua concentração aumentada. Para manter a concentração na faixa de 98,3 a 98,8% (m/m), água de diluição é adicionada ao sistema controlada por instrumentos analisadores de concentração de ácido. Dessa forma, o equivalente à taxa horária do ácido produzido nas operações de absorção é continuamente direcionado para a estocagem, de forma a não manter acúmulo no circuito de ácido. A Figura 13 apresenta uma representação em diagrama de blocos simplificado do circuito de ácido.

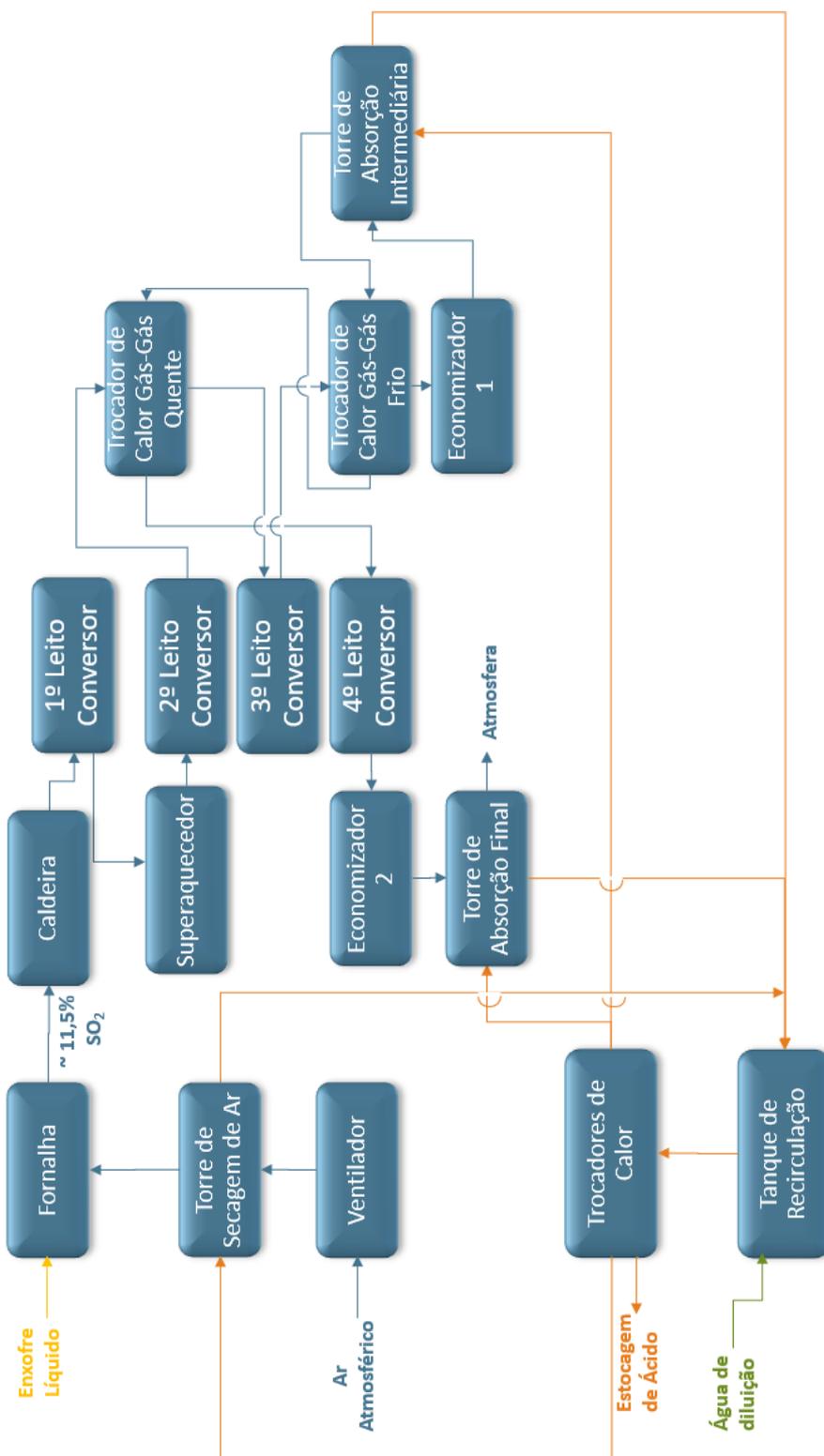
Figura 13 - Representação esquemática do circuito de ácido



Fonte: elaborado pelo Autor.

A Figura 14 apresenta o fluxograma de processos da unidade industrial, incluindo os circuitos de gás e ácido.

Figura 14 – Fluxograma de processo da unidade de produção de ácido sulfúrico utilizada como referência



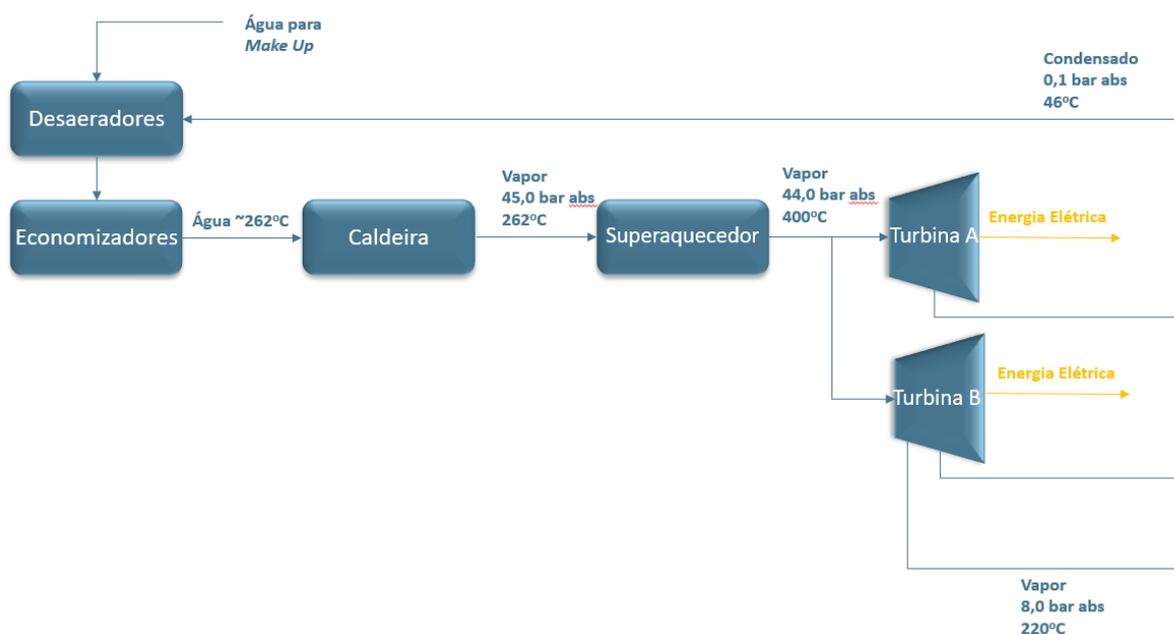
Fonte: elaborado pelo Autor.

3.1.3 Circuito de Vapor

Para a geração de vapor, a água é previamente submetida às etapas de desmineralização e desaeração para atendimento às especificações de qualidade de água em termos de minerais dissolvidos e gases incondensáveis. Em seguida, a água é pré aquecida nos Economizadores e alimentada na caldeira à temperatura de saturação.

O vapor saturado gerado na caldeira é alimentado no superaquecedor para elevar a temperatura até a condição de superaquecimento prevista para a alimentação em duas turbinas a vapor que operam em paralelo. Nas turbinas, a maior parcela do vapor é condensada e realimentada no sistema para geração de vapor, enquanto uma parcela menor do vapor é extraída nas turbinas à pressão intermediária para ser direcionada às unidades que demandam vapor, por exemplo, a unidade de Fusão de Enxofre. A Figura 15 apresenta uma representação esquemática simplificada do circuito de geração de vapor.

Figura 15 – Fluxograma simplificado do circuito de geração de vapor



Fonte: elaborado pelo Autor.

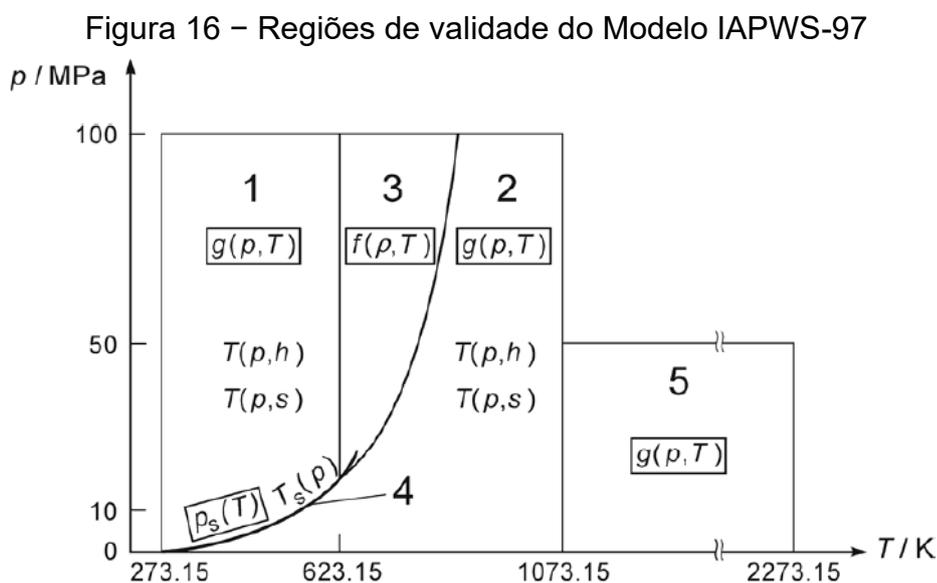
3.2 DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO

3.2.1 Simulação do Circuito de Geração de Vapor

No desenvolvimento da simulação foi utilizado inicialmente o *software COCO Simulator*, que é um simulador computacional de processos químicos em estado estacionário. O COCO apresenta interface gráfica de um fluxograma de processos típico em que são dispostos os equipamentos, correntes de fluxo, correntes de energia e acessórios como válvulas e misturadores. Para a inclusão de operações ou equipamentos não é necessário inserir todo o equacionamento para modelar o sistema; basta incluir a operação unitária e/ou componente no fluxograma e determinar condições de operação e propriedades dos fluidos, que serão as variáveis independentes de forma a atender os graus de liberdade para solução do sistema.

O COCO foi selecionado inicialmente como *software* para executar a modelagem do sistema em estudo por ter acesso gratuito e interface facilitada, o que pode contribuir para o uso da simulação desenvolvida na indústria.

No COCO, o modelo termodinâmico adotado para a água, tanto no estado líquido quanto gás, foi o *IAPWS Industrial Formulation* de 1997, usualmente referido como IAPWS-97, em que IAPWS é a sigla para *International Association for the Properties of Water and Steam* (IAPWS, 2007). Para pressões menores de 50 MPa (50.000 kPa), o modelo tem validade para um intervalo de temperaturas de 0°C (273,15 K) a 2.000°C (2273,15 K), representado graficamente na Figura 16.



