

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE CONVERSÃO DE UMA FÁBRICA DE
ÁCIDO SULFÚRICO

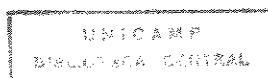
Autor: Marcelo Batista de Sousa

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Teresa M. K. Ravagnani

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química

Campinas - SP

Abril - 1996



20090746

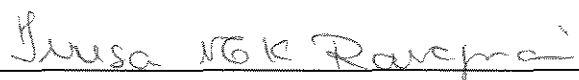
Esta versão corresponde à redação final da dissertação de mestrado defendida por Marcelo Batista de Sousa e aprovada pela Comissão Julgadora em 10/04/96.

Teresa Massako Kakuta Ravagnani

Teresa Massako Kakuta Ravagnani

Orientadora

Dissertação defendida e aprovada em 10 de abril de 1996, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof(a). Dr(a). Teresa Massako K. Ravagnani



Prof. Dr. Gil Anderi da Silva



Prof. Dr. Roger Josef Zemp

*Aos meus pais
e à minha irmã*

Agradecimentos

À Profª Drª Teresa M. K. Ravagnani, pela orientação e paciência, que me foi imprescindível na realização deste trabalho.

Ao Engº Mario Beer, cujas sugestões e inestimável colaboração técnica foram completamente incorporadas ao trabalho.

À MB Consultores, por permitir livre acesso a dados nem sempre de domínio público, e pelo apoio em infra-estrutura.

Ao Engº Hans Jensen-Holm da Haldor Topsoe A/S por indicar-me valiosas referências bibliográficas.

Ao Engº Ole Borre Jorgensen da Haldor Topsoe A/S por suas sugestões.

À Engª Esther Martinez, pelo apoio no fornecimento de dados relativos à planta aqui estudada.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos, que ajudaram tanto em momentos de descontração quanto de trabalho.

À Priscila, pelo afeto e compreensão.

Aos meus pais, Antonio e Florisia, pelo apoio irrestrito que me deram desde que nasci.

Resumo

O presente trabalho apresenta um modelo matemático pesquisado em literatura para simular o sistema de conversão de uma fábrica de ácido sulfúrico. O sistema de conversão é composto basicamente pelo reator de quatro estágios e pelos trocadores de calor responsáveis pelas trocas térmicas intermediárias. Para executar a simulação é desenvolvido um programa computacional escrito em PASCAL.

O modelo considerado foi o de um reator do tipo pistonado. A reação catalisada de oxidação de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre tem sua taxa reacional calculada de acordo com os métodos apresentados ao longo da dissertação, que envolvem diferentes mecanismos considerados. O catalisador utilizado é o de pentóxido de vanádio suportado em terra diatomácea, tendo como promotores óxidos alcalinos.

Opcionalmente, o programa computacional executa também a otimização do sistema de conversão, permitindo avaliar-se a situação operacional presente e se necessário, fazer os devidos ajustes que resultem num ganho de conversão. Esta otimização é realizada através de sucessivas simulações variando-se a temperatura de entrada em cada estágio do reator.

Os resultados obtidos são avaliados e quando possível, comparados a dados experimentais. As comparações, no geral forneceram boa concordância com o observado na prática. Os dados demonstram ser vantajoso o uso do sistema para monitoramento instantâneo da planta, bem como para otimização operacional.

Sumário

	Página
Resumo.....	iii
Nomenclatura.....	vi
Lista de Figuras.....	x
Lista de Tabelas.....	xii
Capítulo 1 - Introdução.....	1
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Introdução.....	3
2.2 Reações Químicas.....	4
2.3 Matérias-primas.....	5
2.3.1 Produtores Voluntários.....	5
2.3.2 Produtores Involuntários.....	6
2.3.3 Produtores Mistos.....	7
2.4 Processos de Fabricação.....	8
2.4.1 Processo de Contato.....	8
2.4.1.1 Contato com Absorção Simples.....	8
2.4.1.2 Contato com Absorção Dupla.....	10
2.5 Catalisadores.....	12
Capítulo 3 - Modelo Reacional e Cinético.....	17
3.1 Modelo de Reator.....	17
3.2 Modelo Cinético.....	18
3.2.1 Equação da Taxa.....	20
3.3 Imprecisões na Obtenção de Dados Experimentais para a Simulação..	28
Capítulo 4 - Modelagem Matemática do Processo.....	30
4.1 Introdução.....	30
4.2 Descrição do Processo.....	34
4.3 Metodologia de Cálculo.....	37
4.3.1 Variáveis do Processo.....	37
4.3.2 Caso Base.....	41
4.3.3 Volume Característico.....	43
4.3.4 Balanço de Massa e Energia no Reator.....	46
4.3.5 Cálculo da Perda de Carga.....	49
4.3.6 Equação de Projeto.....	52
4.3.6 Cálculos de Transferência de Calor e Massa no Meio Reacional.....	53

4.4 Otimização da Conversão do Sistema.....	55
4.5 Avaliação e Ajuste dos Dispositivos de Contorno dos Trocadores de Calor.....	57
4.6 Implementação do Programa.....	59
4.6.1 Descrição das Subrotinas.....	60
4.6.2 Diagramas de Blocos.....	62
Capítulo 5 - Discussão dos Resultados.....	67
5.1 Comportamento da Taxa de Reação.....	68
5.2 - Simulação de um Caso Existente.....	83
5.3 Otimização do Sistema de Conversão.....	85
Capítulo 6 - Conclusões e Sugestões.....	91
Apêndice A - Dimensionamento dos Trocadores de Calor (Método de Stoever).....	94
Apêndice B - Propriedades Físicas.....	99
Apêndice C - Conversão de Equilíbrio.....	101
Anexo I - Fluxograma do Processo.....	103
Referências Bibliográficas.....	105