Fonte: IAPWS, 2007.

Para a validação da aplicação do modelo utilizado, foi verificado se a corrente da unidade industrial que apresenta maior pressão e temperatura está contida na região de validade. Análise análoga foi realizada para a corrente do processo que apresenta menores pressão e temperatura.

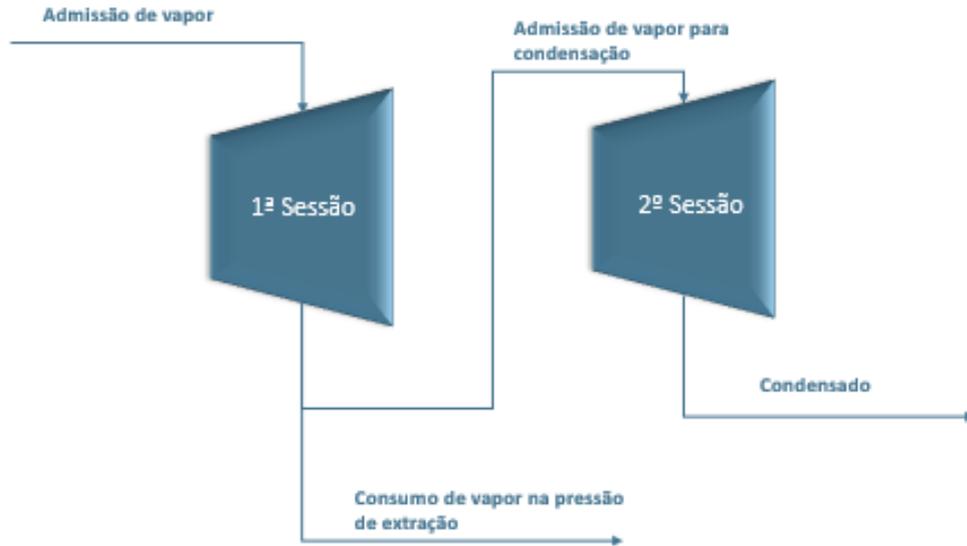
A simulação foi realizada de forma similar no software *UniSim Design R460.2* da *Honeywell Inc.*, uma vez que todos os componentes necessários para simulação dos demais circuitos estão disponíveis no banco de dados existente desse *software*, incluindo SO_2 , SO_3 , O_2 , H_2O , H_2SO_4 e enxofre. O enxofre líquido e o ácido sulfúrico não estão disponíveis no *COCO*, sendo essa a principal limitação desse *software* para a simulação de todos os circuitos da unidade industrial de forma integrada.

O *UniSim*, similar ao *COCO*, é um simulador de processo que pode ser utilizado para operações unitárias, processos e plantas industriais no estado estacionário, apresenta interface gráfica de um fluxograma de processos típico, com os equipamentos, correntes de fluxo, correntes de energia e acessórios.

No *UniSim*, o modelo termodinâmico utilizado para predição das propriedades da água foi o *ASME Steam*. É um banco de dados de propriedades da água baseado nas formulações adotadas pela *IAPWS* mantido pela *ASME (American Society of Mechanical Engineers)*, ou em tradução livre, Sociedade Americana dos Engenheiros Mecânicos) e pela *NIST (National Institute of Standards and Technology)*, ou Instituto Nacional de Padrões e Tecnologias). O modelo *ASME Steam* apresenta maior acurácia da representação das propriedades e um intervalo de validades mais amplo que a *IF-97*, que, por sua vez, tem suas aplicações limitadas a indústrias de geração de vapor (HARVEY; LEMMON, 2013).

Para a simulação das turbinas, como uma parte do fluxo mássico do vapor alimentado nas turbinas é extraído a uma pressão intermediária enquanto outra parcela é direcionada à condensação, a modelagem de uma turbina é realizada como duas turbinas em série. A Figura 17 apresenta uma representação esquemática com as duas sessões de uma turbina, em que na primeira sessão ocorre a extração e na segunda a condensação.

Figura 17 – Representação esquemática da modelagem da turbina a vapor



Fonte: elaborado pelo Autor.

Tanto no *COCO* quanto no *UniSim*, foi necessário previamente a determinação da eficiência isentrópica de cada uma das duas sessões e posterior inserção desses valores nos *softwares*. Para obtenção das eficiências, foi utilizado o balanço de energia das turbinas igualando a potência gerada pela turbina (\dot{W}_T) à soma das potências geradas na primeira sessão (\dot{W}_I) e na segunda sessão (\dot{W}_{II}), conforme Equação 9.

$$\dot{W}_T = \dot{W}_I + \dot{W}_{II} \quad (9)$$

A equação do balanço de energia (Equação 6) foi aplicada a cada uma das sessões da turbina, obtendo as Equações 10 e 11.

$$\dot{m}_I \Delta H_I = \dot{W}_I \quad (10)$$

$$\dot{m}_{II} \Delta H_{II} = \dot{W}_{II} \quad (11)$$

Nas quais \dot{m}_I e \dot{m}_{II} são as taxas mássicas que entram nas sessões I e II respectivamente e ΔH_I e ΔH_{II} são as variações de entalpia sofridas pelo vapor de água nas sessões I e II respectivamente. A partir do balanço de massa temos que:

$$\dot{m}_I = \dot{m}_r + \dot{m}_{II} \quad (12)$$

na qual \dot{m}_r é a taxa mássica removida na saída da sessão I (extração de vapor para consumidores).

Substituindo as Equações 10 e 11 na Equação 9 obtemos a Equação 13:

$$\dot{W}_T = \dot{m}_I \Delta H_I + \dot{m}_{II} \Delta H_{II} \quad (13)$$

Dividindo a Equação 13 pela taxa mássica que entra na turbina temos a Equação 14:

$$W_T = \Delta H_I + x_{II} \Delta H_{II} \quad (14)$$

Na qual x_{II} é a fração da alimentação da turbina que é direcionada para a segunda sessão da turbina. A partir da Equação 8, temos que:

$$\Delta H = \eta \Delta H_S \quad (15)$$

Assim, podemos reescrever a Equação 14 como:

$$W_T = \eta_I \Delta H_{S I} + x_{II} \eta_{II} \Delta H_{S II} \quad (16)$$

Em que η_I é a eficiência da primeira sessão da turbina, $\Delta H_{S I}$ é o diferencial de entalpia da primeira sessão considerando processo isentrópica, η_{II} é a eficiência da segunda sessão da turbina e $\Delta H_{S II}$ é o diferencial de entalpia da primeira segunda considerando processo isentrópica.

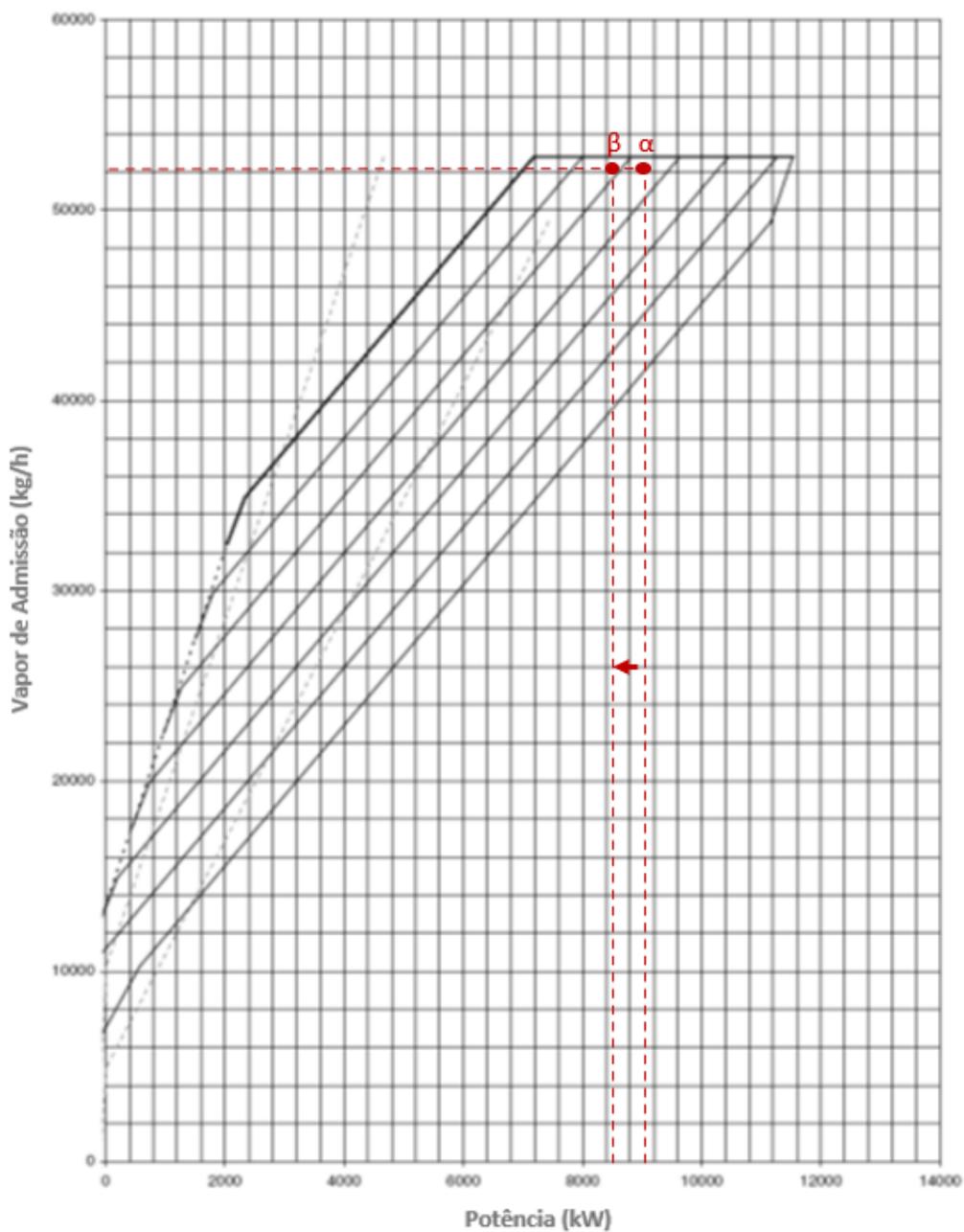
A partir dos dados obtidos da curva de desempenho da turbina, fornecida pelo fabricante (Figura 18) que apresenta a relação entre potência gerada e vazão mássica de admissão na turbina, foram gerados os balanços aplicando a Equação 16 para dois pontos de operação hipotéticos distintos (α e β). O ponto α é o ponto de operação previsto no projeto da turbina. Para a determinação do ponto β , foi considerada uma taxa mássica removida (\dot{m}_r) ligeiramente maior que a do ponto α . Os valores considerados são apresentados na Tabela 5. Foi adotada a premissa que os dois pontos são suficientemente próximos para que não haja variação da eficiência isentrópica das duas sessões.

Tabela 5 - Valores utilizados para determinação das eficiências obtidos a partir da curva de desempenho da turbina.

Ponto	\dot{m}_I (kg/h)	\dot{m}_r (kg/h)	\dot{W}_T (kWh)
α	52.000	18.000	9.000
β	52.000	21.000	8.410

Fonte: elaborado pelo Autor.

Figura 18 – Curva de desempenho da turbina a vapor



Fonte: MOSAIC FERTILIZANTES, 2021.

Dessa forma, tem-se um sistema composto por duas equações de balanço de energia (Equações 17 e 18) e duas incógnitas (η_I e η_{II}), permitindo a obtenção da eficiência da primeira e da segunda sessão da turbina.

$$W_{\alpha}^t = \eta_I(\Delta H_{SI})_{\alpha} + x_{II\alpha}\eta_{II}(\Delta H_{SII})_{\alpha} \quad (17)$$

$$W_{\beta}^t = \eta_I(\Delta H_{SI})_{\beta} + x_{II\beta}\eta_{II}(\Delta H_{SII})_{\beta} \quad (18)$$

Os cálculos de eficiência foram realizados para uma turbina (Turbina A) e replicados para a segunda turbina (Turbina B), visto que são equipamentos de mesmo modelo e fabricante. Os modelos desenvolvidos nos *softwares* COCO e no *UniSim* foram validados por meio da comparação das potências geradas, fixando os valores de projeto para os fluxos mássicos e pressões de vapor de admissão e extração, apresentados na Tabela 6. A condição de superaquecimento do vapor de admissão também foi adotada conforme projeto.

Tabela 6 – Condições de projeto para as correntes de vapor inseridas no *software* COCO

Corrente	Admissão Turbina A	Extração Turbina A	Admissão Turbina B	Extração Turbina B	Condensação
Fluxo Mássico (kg/h)	52.800	18.700	58.600	11.600	-
Pressão (kPa)	4.300	800	4.300	800	11
Temperatura (°C)	400,0	-	400,0	-	-

Fonte: elaborado pelo Autor.

3.2.2 Modelagem do Circuito de Gás - Conversão de SO₂ em SO₃

Utilizando o *software* COCO Simulator e o UniSim, apresentados no item 3.2.1, foi realizada a simulação da etapa de conversão de SO₂ em SO₃ (Equação 3). A simulação dessa etapa é importante em função da integração do circuito de gases com o circuito de vapor, uma vez que os gases de saída da caldeira são alimentados no 1º leito do conversor e em seguida direcionados para o superaquecedor. Portanto, a temperatura dos gases na saída do 1º leito influencia a temperatura do vapor superaquecido alimentado nas turbinas.

Cada um dos quatro passes do conversor catalítico é representado no *COCO* e no *UniSim* como um reator de equilíbrio adiabático. Dessa forma, é considerada a simplificação de que a reação atinge a condição de equilíbrio, desprezando o efeito da cinética que poderia estar relacionada com um leito de catalisador de atividade insatisfatória.

Nessa etapa, para os gases compostos por SO_2 , SO_3 , O_2 e N_2 foi adotada a equação de estado de Peng-Robinson, tanto para o *COCO*, quanto para o *UniSim*. La O, Sánchez e Merino (2017) utilizaram Peng-Robinson como o modelo termodinâmico para os gases óxidos de enxofre, O_2 e N_2 em uma simulação de produção de ácido sulfúrico por ser um modelo indicado para gases inorgânicos.

Para a simulação da reação no *COCO*, foi necessária a inclusão de uma equação para a constante de equilíbrio. Para tanto, foi desenvolvida uma expressão da constante K em função da temperatura a partir da equação de Van't Hoff (Equação 19). Adotou-se um valor de referência para T_1 e K_1 da literatura (KING; DAVENPORT; MOATS, 2006) e foi adotada a simplificação de que a entalpia de reação é constante à medida que a temperatura do meio reacional sofre variação. O equacionamento desenvolvido da constante de equilíbrio como uma função da temperatura foi comparado com valores da literatura (KING; DAVENPORT; MOATS, 2006) para validação.

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (19)$$

Já para a simulação das reações químicas no *UniSim*, é necessário somente a inclusão da reação e o balanço estequiométrico, dispensando a inclusão do calor de reação e da constante de equilíbrio.

Para validação dos modelos, foram adotados a composição, temperatura, pressão e fluxo mássico do gás de entrada do 1º leito conforme projeto da unidade industrial de referência, apresentados na Tabela 7. Para os demais leitos, foi adotada a composição de saída do leito anterior, e a temperatura e pressão previstas em projeto. Para o 4º leito, adotaram-se as composições de saída do leito anterior para o SO_2 , O_2 e N_2 , e concentração nula de SO_3 , assumindo que a Torre de Absorção Intermediária opera com rendimento próximo a 100%. Por isso, as composições de

entrada não constam na Tabela 7, já que foram calculadas na simulação. Os valores obtidos com as simulações no *COCO* e no *UniSim* para a temperatura do gás e a conversão de SO₂ na saída de cada leito foram comparados com os valores previstos no projeto da unidade.

Tabela 7 – Condições de projeto do gás de entrada de cada leito do conversor

Corrente	Entrada 1º Leito	Entrada 2º Leito	Entrada 3º Leito	Entrada 4º Leito	
Fração Molar	H ₂ O	0,000	-	-	-
	O ₂	0,0934	-	-	-
	N ₂	0,7915	-	-	-
	SO ₂	0,1126	-	-	-
	SO ₃	0,0025	-	-	-
Fluxo Mássico (kg/h)	242.900	-	-	-	
Pressão (kPa)	158	145	140	116	
Temperatura (°C)	427,0	443,0	440,0	425,0	

Fonte: elaborado pelo Autor.

3.2.3 Modelagem dos Circuitos de Gás e Vapor integrados

Após a validação do reator adiabático como o conversor, foi desenvolvido um modelo com a integração dos circuitos de vapor e gás. Para a simulação do sistema de geração de vapor, foi elaborado no *COCO* e no *Unisim* um fluxograma similar ao da unidade industrial com as duas turbinas em paralelo seguidas da condensação, a bomba de água de caldeira, os economizadores, a caldeira e o superaquecedor. Como simplificação, os economizadores foram simulados como um único trocador de calor com um valor fixado para a capacidade de troca térmica (kW) conforme projeto, sem que houvesse representação do lado gás. Essa consideração foi necessária uma vez que nessa etapa ainda não haviam sido simuladas as demais unidades do circuito de gás, incluindo as Torres de Absorção. Para incluir os economizadores, seria necessário incluir também a Torre de Absorção Intermediária. Uma corrente foi inserida como água de *make-up* de fluxo mássico igual ao vapor extraído à pressão intermediária nas duas turbinas, de forma a atender o balanço de massa da unidade, como ocorre na unidade em operação.

Para o circuito de gás, foi incluído na alimentação da caldeira o gás rico em SO₂ nas condições de composição, temperatura, pressão e fluxo previstas no projeto. O gás na saída da caldeira foi conectado com o reator que representou o 1º leito do conversor e, em seguida, foi direcionado para o superaquecedor. O superaquecedor foi simulado no COCO como um trocador casco e tubo com um valor fixo de transferência de calor dado em W/K, conforme projeto. Já no *Unisim*, foram inseridos todos os dados de geometria e *layout* incluindo número de passes do feixe tubular, garantindo que a área de troca térmica fosse tal qual a área real de projeto do equipamento.

A Tabela 8 apresenta os principais dados fixados na simulação. A modelagem foi validada comparando os valores de composição e temperatura das diferentes correntes com o previsto no projeto da unidade, tanto para os fluxos de gases com SO₂ e SO₃ na composição quanto para os fluxos de vapor d'água.

Tabela 8 – Condições de projeto do gás e da água de alimentação de caldeira

Fluido	Gás na Entrada da Caldeira	Água de Alimentação de Caldeira	Água para Make Up
Fração Molar	H ₂ O	0,000	1,000
	O ₂	0,0933	0,000
	N ₂	0,7915	0,000
	SO ₂	0,1126	0,000
	SO ₃	0,0025	0,000
Fluxo Mássico (kg/h)	253.238	111.232	30.300
Pressão (kPa)	163	-	-
Temperatura (°C)	1.102,0	40,0	40,0

Fonte: elaborado pelo Autor.

3.2.4 Modelagem dos Circuitos de Gás e de Alimentação de Enxofre – Combustão de Enxofre

A simulação da etapa de combustão de enxofre foi realizada no software *UniSim*, uma vez que o banco de dados do COCO não inclui o enxofre como componente. A lista de componentes disponíveis no *UniSim* apresenta diferentes alternativas que podem ser selecionadas para o enxofre, para os diferentes estados

físicos, formas alotrópicas do enxofre sólido e para diferentes faixas de temperatura do enxofre líquido. Para o estado líquido, o *software* apresenta três opções disponíveis, sendo o enxofre a 150°C, enxofre a 190°C e a 280°C, visto que o componente apresenta variações em algumas propriedades termodinâmicas. Para a presente modelagem, foi selecionado o enxofre a 150°C, temperatura mais próxima à condição de operação da unidade industrial.

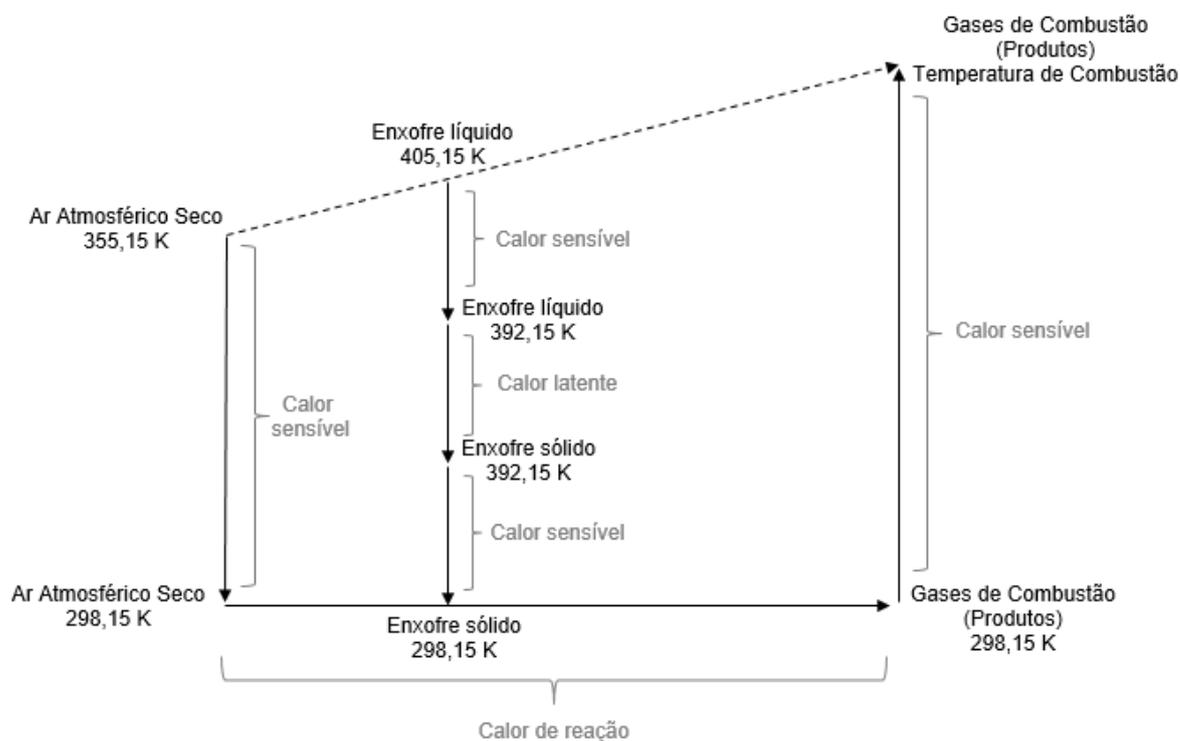
O queimador de enxofre foi modelado como um reator de equilíbrio adiabático em que a corrente de enxofre líquido e a corrente de ar atmosférico seco são alimentadas. Como simplificação, adota-se a premissa de que o enxofre é alimentado na mesma pressão que o ar atmosférico.