Nomenclatura

a_m	Área da superfície externa da partícula por unidade de massa	cm^2/g
a_p	Área superficial externa da partícula	cm^2
a_s	Área superficial por unidade de volume da partícula	cm^{-1}
C_i	Concentração molar do componente i	
C_p	Capacidade calorífica	$\text{cal}/(\text{mol K})$
D_{ef,SO_2}	Difusividade efetiva de SO_2 nos poros da partícula de catalisador	cm^2/s
D_{P,SO_2}	Difusividade de SO_2 nos poros da partícula de catalisador	cm^2/s
$D_{SO_2}^K$	Difusividade de Knudsen para o SO_2	cm^2/s
$D_{SO_2,AR}$	Difusividade da mistura binária ar/ SO_2	cm^2/s
D_p	Diâmetro da esfera que tem a mesma área a_s da partícula em questão	cm
D_r	Difusividade radial efetiva no leito catalítico	cm^2/s
f_k	Fator de atrito do leito	
G	Velocidade mássica	$\text{g}/(\text{s cm}^2)$
g_c	Fator de conversão força-massa	$980,7 \text{ g cm}/(\text{g}_f \text{ s}^2)$
h	Coeficiente de transferência de calor	$\text{cal}/(\text{K cm}^2 \text{ s})$
H_i	Entalpia molar do componente i	cal/mol

ΔH_r	Calor de reação	cal/mol _{produto formado}
J_D	Fator J para a transferência de massa na superfície do catalisador	
J_h	Fator J para a transferência de calor na superfície do catalisador	
k	Constante da taxa de reação	
K, K_p	Constante de equilíbrio em unidade de pressão	
K_M	Constante de equilíbrio da reação 3.1	
k_g^s	Coeficiente de transferência de massa para o componente i entre a superfície do catalisador e a vizinhança, com força motriz de pressão	mol/(cm ² s atm)
\hat{k}_{Pm}	Constante da equação da taxa	mol SO ₂ /(g.cat s atm)
k_{s_i}	Coeficiente de transferência de massa para o componente i entre a superfície do catalisador e a vizinhança, com força motriz de concentração	cm/s
M_i	Peso molecular do componente i	g/mol
n_i	Número de moles do componente i	
N_{Sc}	Número de Schmidt	
P_f	Fator de pressão (ver pág. 55)	
P_j	Pressão parcial do componente j	atm
N_{Pr}	Número de Prandtl	
R	Constante universal da lei dos gases	82,06 cm ³ atm/(mol K)
R'	Constante universal da lei dos gases	1,987 cal/(mol K)
r'_m	Raio médio do poro catalítico	Angstrom

$(-\hat{r}_{\text{SO}_2})$	Taxa de desaparecimento de SO_2 por unidade de massa do catalisador	mol SO_2 / (g. cat s)
r_{SO_3}	Taxa de formação de SO_3 na reação	mol SO_3 / s
T	Temperatura	K
T_b	Temperatura no seio do fluido	K
T_s	Temperatura na superfície da partícula	K
u_s	Velocidade superficial do fluido	cm/s
$V_{C,i}$	Volume de catalisador característico do leito i	m^3
V_k	Volume da Partícula	cm^3
V_{Real}	Volume de catalisador observado na fábrica	m^3
X	Conversão global de SO_2 a SO_3	
y_f	Fator para a transferência de massa (equação 4.20)	
y_i	Fração molar do componente i na mistura gasosa	
Z	Altura do leito	cm

Letras Gregas:

γ	Fator característico do leito (equação 4.1)	
ε	Fração de espaço vazio no leito	
η	Fator de efetividade	
θ	Porosidade	
μ	Viscosidade	cp
ρ_b	Densidade aparente do leito	g/cm^3

ρ_f	Densidade do fluido	g/cm^3
ρ_p	Densidade da partícula	g/cm^3
ρ_t	Densidade real da partícula	g/cm^3
τ	Tortuosidade	
ϕ_m	Módulo de Thiele para o fator de efetividade	
ψ	Atividade do catalisador	

Subscritos :

- b** Indica a vizinhança da partícula de catalisador
- s** Indica a superfície do catalisador
- 0** Condição à entrada do leito catalítico

Sobrescritos :

- 0** Condição de alimentação do reator ou condição de retorno da absorção intermediária
- '** Condição de saída do leito

Lista de Figuras

Figura 2.1 -	Fluxograma típico do sistema de conversão de uma fábrica de ácido sulfúrico utilizando enxofre como matéria-prima, e sistema de absorção simples	10
Figura 2.2 -	Fluxograma típico do sistema de conversão de uma fábrica de ácido sulfúrico do tipo metalúrgica com absorção dupla 3:1	11
Figura 2.3 -	Catalisadores VK38 anéis de 20 e 10 mm da Haldor Topsoe A/S	15
Figura 2.4 -	Catalisador VK38 do tipo Daisy Shaped da Haldor Topsoe A/S	16
Figura 3.1 -	Tortuosidade. As barras de erro indicam resultados obtidos por diversas equações de taxa	25
Figura 3.2 -	Superfície representativa da tortuosidade	27
Figura 4.1 -	Reator adiabático com reação exotérmica	35
Figura 4.2 -	Caminho adiabático (dois últimos leitos)	38
Figura 4.3 -	Esquema representativo da abordagem matemática do leito catalítico	47
Figura 4.4 -	Sequência de procedimentos para o método da Seção Áurea	57
Figura 5.1 -	Taxa da reação calculada para o 1º leito catalítico	76
Figura 5.2 -	Taxa da reação calculada para o 2º leito catalítico	77
Figura 5.3 -	Taxa da reação calculada para o 3º leito catalítico	78
Figura 5.4 -	Taxa da reação calculada para o 4º leito catalítico	79
Figura 5.5 -	Perfil de temperatura e conversão no 1º leito catalítico	80
Figura 5.6 -	Perfil de temperatura e conversão no 2º leito catalítico	81
Figura 5.7 -	Perfil de temperatura e conversão no 3º leito catalítico	81