Nessa etapa, é incluída a reação de combustão (Equação 4) e também foi inserida a reação de oxidação de SO₂ para formação de SO₃ (Equação 3), visto que uma parte do SO₂ gerado na combustão pode reagir espontaneamente ainda na fornalha, fenômeno usualmente referido como pré conversão.

Com o objetivo de avaliar a influência da seleção do pacote termodinâmico nos resultados das simulações e definir qual a melhor configuração de modelos termodinâmicos a ser adotada, foram considerados diferentes modelos e diferentes configurações considerando o equilíbrio de fases. O sistema foi representado com uma configuração simétrica para as fases líquido e gás e configurações assimétricas. Para a fase gasosa, foram utilizados os modelos de gás ideal e Peng-Robinson, enquanto para a fase líquida foi adotado o modelo de Peng-Robinson e UNIFAC.

Não são comuns na literatura trabalhos que indiquem um modelo termodinâmico mais indicado para o enxofre líquido. Dessa forma, para validar os modelos termodinâmicos utilizados, foi desenvolvida no *software MAPLE* uma modelagem termodinâmica tradicional para a operação da fornalha de enxofre. Nesta modelagem, as correntes de alimentação de enxofre e ar atmosférico são resfriadas até o estado padrão (298,15K e 101,3 kPa), e a reação é conduzida com os reagentes em seus estados padrões, seguida da etapa de aquecimento até a temperatura de combustão. A Figura 19 representa as trajetórias de cálculo utilizadas na simulação, em que a linha tracejada representa a alteração real de estado com o avanço da reação, enquanto as linhas contínuas representam as alterações de estado consideradas para os balanços de energia e material, adotando o método estequiométrico.

Figura 19 – Trajetória de cálculo para modelagem realizada no software *Maple*



Fonte: elaborado pelo Autor.

As capacidades caloríficas do enxofre nas fases líquida e sólida foram obtidas no trabalho de Louie (2005). Já os valores referentes de capacidade calorífica dos demais componentes foram obtidos em Smith, Van Ness e Abbott (2007), considerando os gases como ideais.

A partir das modelagens realizadas e das condições de alimentação do projeto da unidade industrial (Tabela 9), foram calculadas as condições de saída do combustor, incluindo temperatura, composição do gás e grau de avanço das reações. Os valores obtidos foram comparados entre si e com o previsto no projeto da unidade industrial.

Tabela 9 – Condições de projeto do ar atmosférico seco e do enxofre líquido na alimentação da fornalha.

Equipamento		Queimador de Enxofre	
Fluido	Ar Atmosférico Seco	Enxofre Líquido	
Fração Molar	S	0,000	1,000
	H ₂ O	0,000	0,000
	O ₂	0,209	0,000
	N ₂	0,791	0,000
	SO ₂	0,000	0,000
	SO ₃	0,000	0,000
	H ₂ SO ₄	0,000	0,000
Fluxo Mássico (kg/h)	24.547	28.691	
Pressão (kPa)	168	168	
Temperatura (°C)	82,0	132,0	

Fonte: elaborado pelo Autor.

3.2.5 Modelagem do Circuito de Gás – Absorção de SO₃

A simulação da etapa de absorção de SO₃ foi realizada somente no *software UniSim*. Assim como para a combustão de enxofre, essa etapa não pôde ser simulada no *COCO*, uma vez que o ácido sulfúrico não está disponível no banco de dados.

Cada uma das Torres de Absorção, Intermediária e Final, foi modelada como um reator de equilíbrio adiabático. Nesses reatores, foi incluída somente a reação de absorção para formação de ácido sulfúrico (Equação 4).

Para a modelagem, foram alimentadas no reator duas correntes independentes, sendo uma na fase gasosa, com os gases de processo SO₂, SO₃, O₂ e N₂, e outra com ácido sulfúrico a 98,5% (m/m) fixando os fluxos mássicos, temperaturas, pressões e composição previstas no balanço de projeto da unidade industrial de referência, conforme Tabela 10. Para validação do modelo, as condições de temperatura e composição das correntes de gás e ácido na saída de cada uma das

duas Torres (Absorção Intermediária e Absorção Final) foram comparadas com os dados de projeto.

Tabela 10 - Condições de projeto das correntes de gás e ácido na alimentação das Torres de Absorção

Equipamento		Torre de Absorção Intermediária		Torre de Absorção Final	
Corrente		Alimentação de Gás	Alimentação de Ácido	Alimentação de Gás	Alimentação de Ácido
Fração Molar	H ₂ O	0,0000	0,0766	0,0000	0,0766
	O ₂	0,0440	0,000	0,0444	0,000
	N ₂	0,8346	0,000	0,9445	0,000
	SO ₂	0,0098	0,000	0,0004	0,000
	SO ₃	0,1116	0,000	0,0107	0,000
	H ₂ SO ₄	0,0000	0,9234	0,0000	0,9234
Fluxo Mássico (kg/h)		253.238	1.561.345	187.395	843.730
Pressão (kPa)		131	131	109	109
Temperatura (°C)		166,0	82,0	171,0	82,0

Fonte: elaborado pelo Autor.

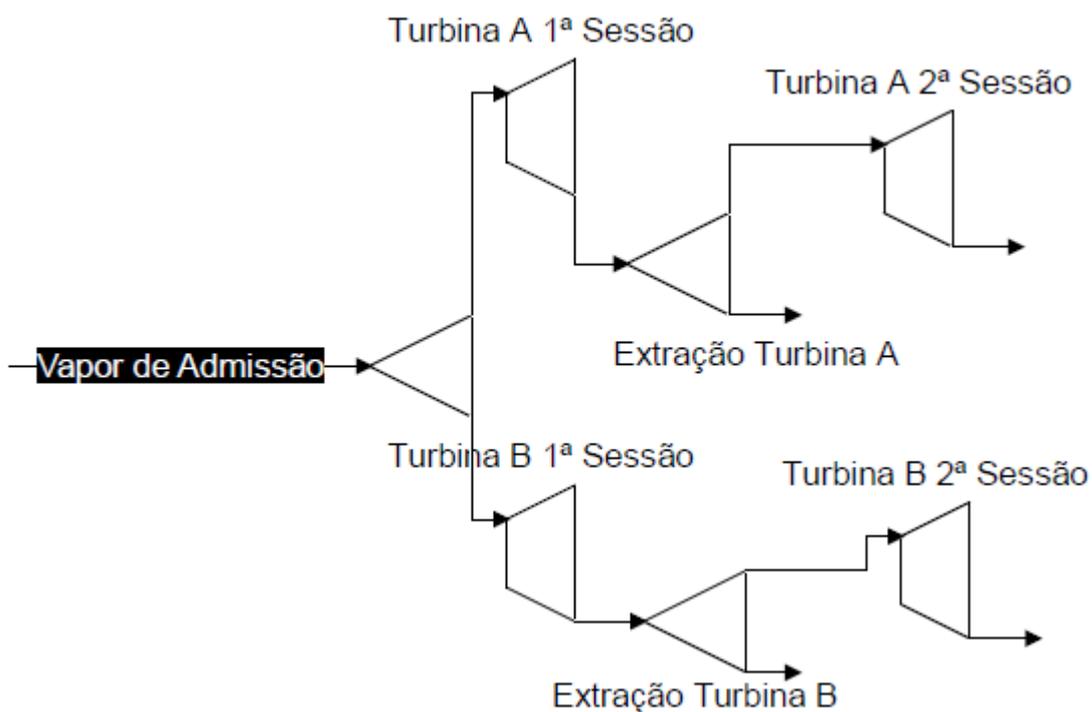
Para predição das propriedades termodinâmicas, foi adotada a equação de estado de Peng-Robinson para os gases e o método de UNIFAC para a fase líquida, uma vez que essa foi a configuração que apresentou menores erros no item 3.2.4.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO DO CIRCUITO DE GERAÇÃO DE VAPOR

O fluxograma da unidade de geração de potência utilizado na modelagem e simulação no COCO é apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Fluxograma da modelagem e simulação das turbinas A e B no software COCO



Fonte: elaborado pelo Autor.

O modelo *IPAWS-97* foi utilizado para descrever as propriedades da água em todo o circuito. Considerando as condições extremas de temperatura e pressão do projeto da unidade, é possível verificar que a região de avaliação é adequada segundo as indicações da Figura 16 (apresentada na sessão 3.2.1). Essas condições correspondem ao vapor superaquecido alimentado nas turbinas à pressão de 4.300 kPa e temperatura de 401,0°C (674,15K) e a saída dos condensadores de superfície à pressão de 11 kPa e 47,7°C (320,83K).

Os valores de eficiência calculados para cada sessão da turbina são apresentados na Tabela 11 em conjunto com os dados de potência gerada obtidos na simulação utilizando o simulador COCO, fixando as condições de alimentação do vapor superaquecido e pressão de descarga em cada seção aquelas de projeto da unidade. São apresentados também os desvios relativos, calculados considerando os valores de projeto e em relação aos valores médios de operação observados na unidade, no mês de dezembro de 2020. A partir dos baixos desvios relativos apresentados, é possível concluir que as eficiências isentrópicas calculadas são válidas, o modelo termodinâmico é adequado e a simulação desenvolvida é promissora para representação do comportamento da etapa de geração de potência.

Tabela 11 - Eficiências isentrópicas por sessão da turbina e comparação entre as gerações resultantes das simulações e os valores previstos no projeto e de operação atual da unidade industrial

		Turbina A	Turbina B	Total
Eficiência Isentrópica (%)	1ª Sessão (Extração)	74,70	74,70	-
	2ª Sessão (Condensação)	71,40	71,40	-
Condição de Projeto	Projeto (MWh)	9,1	11,5	20,6
	Simulado (MWh)	9,1	11,1	20,5
	Desvio Relativo (%)	0,00	-3,47	-1,94
Condição de Operação Atual	Operação (MWh)	8,7	9,5	18,2
	Simulado (MWh)	8,9	9,0	17,9
	Desvio Relativo (%)	2,30	-5,26	-1,64

Fonte: elaborado pelo Autor.