Figura 5.8 -	Perfil de temperatura e conversão no 4º leito catalítico	82
Figura 5.9 -	Conversão atingida no 1º leito catalítico para diversas temperaturas de alimentação do leito	86
Figura 5.10 -	Conversão atingida no 2º leito catalítico para diversas temperaturas de alimentação do leito	86
Figura 5.11 -	Conversão atingida no 3º leito catalítico para diversas temperaturas de alimentação do leito	87
Figura 5.12 -	Conversão atingida no 4º leito catalítico para diversas temperaturas de alimentação do leito	87

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 -	Valores médios das constantes da taxa para a eq. 3.4 e 3.6 e os desvios relativos médios dos valores médios calculados	21
Tabela 4.1 -	Perda de carga para catalisadores cilíndricos sólidos e perfurados	50
Tabela 5-1 -	Valores de γ	69
Tabela 5-2 -	Cálculo do volume característico utilizando-se a difusividade constante	69
Tabela 5-3 -	Cálculo do vol. característico com difusividade fixa e equação 3.4	70
Tabela 5-4 -	Cálculo do vol. característico com difusividade fixa e equação 3.6	71
Tabela 5-5 -	Distribuição observada do catalisador ao longo dos 4 leitos	76
Tabela 5-6 -	Cálculo do volume característico variando-se a difusividade ao longo do leito	73
Tabela 5-7 -	Cálculo final do volume característico, com taxa de reação dada pela eq. 3.4	75
Tabela 5-8 -	Caso simulado a partir do cálculo do volume característico	83
Tabela 5-9 -	Simulação do caso apresentado na tabela 5-8	84
Tabela 5-10 -	Comparação dos ΔT para os dados experimentais e os de simulação	84
Tabela 5-11 -	Resultados da otimização do conversor catalítico	88
Tabela 5-12 -	Situação dos trocadores de calor anterior e posterior ao procedimento de otimização	89

Capítulo 1

Introdução

Os procedimentos de simulação computacional têm sido amplamente utilizados nos últimos anos como um auxílio ao monitoramento de um processo, independente da natureza deste. Atualmente os cálculos mais complexos tornam-se inviáveis apenas quando não existe suporte experimental para as teorias.

As indústrias químicas são também grandes beneficiadas dos processos de automação que possibilitem uma operacionabilidade rígida e segura. A consequência direta disto é um processo mais eficiente e por conseguinte, um produto mais competitivo.

O presente trabalho tem por objetivo a aplicação dos recursos de informática disponíveis em benefício de uma fábrica produtora de ácido sulfúrico. Propõe-se aqui a utilização de um modelo matemático capaz de simular a parte da fábrica na qual se realiza a conversão de SO_2 a SO_3 (sistema de conversão). A partir de então é desenvolvido um programa computacional que converte as características do modelo matemático para uma ferramenta de monitoramento direto das atividades envolvidas no processo, que são a própria conversão de SO_2 a SO_3 em um reator adiabático multi-estágio e as etapas intermediárias de troca térmica requeridas.

A simulação das plantas de ácido sulfúrico adquire grande importância, pois é útil na detecção de eventuais anomalias operacionais. O sistema computacional passa a ser visto então como parte de um procedimento de supervisão, podendo inclusive comparar dados obtidos da planta com dados calculados. Dependendo do caso, estas comparações podem levar rapidamente ao conhecimento do operador a existência de uma situação desfavorável de processo. Deste modo, as soluções

podem ser adotadas antecipadamente beneficiando assim a continuidade da produção.

Dentre as situações mais desfavoráveis, podemos destacar a baixa conversão de SO_2 a SO_3 e a elevada perda de carga da planta. O programa computacional aborda o problema da conversão mas não o da perda de carga, cujas causas são as mais diversas e nem todas perfeitamente equacionadas.

A conversão de SO_2 a SO_3 tem dois aspectos principais que devem constar de sua análise. O primeiro trata da necessidade da quantidade máxima de SO_2 convertido em SO_3 , o qual após passar por uma etapa de absorção gera o ácido sulfúrico, produto da fábrica. O segundo aspecto é, na prática, idêntico ao primeiro, porém não objetiva-se diretamente um aumento de produção, e sim, uma redução no teor de SO_2 não convertido no efluente gasoso da fábrica.

A diferença básica entre um e outro é que o segundo aspecto impõe a condição de um mínimo de SO_2 convertido. Este mínimo contudo não é relacionado a uma quantidade mínima de produção necessária, de modo a equalizar o balanço financeiro da fábrica. É relacionado sim, a um máximo teor de SO_2 (altamente tóxico) permitido por lei a ser descartado como efluente para a atmosfera.

Sendo assim, está incluído no programa simulador um algoritmo capaz de buscar através de sucessivas simulações, estágio a estágio do reator, uma situação que corresponda a uma conversão global máxima do sistema. Para tal, as simulações são efetuadas com diferentes temperaturas de entrada em cada estágio.

No capítulo de resultados é feita uma análise das alternativas de cálculo de alguns parâmetros dentro do modelo utilizado. Ao definir-se o modelo, a planta é simulada e otimizada e os resultados são apresentados em conjunto com as observações pertinentes.

O trabalho é concluído com comentários sobre os resultados obtidos e avaliando as vantagens do uso do programa com dois enfoques : o ambiental e o econômico.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada a revisão da literatura que trata a respeito do processo de fabricação do ácido sulfúrico e das reações químicas envolvidas. É mostrado ainda um panorama das principais tecnologias empregadas atualmente, bem como o aspecto sócio-econômico que sugere o desenvolvimento de novas tecnologias.

2.1 Introdução

O ácido sulfúrico (fórmula química H_2SO_4) é considerado um dos mais importantes produtos químicos fabricados pelo homem. É um ácido dibásico, fortemente oxidante e desidratante. É empregado para os mais variados fins e pode ser adquirido no mercado sob forma de soluções aquosas ou sob a forma de óleo (solução de SO_3 em H_2SO_4).

Derivado de reações aparentemente de simples compreensão, ele é feito geralmente em larga escala de produção, visando quase sempre atender a demanda do setor de fertilizantes, seu principal consumidor. Sendo assim, não é raro associar-se o grau de desenvolvimento de um país à capacidade instalada de produção de ácido sulfúrico, uma vez que está vinculado indiretamente às atividades agrícolas de alta eficiência, que ditam o ritmo da produção de fertilizantes.

No Brasil, a maior parte das fábricas instaladas ou em fase de instalação se encontram na região sudeste, principalmente no estado de São Paulo. Em grande parte são unidades pertencentes a grandes complexos produtores de fertilizantes, sendo sua produção parcialmente consumida no próprio local. A crescente demanda deste setor estimulou a implantação de um número cada vez maior de fábricas de

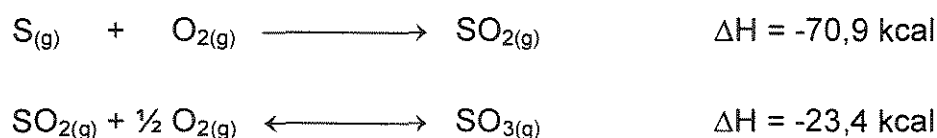
ácido sulfúrico, numa tentativa de suprir as necessidades impostas pelo crescimento econômico. Hoje o país praticamente não importa ácido sulfúrico, além do que existem vários projetos de implantação de fábricas em andamento, deixando o mercado com uma relação bastante equilibrada entre a demanda e a oferta do produto.

O aspecto primordial que orienta os projetos de novas unidades produtoras, tem sido o meio ambiente. Anteriormente à década de 60, a legislação não era tão rígida quanto se apresenta hoje. Devido a uma maior conscientização ambiental, passou-se a exigir-se um maior controle das emissões industriais e vários setores tiveram que passar por transformações para que pudessem se enquadrar dentro das novas normas.

No caso específico do ácido sulfúrico, novas tecnologias foram surgindo e sendo, com o passar do tempo, aperfeiçoadas, no sentido de minimizar a quantidade de SO₂ não convertido lançado na atmosfera. O gás SO₂ é classificado pela legislação como sendo tóxico, e são fixados patamares para restringir sua emissão. Segundo BEER (1978), o Processo de Absorção Dupla, que será descrito com detalhes mais adiante (item 2.4.1.2), passou a ser largamente empregado, pois através desta rota, podem ser atingidas conversões de SO₂ a SO₃ superiores a 99,5% , correspondentes a 0,328 t de enxofre / t de H₂SO₄ 100%.

2.2 Reações Químicas

As principais reações envolvidas no processo de fabricação de ácido sulfúrico pelo processo de contato são:



A reação mais importante e que rege o processo é a reação de oxidação do dióxido de enxofre. Esta reação praticamente não ocorre sem a presença de um meio catalítico. Até a década de 30, utilizava-se catalisadores à base de platina para promover a reação. No entanto, na década de 20 um outro tipo de catalisador já

começava a ser usado com sucesso, à base de pentóxido de vanádio , que até hoje é empregado.

A platina apresentava a vantagem de ser ativa a uma temperatura mais baixa que o catalisador de vanádio, porém era muito facilmente envenenada por impurezas naturalmente associadas com a matéria-prima, tal como o arsênio. O catalisador de vanádio mostrou-se por este lado mais tolerante e de mais fácil emprego. As indústrias da época foram então migrando gradualmente para este tipo de catalisador, que se tornou peça já integrante do processo. Hoje, praticamente todos os esforços em pesquisas sobre a reação de oxidação acima giram em torno de diferentes mecanismos, mas sempre envolvendo catalisadores de vanádio.

2.3 Matérias-primas

Para um melhor entendimento dos processos de fabricação de ácido sulfúrico, bem como o mercado no qual este produto está situado, torna-se necessário que surja um critério de classificação dos produtores quanto à matéria-prima utilizada. Os produtores de ácido sulfúrico podem ser separados em 3 grandes grupos: os voluntários, involuntários e mistos.