Ao considerar as condições de operação atuais da unidade para os fluxos mássicos de admissão e extração de vapor, a simulação resultou em gerações mais divergentes, o que pode ser atribuído diversos fatores, desde a imprecisões nas leituras dos instrumentos de vazão de vapor de admissão e/ou de vazão de extração da unidade industrial, até a contribuição de uma eventual perda de eficiência das

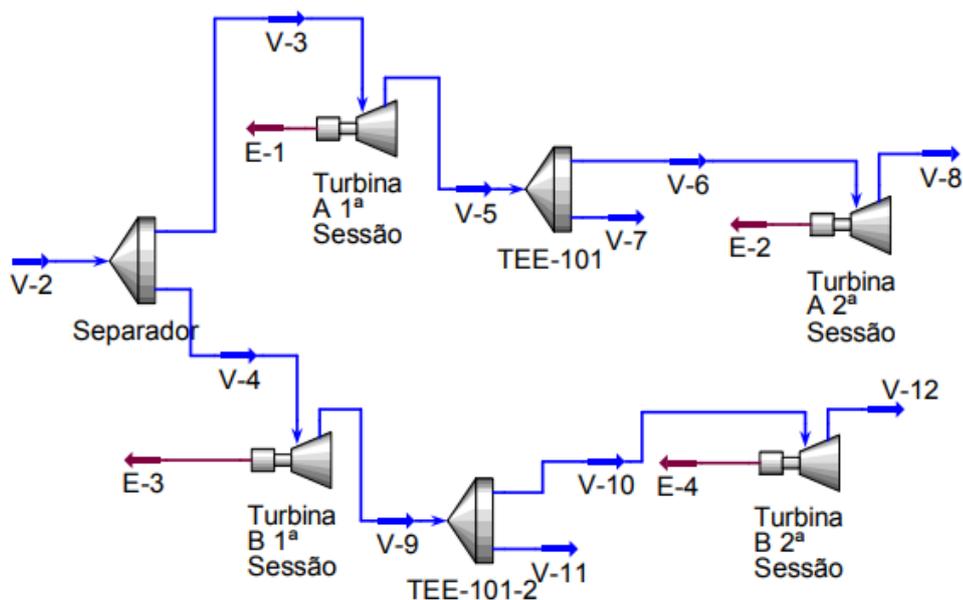
turbinas por falha de componente mecânico/desgaste, especialmente para a Turbina A, que apresenta valor predito pelo modelo superior ao valor realizado.

Não é indicada a comparação em números absolutos da geração de operação com a geração de projeto, uma vez que as vazões de vapor de admissão são diferentes nas duas condições, bem como as condições de extração e condensação. Na condição de projeto, a vazão de vapor de admissão total é de 111.100 kg/h e de extração é de 30.100 kg/h, enquanto na condição de operação foi considerada uma admissão de 95.557 kg/h e uma extração de 22.500 kg/h.

As divergências para a condição de operação também podem estar associadas ao fato de a variação da eficiência com a vazão de vapor não ter sido considerada no modelo. Dessa forma, é necessário fazer o desenvolvimento de um equacionamento das eficiências em função da vazão de operação para inclusão no modelo. Essa é uma limitação do modelo desenvolvido, especialmente caso seja requerida a simulação de um cenário com baixa vazão de vapor de admissão, o que pode ocorrer em função de operações de capacidade produtiva reduzida da unidade de produção de ácido sulfúrico.

A representação da simulação das turbinas realizada no *UniSim* é apresentada na Figura 21.

Figura 21 - Fluxograma da modelagem e simulação das turbinas no *UniSim*



Fonte: elaborado pelo Autor.

Os dados de potência obtidos na simulação utilizando o *UniSim* estão dispostos na Tabela 12, para as mesmas condições fixadas de projeto e operação adotadas no COCO. Novamente, baseado nos baixos erros relativos obtidos, é possível concluir que o modelo desenvolvido pode ser utilizado para a simulação das turbinas da unidade industrial. A potência gerada simulada para a Turbina A superior ao realizado durante operação da unidade reforça as limitações do modelo e sugestões de investigação de equipamento sugeridas com base nas simulações do COCO.

Tabela 12 - Comparação entre as potências obtidas nas simulações com o *UniSim* e os valores previstos no projeto e de operação atual da unidade industrial

		Turbina A	Turbina B	Total
Condição de Projeto	Projeto (MWh)	9,1	11,5	20,6
	Simulado (MWh)	9,2	11,4	20,6
	Erro Relativo (%)	1,10%	-0,87%	0,00%
Condição de Operação Atual	Operação (MWh)	8,7	9,5	18,2
	Simulado (MWh)	8,9	9,3	18,2
	Erro Relativo (%)	2,30%	-2,63%	0,00%

Fonte: elaborado pelo Autor.

4.2 VALIDAÇÃO DO MODELO DA CONVERSÃO DE SO₂

A constante de equilíbrio da reação de oxidação de SO₂ como variável dependente da temperatura foi descrita pela Equação 20, a partir da equação de Van't Hoff e dos dados de literatura mencionados no item 3.2.2.

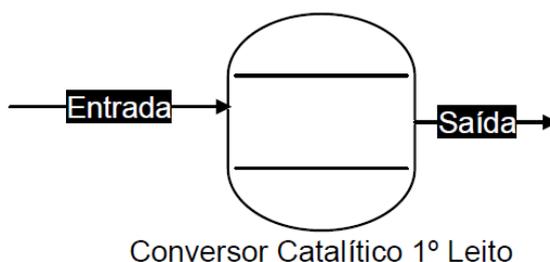
$$K = 1 \cdot 10^4 \cdot e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right)} \quad (20)$$

em que K é a constante de equilíbrio e T a temperatura (K).

As Figuras 22 e 23 apresentam a representação do 1º leito do conversor no COCO e no *UniSim*, respectivamente. No *UniSim*, o reator de equilíbrio deve ser

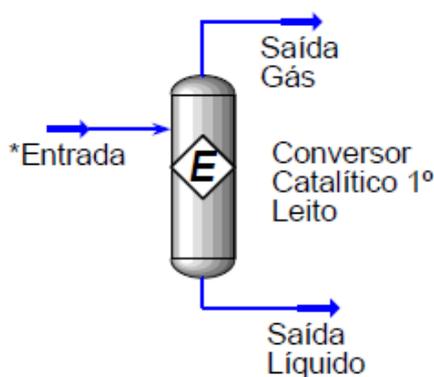
obrigatoriamente representado com duas saídas, sendo uma na fase líquida e outra na fase gás, ainda que a reação seja homogênea. Nesse caso, como a reação de oxidação de SO_2 ocorre somente na fase gás, a corrente que representa a fase líquida na saída apresenta fluxo mássico nulo.

Figura 22 - Representação do 1º leito do conversor catalítico no *COCO*



Fonte: elaborado pelo Autor.

Figura 23 - Representação do 1º leito do conversor catalítico no *UniSim*



Fonte: elaborado pelo Autor.

A Tabela 13 apresenta a conversão e temperatura de saída para cada leito prevista no projeto e aquelas obtidas na modelagem utilizando os softwares *COCO* e *UNISIM*. São apresentados também os erros relativos das conversões obtidas. Embora o modelo implementado na simulação seja um modelo de equilíbrio, os valores de conversão e temperatura obtidos em cada leito estão próximos dos valores de projeto, indicando que nas condições consideradas a velocidade da reação de oxidação de SO_2 é suficientemente alta para que o sistema se encontre próximo à condição de equilíbrio. O erro relativo para a modelagem do 1º leito realizada no *COCO* superior ao erro verificado no *UniSim* pode ter contribuição do equacionamento

desenvolvido para cálculo da constante de equilíbrio a partir da temperatura inserida no COCO, uma vez que no 1º leito ocorre a maior variação de temperatura. Para os demais leitos, os erros relativos se mantiveram em valores inferiores a 1,00%. As simplificações e o equacionamento utilizados no *UniSim* não são acessados o que torna difícil uma comparação mais detalhada entre os modelos utilizados nos dois softwares.

Tabela 13 - Comparação entre projeto da unidade de referência e valores simulados de conversão de SO₂ e temperatura de saída por leito

		1º Leito	2º Leito	3º Leito	4º Leito
Projeto	Temperatura de Saída (°C)	621	523	467	447
	Conversão (%)	60,99	85,93	94,49	99,7
Simulado COCO	Temperatura de Saída (°C)	619	528	470	448
	Conversão (%)	59,13	85,25	94,52	99,81
	Desvio Relativo (%)	-3,05	-0,79	0,03	0,11
Simulado <i>UniSim</i>	Temperatura de Saída (°C)	620	526	468	444
	Conversão (%)	60,52	86,62	95,24	99,86
	Desvio Relativo (%)	-0,77	0,80	0,79	0,16

Fonte: elaborado pelo Autor.

Os resultados encontrados a partir da simulação correspondem à condição de equilíbrio, sendo esse o máximo valor de conversão de SO₂ em SO₃ para as condições de alimentação do leito consideradas (concentração de reagentes, temperatura e pressão). Conforme detalhado no item 2.2, o aumento da temperatura do meio reacional tem efeitos inversos na velocidade de reação e equilíbrio químico: contribui para a cinética da reação, ao passo que reduz a máxima conversão atingida na condição de equilíbrio visto que a reação é exotérmica. Sendo assim, o modelo pode apresentar maior desvio da condição real em caso de a massa catalítica da unidade industrial apresentar perda de atividade, impossibilitando a obtenção de concentrações de SO₃ próximas às condições de equilíbrio para determinada temperatura de entrada. Dessa forma, o modelo desenvolvido não representará as condições de saída dos leitos próximas às verificadas na unidade, mas poderá ser um indicativo da condição máxima que seria atingida, contribuindo para uma avaliação da performance da unidade.

Para o *UniSim*, as modelagens foram realizadas adotando Peng-Robinson e posteriormente o modelo do gás ideal, sem que houvesse divergências nos resultados. O uso da equação de estado de gás ideal é válido, uma vez que a pressão de operação é baixa e as temperaturas dos gases no conversor são muito superiores às temperaturas críticas das espécies (T_c), conforme apresentado na Tabela 14. Para comparação com as temperaturas críticas, foi selecionada a temperatura de entrada do 4º leito, por ser a mínima temperatura encontrada em todos os quatro leitos do conversor. Já as temperaturas críticas foram retiradas de Smith, Van Ness e Abbott (2007).