2.3.1 *Produtores Voluntários*

Engloba aqueles que produzem ácido sulfúrico e não o compram de terceiros apenas por uma decisão estratégica, evitando-se assim a dependência de eventuais flutuações de mercado. Neste sentido, opta-se pela construção de uma unidade produtora de ácido para atender às necessidades internas de um complexo. Esta solução é muito usual em caso de grandes complexos produtores de fertilizantes. Decide-se então pela matéria-prima mais adequada ao processo. Esta escolha depende de uma combinação de uma série de fatores, tais como disponibilidade e facilidade de tratamento. Em geral, enxofre natural é tido como sendo a melhor opção, salvo se existe algum subproduto cujo preço e proximidade favoreça o seu aproveitamento.

Um fator que adquire uma importância crescente é o aproveitamento energético. Sob este aspecto torna-se mais interessante a utilização como matéria-

prima de enxofre já líquido numa instalação. Isto principalmente porque para que o enxofre seja fundido no local gasta-se vapor e há conseqüentes perdas. Um conceito que vem sendo amplamente empregado é a instalação de turbo-geradores em uma fábrica, que se utilizam do vapor produzido para gerar energia elétrica. Como estas turbinas são de altíssima eficiência, torna-se mais interessante consumir a menor quantidade possível de vapor internamente, destinando assim o máximo possível de vapor para geração de energia.

2.3.2 Produtores Involuntários

Os produtores involuntários são aqueles que têm suas unidades produtoras de ácido sulfúrico fortemente vinculadas às imposições por parte de uma rígida norma de controle ambiental.

MATION e BEER (1981) descreveram uma análise econômica e ambiental do uso de diversas matérias-primas consideradas rejeitos industriais, para a fabricação de ácido sulfúrico. As lamas ácidas são consideradas um potencial agente poluidor e são constituídas principalmente de ácido sulfúrico (de 30 a 60% de concentração) e impurezas orgânicas. Segundo os autores, o principal empecilho à utilização deste tipo de matéria-prima está no encarecimento do processo devido às etapas de pré-tratamento da mesma.

Estas lamas ácidas são geradas em diversos processos de refino de petróleo e de síntese de compostos orgânicos. Devido ao custo mais elevado de implantação de tais unidades, é natural que sejam agregadas ao grupo de produtores involuntários, ou seja, utiliza-se desta tecnologia quem realmente produz estes resíduos e não possui uma maneira prática de desfazer-se dele. Ou mesmo um grupo de geradores destes resíduos que unem os esforços no sentido de construir uma única unidade produtora de ácido sulfúrico que venha a atender a todos.

Os exemplos mais comuns, entretanto, são companhias mineradoras e têxteis, que geram efluentes gasosos ricos em SO_2 . Processos de mineração de minérios não ferrosos podem envolver em uma de suas etapas, lixiviação de minério com ácido sulfúrico. Esta prática gera uma grande quantidade de gás rico em SO_2 , dentre outros componentes. Estes efluentes gasosos são considerados altamente

tóxicos pelas normas atuais e devem ser minimizados a todo custo. Surge então a necessidade neste tipo de instalação industrial da implantação de uma unidade exclusiva para tratamento dos gases efluentes de maneira econômica e viável. Nasce assim a maioria das fábricas de ácido sulfúrico denominadas metalúrgicas, como subproduto de preocupações de caráter ambiental e econômico.

2.3.3 Produtores Mistos

Esta categoria engloba os produtores que têm características dos produtores involuntários, uma vez que a motivação principal para a produção de ácido é imposta por órgãos ambientais. Entretanto, utilizam-se de técnicas de produtores voluntários em paralelo.

Como regra geral, os produtores de ácido procuram produzir um excesso de ácido em relação àquilo que consomem. Colocando este ácido no mercado, garantem um retorno acelerado do investimento e uma rentabilidade ampliada ao projeto.

Quando trata-se de uma produção, utilizando como matéria-prima gases efluentes do processo principal, como é o caso dos produtores involuntários, pode ocorrer que o ácido produzido por esta corrente seja suficiente apenas para suprir as necessidades internas. Ou mesmo casos em que ainda haveria-se de adquirir ácido externamente.

Neste grupo encaixam-se os produtores mistos que se utilizam de gases com SO_2 dos complexos e, além disto, contam com uma unidade de enxofre. Esta unidade funde o enxofre, se necessário, e queima-o com ar, em proporções fixas. As duas correntes com SO_2 são adicionadas ao processo, de maneira que se produza o ácido para consumo interno e aquele que será destinado ao mercado.

Um projeto nestes moldes tem um valor superior aos demais, porém torna-se mais atraente economicamente.

2.4 Processos de Fabricação

O ácido sulfúrico é conhecido há muito tempo pelo homem, embora os registros históricos não sejam precisos. Era feito pela queima do salitre com enxofre na idade média. O primeiro processo reconhecido pela comunidade científica da época para a produção em larga escala foi o da *câmara de chumbo*, inventado em 1746 por Roebuck de Birmingham, Inglaterra. Este processo produz um ácido diluído, entre 60 e 70% e é atualmente considerado tecnologia obsoleta. Hoje são raras as instalações que se utilizam deste processo no mundo.

O principal processo utilizado atualmente é o processo do contato. Foi inventado em 1831 por Phillips, Inglaterra, e veio a ser utilizado em maior escala apenas no final do século XIX. Basicamente, o ar é captado como fonte de oxigênio. Este reage com SO_2 em um conversor catalítico multi-estágio e o produto SO_3 gasoso é absorvido em torres recheadas em contracorrente com ácido sulfúrico. A concentração ideal para a absorção foi definida pela prática como sendo em torno de 98,5% de H_2SO_4 . Uma característica marcante é a alta geração de vapor, visto que a reação é exotérmica e industrialmente produz-se quantidade suficiente para que este vapor possa ser inclusive exportado.