Tabela 14 - Temperatura mínima dos gases no sistema de conversão de SO_2 e temperatura crítica

	T mínima (°C)	T_c (°C)
SO_2	425,0	157,7
SO_3	425,0	217,8
O_2	425,0	-118,6
N_2	425,0	-146,9

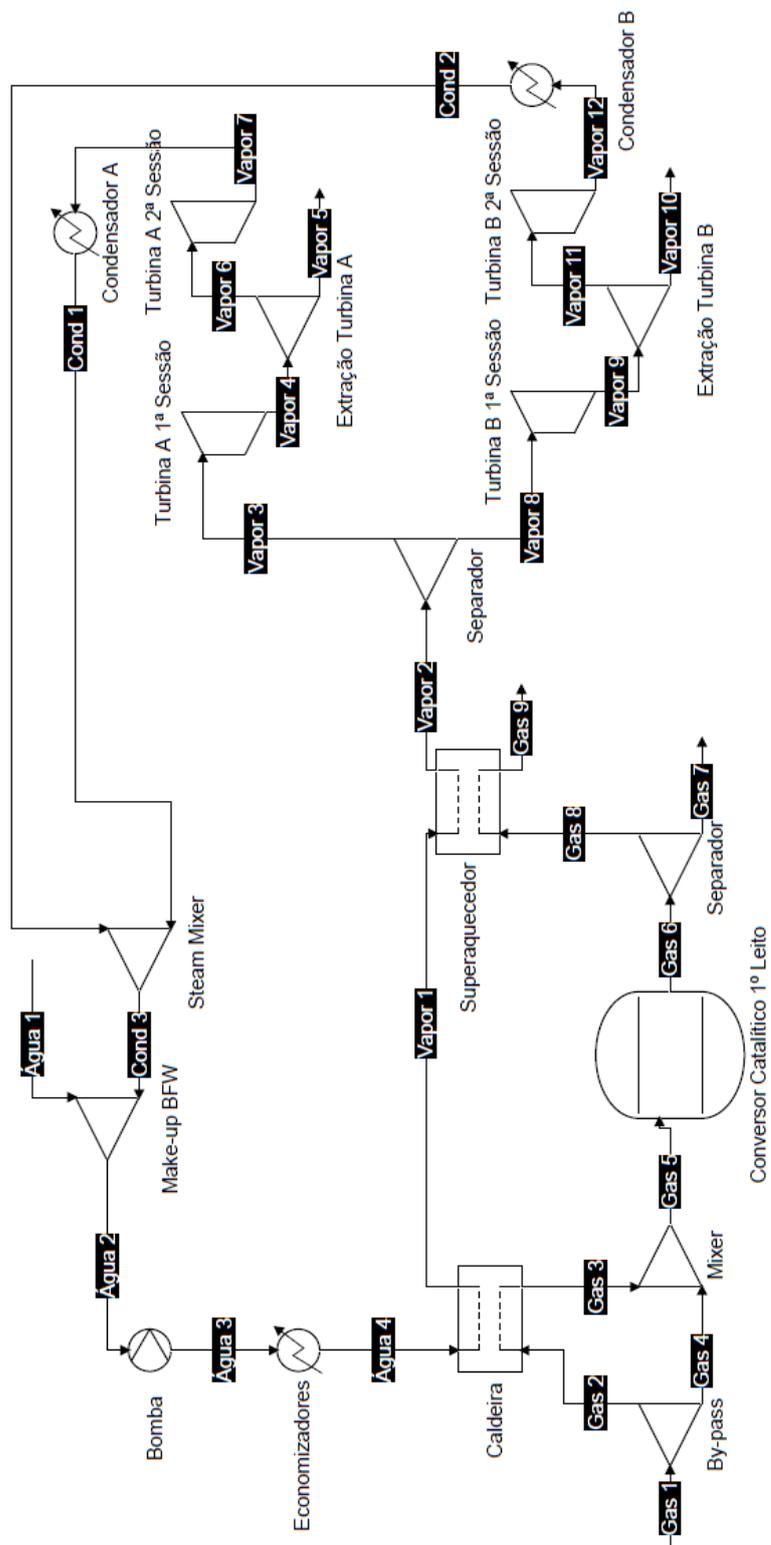
Fonte: elaborado pelo Autor.

A relação das temperaturas de operação superiores às temperaturas críticas não é necessariamente válida em todos os equipamentos do circuito de gás. Por exemplo, os gases de saída dos economizadores, antes da alimentação nas torres de absorção, têm temperaturas próximas a 170,0°C previstas nos balanços de projeto da unidade. Como essas temperaturas são inferiores à temperatura crítica do SO_3 , é indicada uma análise da influência da consideração de idealização dos gases quando o modelo dos economizadores e Torres de Absorção for desenvolvido.

4.3 VALIDAÇÃO DO MODELO DOS CIRCUITOS INTEGRADOS DE GÁS E VAPOR

A modelagem do sistema de geração de vapor integrado às correntes de gás de saída do queimador de enxofre, de gás do 1º leito do conversor e do superaquecedor foi executada no COCO conforme fluxograma extraído do *software* representado na Figura 24.

Figura 24 - Fluxograma de processos dos circuitos de gás e vapor integrados elaborado no *software COCO*



Fonte: elaborado pelo Autor.

As temperaturas obtidas para as diversas correntes do processo estão apresentadas na Tabela 15, incluindo os erros relativos em relação do projeto. A maior divergência corresponde ao vapor de extração das turbinas. A temperatura obtida para o vapor extraído a partir do modelo não corresponde ao previsto pelas curvas de desempenho das turbinas, que preveem um aumento da temperatura com a redução do fluxo mássico de vapor de alimentação. Isto está associado ao fato de que nas simulações a eficiência da turbina foi considerada fixa, ou seja, independente do fluxo mássico.

Tabela 15 - Temperaturas de projeto e resultantes da simulação no COCO para os circuitos de gás e vapor

Corrente	Descrição	Temperatura Projeto (°C)	Temperatura Simulada (°C)	Desvio Relativo (%)
Gás 3	Gás de Saída da Caldeira	389,0	379,1	-2,57
Gás 5	Gás de Entrada do 1º Leito	427,0	417,9	-2,18
Gás 6	Gás de Saída 1º Leito	621,0	614,2	-1,08
Gás 9	Gás de Saída do Superaquecedor	443,0	442,1	-0,23
Água 4	Água de Alimentação da caldeira	262,0	260,1	-0,76
Vapor 1	Geração de Vapor	262,0	260,1	-0,48
Vapor 2	Vapor Superaquecido	402,0	420,0	4,37
Vapor 5	Extração de Vapor Turbina A	222,0	238,8	7,56
Vapor 10	Extração de Vapor Turbina B	222,0	238,8	7,56
Mínimo				0,23
Média				2,72
Máximo				7,56

Fonte: elaborado pelo Autor.

A temperatura do vapor na saída do superaquecedor e as temperaturas do gás na entrada e saída do mesmo trocador de calor também apresentaram divergências em relação ao projeto, o que pode ser atribuído à simplificação da modelagem do funcionamento do superaquecedor como um trocador de calor com valor pré fixado para a capacidade de troca térmica. Para redução dessa divergência, foi desenvolvido posteriormente no *UniSim* um modelo que considera a área de troca térmica e as

temperaturas de entrada dos fluidos quente e frio para estimativa as temperaturas de saída.

O erro absoluto de 6,8°C na temperatura de saída do 1º leito não pode ser avaliado de forma isolada sem que também seja analisada em conjunto a temperatura de entrada do gás no leito e o incremento de temperatura do meio reacional. Como o diferencial de temperatura do 1º leito na simulação é superior ao incremento de temperatura previsto nos balanços de projeto, para as condições dessa simulação, pode-se concluir que há maior avanço da reação de oxidação de SO₂ na simulação do que o documentado no projeto, uma vez que o fluxo mássico, a concentração de SO₂ e as pressões de alimentação foram adotadas conforme projeto. Como pode ser visto nas curvas de equilíbrio a redução da temperatura implica em um novo estado de equilíbrio com atingimento de maior conversão de SO₂, representado por uma maior trajetória de aquecimento das retas inclinadas na Figura 6 do item 2.2.

Os resultados de conversão no 1º leito para os circuitos integrados diferem do predito no item 4.2 (Tabela 13), quando o conversor foi modelado de forma isolada. Na simulação dos sistemas integrados, a temperatura de entrada do leito é mais baixa que a de projeto, e o diferencial de temperatura do leito é superior ao calculado com as temperaturas de entrada e saída da unidade industrial, indicando que a conversão simulada foi também superior. Já na simulação anterior, assumiu-se a temperatura de entrada do leito igual a de projeto e a conversão alcançada foi menor do que o esperado.

No desenvolvimento do modelo, as pressões do vapor gerado, da extração de vapor e da condensação foram fixadas. Para o circuito de gás, as perdas de carga dos equipamentos também foram inseridas conforme valores teóricos de projeto dos equipamentos. Essas simplificações foram adotadas para que o grau de liberdade necessário para solução do modelo fosse respeitado. Além disso, são variáveis que apresentam menor variação em operações da unidade industrial.

As gerações de energia preditas pela simulação estão apresentadas na Tabela 16. Os dados obtidos são satisfatórios, indicando que a simulação é promissora para representação de condições operacionais da unidade industrial de referência e pode ser utilizado para avaliações de performance, ainda que apresente divergências na predição da temperatura do vapor de extração. Estudos posteriores podem ser dedicados à implantação de um algoritmo no modelo desenvolvido no COCO que

inclua a relação da temperatura do vapor extraído com a taxa de admissão de vapor na turbina prevista na curva de desempenho do equipamento.

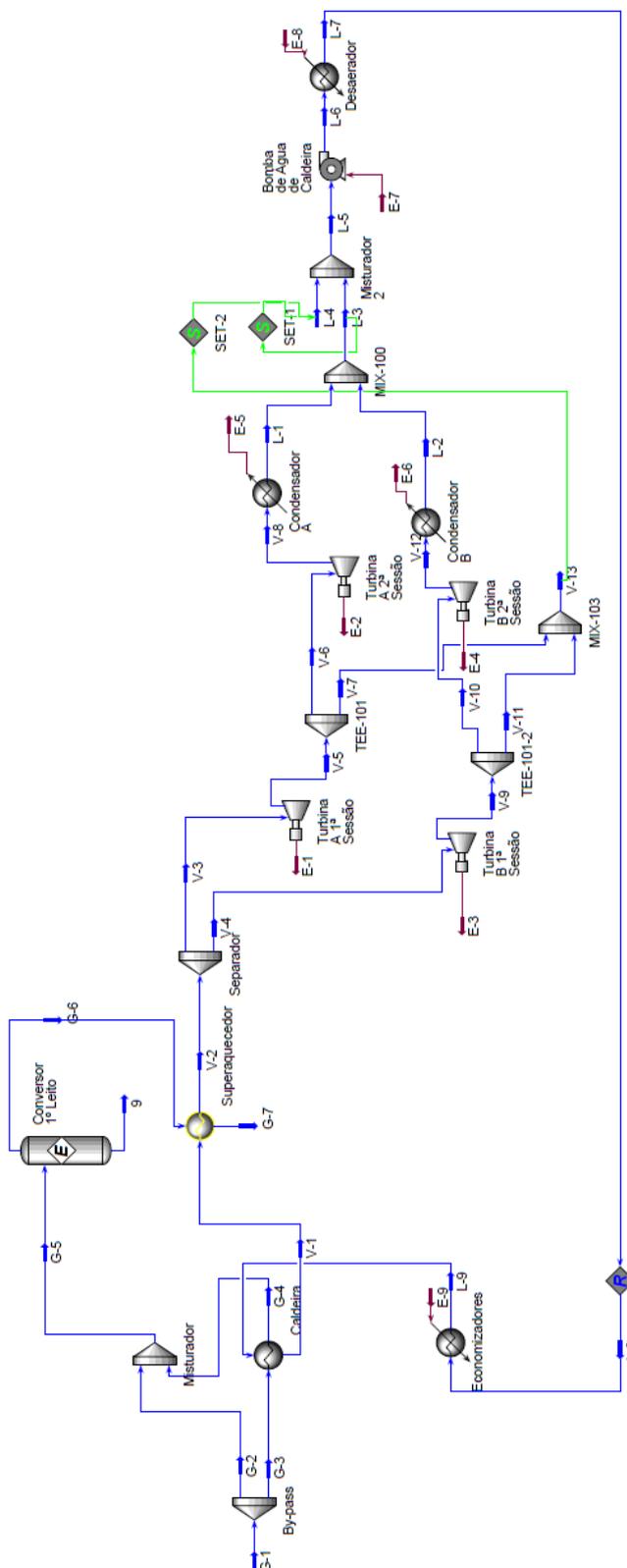
Tabela 16 - Gerações de projeto e resultantes da simulação do COCO dos circuitos de gás e vapor

Descrição	Geração Projeto (MWh)	Geração Simulado (MWh)	Erro Relativo (%)
Turbina A	9,1	9,3	2,42%
Turbina B	11,5	11,6	1,13%

Fonte: elaborado pelo Autor.