2.4.1 Processo de Contato

2.4.1.1 Contato com Absorção Simples

O processo de absorção, como visto anteriormente é o mais largamente empregado na atualidade para a produção de ácido sulfúrico. Existem diversas etapas que compõem o processo, e que podem sofrer variantes de planta para planta, principalmente no que diz respeito à utilização da matéria-prima, como foi visto na seção 2.3 deste capítulo. Podemos dividir o processo em etapas, como se segue:

- Secagem do ar em uma torre de secagem, na qual a corrente de ar passa em contracorrente com ácido sulfúrico a 98,5% aproximadamente.

- Combustão do enxofre líquido c/ oxigênio do ar gerando gás com SO_2 , no caso de plantas de enxofre.
- Conversão catalítica havendo uma etapa de resfriamento dos gases entre cada leito do conversor (geralmente feito por caldeiras, economizadores ou superaquecedores).
- Absorção do produto (SO_3) após a última etapa de conversão em uma torre de absorção, com ácido sulfúrico em contracorrente.

Este processo é o tipo mais simples dentre as variantes do processo de contato. O fluxograma é apresentado na figura 2.1. Envolve apenas uma etapa de absorção final e leva a conversões não muito superiores a 98%. Como todo calor reacional, à exceção da etapa de absorção, é utilizado para gerar vapor, este processo garante uma geração de vapor por tonelada de ácido produzida superior às suas variantes. Usualmente são geradas em torno de 1,8 t vapor/t H_2SO_4 100% produzido.

Apesar de sua aparente vantagem energética, o processo de absorção simples vem sendo continuamente desconsiderado em novos projetos devido ao seu baixo nível de conversão. Com o advento de uma legislação cada vez mais rigorosa no que diz respeito à preservação do meio ambiente, há casos inclusive de unidades que foram forçadas a encerrar suas atividades e partir para uma adaptação *in loco* deste processo para um que garanta maiores níveis de conversão, e conseqüentemente menores taxas de emissão de SO_2 para a atmosfera. Tais processos são conhecidos por absorção dupla.

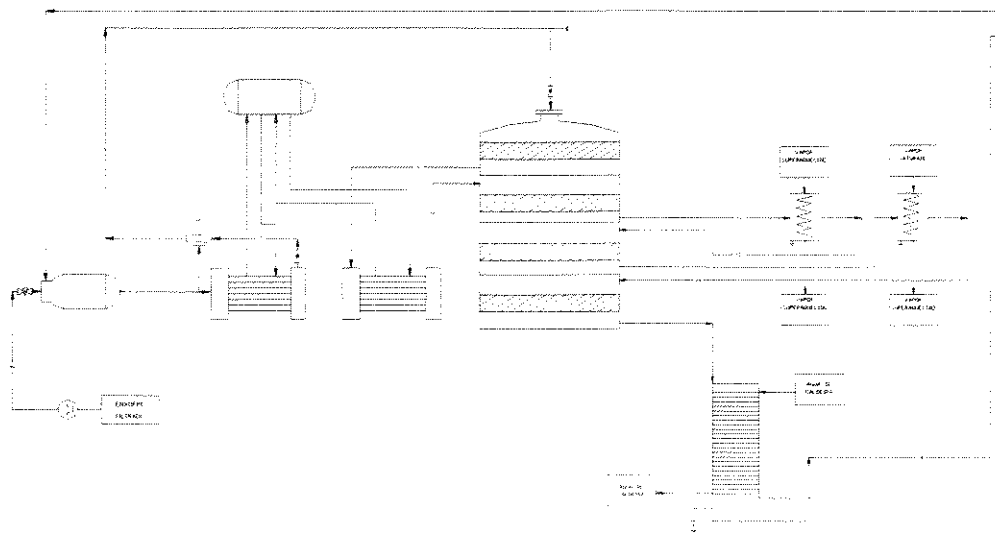


Figura 2.1 - Fluxograma típico do sistema de conversão de uma fábrica de ácido sulfúrico utilizando enxofre como matéria-prima, com geração de vapor . O sistema constitui-se de 2 caldeiras, 2 superaquecedores e 1 economizador. A planta utiliza o processo de absorção simples (Reproduzido com permissão da MB Consultores Ltda.)

2.4.1.2 Contato com Absorção Dupla

O processo de absorção dupla mantém as mesmas concepções básicas do processo de absorção simples. Porém, aplica de forma direta o princípio de Le Châtelier, que diz: *Se um sistema em equilíbrio é submetido a qualquer perturbação exterior, o equilíbrio desloca-se no sentido contrário a esta perturbação.*

No caso de uma reação química isto pode também significar que se for removido do meio reacional um produto de uma reação, haverá uma força motriz no sentido de restauração do equilíbrio original, ou seja, mais formação do produto. É exatamente isto que se faz na absorção dupla : após uma das etapas intermediárias de conversão remove-se o SO_3 formado até aquele ponto através de uma absorção intermediária. O gás depois da absorção volta então para o reator, livre de SO_3 , de acordo com o fluxograma da figura 2.2. No passo seguinte da reação, obviamente a formação de produto será então, favorecida.

ppmv de SO_2 pela chaminé, que correspondem a 99,7% de conversão. Para reatores de 5 leitos, chega-se a 99,9% de conversão.

Outro aspecto é a geração de vapor. Neste ponto a absorção dupla é menos atraente, uma vez que o padrão de geração de vapor numa planta com esta tecnologia fica em 1,3 t vapor/t H_2SO_4 100% produzido. Isto se deve ao fato de parte do calor reacional ser transferido para a parte de absorção, gerando aquecimento do ácido que passa em contracorrente na torre de absorção intermediária. Este calor não pode ser recuperado, o que leva a uma queda no total de vapor gerado.

2.5 Catalisadores

A reação de oxidação de dióxido de enxofre, pelo processo de contato, é uma reação catalisada. O presente trabalho será limitado a menção apenas dos catalisadores à base de vanádio, que são os de importância econômica ativa atualmente.

A reação catalisada por catalisadores de pentóxido de vanádio suportado em terra diatomácea vem sendo objeto de estudo de diversos pesquisadores no mundo inteiro. Busca-se elucidar-se o mecanismo real da oxidação, esclarecendo o real papel do agente oxidante e das substâncias promotoras.

JORGENSEN e JENSEN-HOLM (1986) citam que em 1948, Haldor Topsoe e Anders Nielsen (o primeiro, fundador da fábrica de catalisadores homônima) deram provas adicionais de que a fase ativa no catalisador de pentóxido de vanádio era a fase fundida de pirossulfatos, que é composta de K_2SO_4 (o principal agente promotor adicionado), SO_3 e sulfatos ainda desconhecidos de vanádio.

Toda a discussão que se segue baseia-se na hipótese de que a reação ocorra em fase fundida. Segundo VILLADSEN e LIVBJERG (1978), V_2O_5 funde-se a 676°C e o K_2SO_4 a 1069°C , enquanto a mistura eutética com as características do catalisador industrial teria seu ponto de fusão provavelmente na faixa de $500\text{-}700^\circ\text{C}$.

Entretanto, o catalisador industrial de vanádio é sujeito a um processo de ativação no qual uma mistura de SO_2 / O_2 atravessa o leito catalítico por várias horas a $450\text{-}500^\circ\text{C}$. Durante este processo de ativação o catalisador absorve grandes

quantidades de SO_2 e o ion V^{5+} é parcialmente reduzido a V^{4+} . Segundo ainda os mesmos autores, é provável que o baixo grau de atividade a temperaturas inferiores a 440°C ocorra por influência direta do grau de redução do ion vanádio observado.

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ puro funde-se a 420°C , e com a adição de apenas 5% de V_2O_5 , o ponto de fusão diminui para 300°C . Os catalisadores industriais apresentam um teor de V_2O_5 entre 6 e 8%. Os eutéticos industriais $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ fundem-se a 380°C , o que explica o efeito promotor do potássio e da absorção de SO_2 durante o processo de ativação.

JORGENSEN e JENSEN-HOLM (1986) citam em sua publicação a importância de um catalisador que já seja ativo a temperaturas mais baixas. Esta característica diminui o tempo de partida em uma planta de ácido sulfúrico, haja visto que é necessário menos calor para se atingir o ponto de ignição do catalisador, resultando em um menor consumo de combustível e num ganho no tempo de produção.

LIVBJERG e VILLADSEN (1972), baseados em observações de vários estudos, demonstram a importância da oxidação e redução dos íons vanádio. A quantidade de vanádio reduzida ao estado tetravalente sob dadas condições reacionais depende diretamente do tipo de promotor. Por esta razão não somente as propriedades físicas do catalisador, como também a capacidade de formação de complexos são influenciadas pela escolha do promotor.

Desde então vêm sendo desenvolvidos alguns trabalhos no sentido de investigar os efeitos da adição de outros componentes na fase fundida do catalisador.

MARS e MAESSEN (1968) desenvolveram uma análise comparativa entre catalisadores promovidos por um metal alcalino e catalisadores promovidos por mais de um. Em seus experimentos são apontados catalisadores com potássio, cálcio e sódio.

Segundo estudos realizados por SIMECEK (1970), ficou comprovado que a adição de óxido de sódio, como promotor num catalisador à base de pentóxido de vanádio promovido por sais de potássio, tende a aumentar sua atividade a

temperaturas inferiores a 430°C. Entretanto a temperaturas mais altas o efeito parece ser o inverso. É necessário ater-se para a quantidade de Na₂O adicionada, pois sabe-se que um excesso deste composto tende a prejudicar as propriedades mecânicas do catalisador.

Outra técnica utilizada é a adição de compostos de céσιο como agentes promotores. Como resultado, o catalisador tem uma temperatura de ignição em torno de 360°C, contra 420°C sem o céσιο. É uma solução atraente quando trabalha-se com altos gradientes de temperatura no leito, visto que em condições normais de operação deve-se trabalhar a temperaturas suficientemente inferiores àquela que é o limite máximo suportado pelo catalisador.

Na prática, o usual é instalar-se no topo do leito o catalisador com céσιο e o restante com catalisador normal. Este procedimento deve-se ao fato de este tipo especial de catalisador ter sua resistência mecânica prejudicada a temperaturas moderadas para o processo em questão. Além disto, em geral é um produto de custo mais elevado que o catalisador comum, estando o volume de sua aplicação diretamente relacionado ao fator custo-benefício.

Um catalisador bom é aquele que combina três fatores elementares:

- Elevada conversão
- Baixa perda de carga
- Temperatura inferior de ativação

Estes três fatores devem estar presentes no produto final de maneira que a relação custo-benefício seja devidamente privilegiada. A faixa industrial de operação destes catalisadores está entre 400 e 650°C. Isto está diretamente relacionado com a faixa de temperatura em que a massa pirossulfática catalítica funde e torna ativo o pentóxido de vanádio. Acima de 650°C começam a ocorrer limitações mecânicas do catalisador, inviabilizando que se opere a temperaturas tão elevadas.