A modelagem dos sistemas de geração de vapor e gás integrados realizada no *UniSim* está apresentada na Figura 25. De maneira análoga ao realizado no COCO, o sistema de gás foi representado apenas parcialmente pela caldeira, 1º leito do conversor e superaquecedor.

Figura 25 - Fluxograma de processos dos circuitos de gás e vapor integrados elaborado no software *UniSim*



Fonte: elaborado pelo Autor.

A Tabela 17 apresenta as temperaturas obtidas após simulação da unidade no *UniSim*. De maneira análoga ao verificado na modelagem do *COCO*, a temperatura do vapor de extração apresentou o maior erro relativo, quando comparado ao valor de projeto da unidade.

Tabela 17 - Temperaturas de projeto e resultantes da simulação no *UniSim* dos circuitos de gás e vapor

Corrente	Descrição	Temperatura Projeto (°C)	Temperatura Simulada (°C)	Erro Relativo (%)
G-4	Gás de Saída da Caldeira	389,0	368,1	-5,37
G-5	Gás de Entrada do 1º Leito	427,0	426,2	-0,21
G-6	Gás de Saída 1º Leito	621,0	619,5	-0,24
G-7	Gás de Saída do Superaquecedor	443,0	426,2	-3,72
L-9	Água de Alimentação da caldeira	262,0	261,5	-0,19
V-1	Geração de Vapor	262,0	279,5	-6,68
V-2	Vapor Superaquecido	402,0	443,3	10,27
V-7	Extração de Vapor Turbina A	222,0	262,0	15,26
V-11	Extração de Vapor Turbina B	222,0	262,0	15,26
Mínimo				0,19
Média				6,36
Máximo				15,26

Fonte: elaborado pelo Autor.

As temperaturas do gás e do vapor de saída do superaquecedor apresentaram divergências consideráveis em relação aos valores de projeto. Foi previsto pelo modelo uma temperatura de saída do fluido quente (gás rico em SO₃ e SO₂) abaixo do que consta no projeto, e uma temperatura de saída do fluido frio superior à de projeto. As divergências poderiam ser interpretadas como uma maior transferência de calor entre os fluidos.

Além disso, o fator de correção calculado para a média logarítmica da temperatura apresentou valor próximo ao limite inferior da referência (0,8 no *UniSim*), indicando afastamento das condições de fluxo contracorrente. Como o fator de correção é calculado a partir da geometria do equipamento e das temperaturas de entrada e saída dos dois fluidos, as temperaturas calculadas na simulação contribuíram para a redução do fator calculado. Se forem consideradas as temperaturas de alimentação e de saída previstas no projeto da unidade, o fator de correção seria de aproximadamente 0,9, condição satisfatória.

Nesse contexto, a partir dos dados fornecidos pela simulação, foi realizada uma avaliação da área de troca térmica de projeto do equipamento e a capacidade de transferência de calor requerida. Ainda na modelagem em desenvolvimento no *UniSim*, as temperaturas de entrada do gás rico em SO₂ e do vapor d'água foram fixadas conforme previsto no balanço de projeto da unidade industrial para calcular a área de troca térmica necessária para atingir as temperaturas de saída também previstas no projeto da unidade. Para essa análise, foi mantida a geometria, número de tubos e layout conforme projeto, variando somente o comprimento do feixe tubular no *software*. A área de troca térmica requerida encontrada na simulação foi de 644 m², que representa 60% da área de troca térmica original do equipamento.

Em operações usuais da unidade industrial, frações das correntes de gás e de vapor são direcionadas para um contorno (*by-pass*) do Superaquecedor, sem serem alimentadas no equipamento. Há uma válvula de acionamento automatizado na corrente de alimentação de vapor que tem sua abertura controlada pela temperatura de vapor de admissão das turbinas e, quando aberta, permite direcionar parte da corrente de vapor para esse contorno do trocador de calor. Valores de temperatura do vapor de admissão das turbinas superior ao valor de solicitado (*set point*) comandam a abertura da válvula que permite maior fração de vapor saturado a uma temperatura mais baixa em *by-pass* do equipamento, reduzindo a temperatura e o grau de superaquecimento do vapor alimentado nas turbinas. Esse modo de operação reforça a hipótese de área de troca térmica excedente do trocador de calor.

A Tabela 18 apresenta as potências geradas (gerações horárias) previstas pelo modelo. Os maiores valores de potência estão associados principalmente ao maior grau de superaquecimento do vapor de admissão previsto na simulação, o que

contribui para uma maior diferença de entalpia entre entrada e saída no equacionamento do balanço de energia das turbinas.

Tabela 18 - Gerações de projeto e resultantes da simulação no *UniSim* dos circuitos de gás e vapor

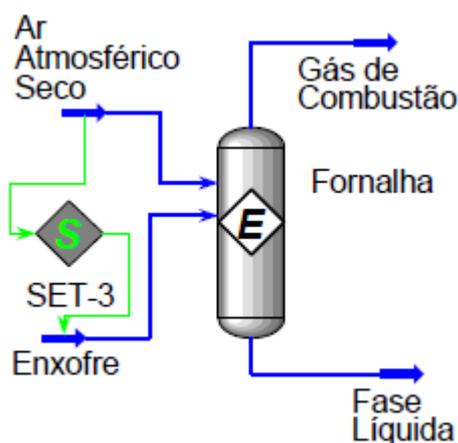
Descrição	Geração Projeto (MWh)	Geração Simulado (MWh)	Erro Relativo (%)
Turbina A	9,1	9,7	6,19%
Turbina B	11,5	12,2	6,09%

Fonte: elaborado pelo Autor.

4.4 INFLUÊNCIA DO MODELO TERMODINÂMICO NA SIMULAÇÃO DO QUEIMADOR DE ENXOFRE

A representação da fornalha no *UniSim* está apresentada na Figura 26. Foi adotada inicialmente a configuração padrão que corresponde à simulação das fases líquido e gás com a mesma modelagem termodinâmica (adotada a equação de estado de Peng-Robinson). A temperatura de saída do queimador apresentou um desvio relativo de 19,1% menor que o valor previsto no projeto da unidade, sem correspondência satisfatória à operação real da unidade industrial.

Figura 26 - Representação da fornalha no *UniSim*



Fonte: elaborado pelo Autor.

Ao realizar a simulação do mesmo sistema adotando o método UNIFAC para a fase líquida e a equação de estado de Peng-Robinson para a fase gás, foi obtido menor desvio relativo para a temperatura (9,5%).

A simulação utilizando Peng-Robinson para a fase líquida não é indicada. O software não permite acesso ao algoritmo e as premissas adotadas, mas é possível inferir que no equacionamento do modelo é considerado o equilíbrio químico e de fases simultâneos e, portanto, adotar uma Formulação Φ - γ contribui para um modelo mais adequado do que uma Formulação Φ - Φ . A formulação Φ - γ utiliza o coeficiente de atividade (γ) para representação do comportamento de não idealidade dos componentes da fase líquida, enquanto faz uso das equações de estado, através do coeficiente de fugacidade (Φ) para representar a fase gasosa. O modelo UNIFAC é utilizado para cálculo dos coeficientes de atividades da fase líquida em misturas multicomponentes.

Ainda com Formulação Φ - γ , foi adotada a premissa de idealidade da fase gás, enquanto para a fase líquida foi mantido o UNIFAC. Os resultados foram próximos dos obtidos para o caso da fase gás como Peng-Robinson, visto que os gases apresentam temperaturas elevadas superiores às temperaturas críticas e baixas pressões (150,32 kPa previsto em projeto).

Ao realizar a modelagem no *Maple*, o desvio relativo da temperatura foi de 0,3%. As composições também apresentaram valores aproximados ao previsto nos balanços de projeto da unidade industrial de referência.

A Tabela 19 apresenta os valores preditos de temperatura e composição na saída da fornalha, utilizando as diferentes metodologias.

Tabela 19 – Temperatura e composição do gás de saída da fornalha obtido em cada modelo executado e dados de projeto da unidade industrial

Software e modelo termodinâmico	Temperatura (°C)	Composição em Frações Molares				
		S	O ₂	N ₂	SO ₂	SO ₃
Software UniSim						
Equação de Estado de Peng-Robinson para fases líquido e gás	891,9	0,000	0,0909	0,7936	0,1064	0,0091
Software UniSim						
Equação de Estado Peng-Robinson para fase gás e UNIFAC para fase líquida	1.207,1	0,0000	0,0945	0,7905	0,1139	0,0011
Software UniSim						
Equação de Estado de Gás Ideal para fase gás e UNIFAC para fase líquida	1.208,4	0,0000	0,0945	0,7905	0,1139	0,0011
Maple						
	1.105,5	0,0000	0,0936	0,7913	0,1117	0,0034
Projeto da Unidade Industrial						
	1.102,1	0,0000	0,0933	0,7916	0,1126	0,0025

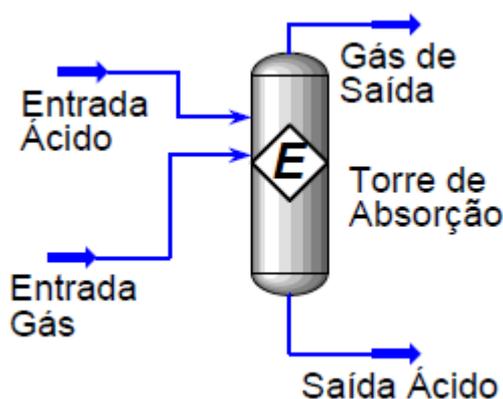
Fonte: elaborado pelo Autor.

Como o *UniSim* apresenta premissas genéricas para cálculos com o objetivo de atender espécies químicas diferentes de uma gama de processos, entende-se que não é adequado para a simulação de combustão do enxofre líquido sem que ajustes sejam feitos previamente. Como continuidade do trabalho, sugere-se a implantação do algoritmo dos balanços executados no Maple em um software de interface gráfica como o *UniSim*, para que possa ser utilizado por pesquisadores e profissionais da indústria de produção de ácido sulfúrico.

4.5 VALIDAÇÃO DO MODELO DE ABSORÇÃO DE SO_3

A Figura 27 apresenta como as Torres de Absorção foram representadas no *UniSim*.

Figura 27 - Representação de uma Torre de Absorção no *UniSim*



Fonte: elaborado pelo Autor.

Os valores obtidos da simulação para as composições e temperaturas dos gases e da solução de ácido na condição de saída das Torres de Absorção Intermediária e Final estão dispostos nas Tabelas 20 e 21, respectivamente. As divergências com relação às frações molares dos componentes e das temperaturas de projeto são justificadas principalmente pela simplificação da Torre como um reator de equilíbrio, uma vez que não são consideradas nas simulações as transferências de massa em diferentes condições ao longo do recheio da Torre. As divergências também estão associadas à indisponibilidade de um modelo termodinâmico que represente de forma mais adequada as reações envolvidas, como o NRTL para eletrólitos. Não foi possível simular as Torres de Absorção como operações de Absorvedores disponíveis no *UniSim*, também pela inexistência do modelo termodinâmico e mecanismo de reação adequados no banco de dados do *software*.

Tabela 20 - Comparativo das condições simuladas de saída da Torre de Absorção Intermediária com os valores de projeto

Corrente	Saída de Gás Projeto	Saída de Gás Simulado	Saída de Ácido Projeto	Saída de Ácido Simulado
H ₂ O	0,0000	0,0542	0,0281	0,0060
O ₂	0,0495	0,0477	0,0000	0,0001
Fração Molar N ₂	0,9394	0,8878	0,0000	0,0002
SO ₂	0,0111	0,0102	0,0000	0,0001
SO ₃	0,0000	0,0000	0,0000	0,0027
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0001	0,9719	0,9936
Temperatura (°C)	82,0	102,3	115,0	102,3
Fluxo Mássico (kg/h)	187.395	230.600	1.627.188	1.616.400

Fonte: elaborado pelo Autor.

Tabela 21 - Comparativo das condições simuladas de saída da Torre de Absorção Final com os valores de projeto

Corrente	Saída de Gás Projeto	Saída de Gás Simulado	Saída de Ácido Projeto	Saída de Ácido Simulado
H ₂ O	0,0000	0,0840	0,0689	0,0009
O ₂	0,0449	0,0411	0,0000	0,0000
Fração Molar N ₂	0,9547	0,8739	0,0000	0,0000
SO ₂	0,0004	0,0004	0,0000	0,0000
SO ₃	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0006	0,9311	0,9991
Temperatura (°C)	82,0	98,5	98,0	98,5
Fluxo Mássico (kg/h)	181.813	183.600	849.312	847.700

Fonte: elaborado pelo Autor.

5 CONCLUSÕES E CONTINUIDADE DO TRABALHO

O modelo implementado para a etapa de oxidação de SO_2 em SO_3 como um modelo de equilíbrio apresentou resultados satisfatórios de conversão e temperatura. Nas condições de projeto da unidade de referência avaliada, a cinética da reação de oxidação de SO_2 é suficientemente favorecida e o sistema se encontra próximo à condição de equilíbrio.

As gerações de energia previstas pelas simulações, tanto no *software COCO*, quanto no *UniSim*, indicam que o modelo é promissor para representação de condições operacionais da unidade industrial de referência e pode ser utilizado para avaliações de performance, ainda que apresente divergências na predição da temperatura do vapor de extração.

A simulação dos circuitos de gás e vapor integrados resultou em divergências consideráveis das temperaturas do gás e do vapor de saída do superaquecedor em relação aos valores de projeto, especialmente no *UniSim*. Esse maior grau de superaquecimento do vapor contribuiu para maiores divergências dos dados obtidos para as potências ao serem confrontados com os dados de projeto da unidade industrial.

A modelagem da etapa de combustão de enxofre, utilizando o equilíbrio químico e de fases simultâneo, no *UniSim* apresentou erro relativo de 9,6%, indicando que os modelos disponíveis para descrever a fase líquida dos componentes da mistura não são adequados. Dessa forma, entende-se que o *software UniSim* não é indicado para a simulação de um processo de combustão de enxofre sem que sejam realizados previamente ajustes nos parâmetros dos modelos termodinâmicos adotados para a fase líquida. A modelagem desenvolvida e implementada no *software Maple* pode ser utilizada alternativamente.

Com base nos resultados obtidos, fica evidente que, durante a etapa de desenvolvimento de trabalhos de otimização de processos industriais utilizando modelagem computacional, é necessário melhor entendimento do comportamento das espécies químicas para validação dos modelos previamente à implantação das simulações.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Reavaliação das eficiências das turbinas em função da vazão de vapor de admissão para uma eventual revisão das modelagens desenvolvidas;
- Inclusão de equacionamento que represente os efeitos da cinética da oxidação de SO₂ no modelo desenvolvido;
- Implantação do algoritmo dos balanços executados no *software Maple* em um *software* de interface gráfica como o *UniSim*, para que possa ser utilizado por pesquisadores e profissionais da indústria de produção de ácido sulfúrico;

REFERÊNCIAS

BEER, M.A. Processo de absorção dupla para produção de ácido sulfúrico. In: **Revista Brasileira de Engenharia Química**, Vol. 2, p.35-38, 1978. <https://doi.org/10.52590/M3.P511.A300029>

CLARK SOLUTIONS. **Safely increasing energy generation: Safehr**, 2017. Disponível em <<https://www.clarksolutions.com.br/publicacao/tecnologia-safehr-dezembro-2017/>>. Acesso em 19 jul. 2021.

CONAMA. **Resolução CONAMA nº 436, de 22 de dezembro de 2011**. Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007. Brasília, DF: Presidência do Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=660>>. Acesso em: 18 de abr. 2021.

COPAM. **Deliberação Normativa COPAM nº 187, de 19 de setembro de 2013**. *Estabelece condições e limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas e dá outras providências*. Belo Horizonte, MG: Presidência do Conselho Estadual de Política Ambiental. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=258656>>. Acesso em: 18 de abr. 2021.

DIJKSTRA, R. Designing the world's largest energy recovery system. In: Sulphur + Sulphuric Acid 2019 International Conference & Exhibition. **Palestra**, 2019.

DNPM. **Balanco Mineral Brasileiro 2009**. Brasília, DF, 2010.

EDGAR, T.F., HIMMELBLAU, D. M. **Optimization of Chemical Processes**. McGraw-Hill, 1988.

FAO. **How to Feed the world in 2050**. 2009. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/docs/expert_paper/How_to_Feed_the_World_in_2050.pdf>. Acesso em: 18 de abr. 2021

GARCIA-LABIANO, F. *et al.* **Sulphuric acid production via Chemical Looping Combustion of elemental sulphur**. In: **Applied Energy**, Vol. 178 p. 736-745, Spain, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.110>

HANGOS, K.M.; CAMERON, I.T. A Brief Historical Review of Modelling. In: **Process System Engineering In Process Modelling and Model Analysis**. Vol 4. Academic Press, cap. 1, 2001.

HANSEN, L. Catalyst Management. In: **Sulphur and Sulphuric Acid Conference**. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009.

HAFDHI, F.; TAHAR, K. **Thermodynamic analyzis of sulfuric acid production unit**. In: **2018 9th International Renewable Energy Congress (IREC)**, 2018. <https://doi.org/10.1109/IREC.2018.8362550>

HARVEY, A.H.; LEMMON, E.W. **NIST/ASME Steam Properties-STEAM. Version 3.0. User's Guide. U.S.** Department of Commerce. National Institute of Standards and Technology, 2013.

IAPWS, Revised Release on the IAPWS Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam (2007). Disponível em <<http://www.iapws.org>>. Acesso em: 18 de jul. 2021.

ISHERWOOD, K. F. **Mineral fertilizer use and the environment.** Paris: International Fertilizer Industry Association, 2000. Disponível em:<http://www.anda.org.br/multimidia/fertilizantes_meio_ambiente.pdf>. Acesso em: 28 de mar. 2017.

KING, M. J.; DAVENPORT, W. G.; MOATS, M. S. **Sulfuric Acid Manufacture: Analysis, Control and Optimization.** 2nd ed., Massachusetts: Elsevier, 2006.

KISS, A. A; BILDEA, C.S.; GRIEVINK, J. **Dynamic modeling and process optimization of an industrial sulfuric acid plant.** In: **Chemical Engineering Journal**, Vol. 158 p. 241-249, The Netherlands, 2010.

KOULOURA, T. **The sulphuric acid production plant towards the sustainable energy and carbon footprint management.** In: Sulphur + Sulphuric Acid 2019 International Conference & Exhibition. **Palestra**, 2019.

LA O, Cristina Marcela C.; SÁNCHEZ, Noemí Abigail S.; MERINO, Fabio Mateo S. **Aplicación del programa “Coco Simulator” en la Simulación de componentes de procesos de Industrias Químicas en el Salvador, como una herramienta didáctica para la Ingeniería Química.** Universidad de el Salvador, 2017.

LEIVA, C.; FLORES, V.; AGUILAR, C. A Computer Simulator Model for Generating Sulphuric Acid and Improve the Operational Results, Using Operational Data from a Chemical Plant. In: **Journal of Sensors, Hindawi**, 2020.
<https://doi.org/10.1155/2020/8873039>

LOUIE, DOUGLAS K. **Handbook of Sulphuric Acid Manufacturing.** Thornill, Ontario, Canadá: DKL Engineering, Inc, 2005.

MB CONSULTORES. **Processo de fabricação de ácido sulfúrico.** Disponível em: <<http://www.h2so4.com.br/h2so4/dowlad/arquivos/manualdeacidosulfurico%20pdf.>>. Acesso em: 02 de mai. 2021.

MOSAIC FERTILIZANTES. **Apresentação Institucional.** Araxá, 2021.

RESEARCH AND MARKETS. **Sulfuric Acid Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2018-2026.** Albany/New York, 2018. Disponível em: <[Sulfuric Acid Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2018-2026 \(researchandmarkets.com\)](https://www.researchandmarkets.com/Sulfuric-Acid-Market-Global-Industry-Analysis-Size-Share-Growth-Trends-and-Forecast-2018-2026)>. Acesso em: 18 de abr. 2021.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** 7ª Ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.

TEJEDA-IGLESIAS, M. et al. **Optimization and Modeling of an Industrial-Scale Sulfuric Acid Plant under Uncertainty**. In: **Ind. Eng. Chem. Res.** 2018, 57, 24, 8253–8266, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00785>

THE FERTILIZER INSTITUTE. **Environment and Energy**. Disponível em: <<https://www.tfi.org/our-industry/state-of-industry/environment-energy>>. Acesso em: 18 de abr. 2021

TVA. U.S.D.O.A.A. **Superphosphate: Its History, Chemistry and Manufacture**. Washington. D. C. [s.n], 1964.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity Summaries 2012**. Reston/Virginia, 2012.