Com o crescente aumento nas tarifas de energia elétrica, a produção de vapor e o consumo de energia são de extrema importância econômica para uma

fábrica de ácido sulfúrico. Uma parte considerável do consumo energético da fábrica provém da perda de carga ao longo dos leitos catalíticos. Isto tem levado a constantes esforços no sentido de otimizar-se a geometria dos diversos catalisadores no mercado. Pretende-se que seja minimizada a resistência à passagem do gás. Porém, isto deve ser feito sem que se prejudique a eficiência catalítica, que depende de um bom contato entre os reagentes e os poros catalíticos.

O principal problema enfrentado pela indústria é o acúmulo de poeira finamente dividida que acontece principalmente no primeiro leito. Isto faz com que o conversor tenha um perfil de perda de carga crescente durante a sua campanha de produção. Assim é necessário que a cada parada (geralmente anual), ao menos o primeiro leito tenha seu catalisador peneirado, sendo que nos leitos subsequentes esta operação pode ser menos freqüente.

Por estes motivos, os catalisadores cilíndricos foram substituídos gradualmente pelos do tipo cilíndrico perfurado, mostrado na figura 2.3. A tendência atualmente é a substituição destes últimos por outros tipos, que oferecem características ainda mais atraentes por sua forma otimizada, como é o caso do catalisador do tipo "Daisy Shaped", figura 2.4, fabricado pela Haldor Topsoe A/S.

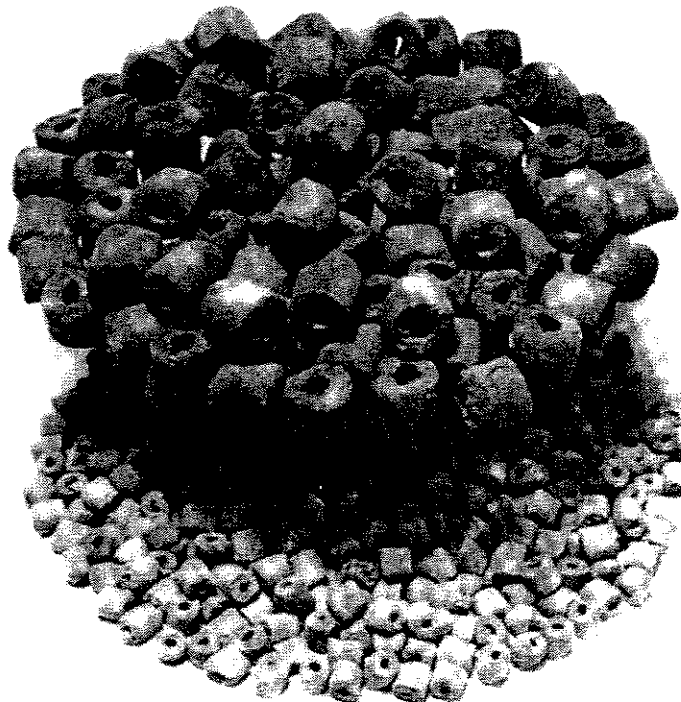


Figura 2.3 - Catalisadores VK38 anéis de 20 e 10 mm da Haldor Topsoe A/S

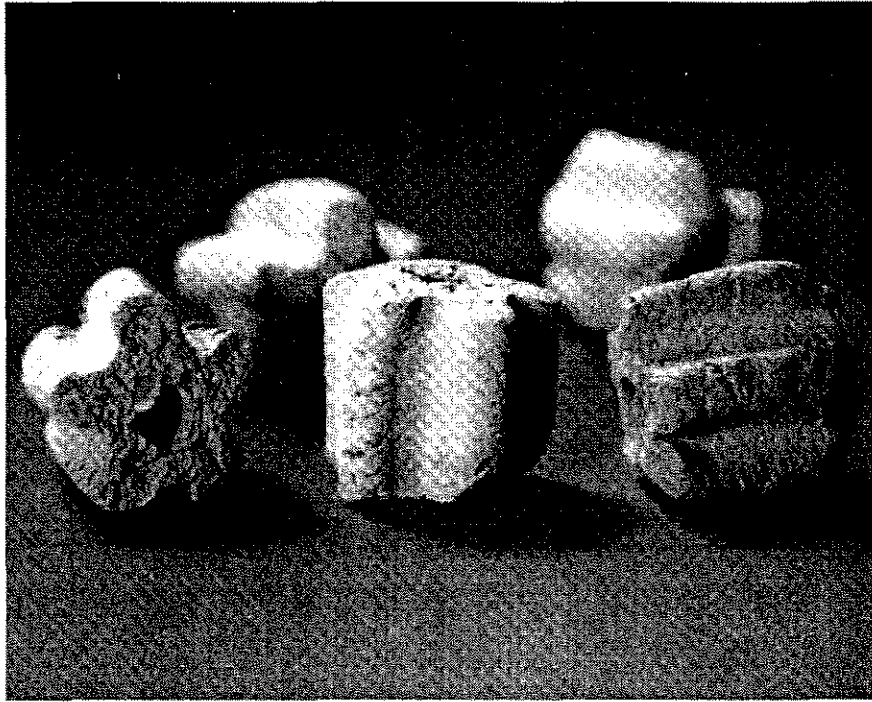


Figura 2.4 - Catalisador VK38 do tipo Daisy Shaped da Haldor Topsoe A/S

Capítulo 3

Modelos Reacionais e Cinéticos

Uma vasta gama de trabalhos desenvolvidos nos últimos anos vêm contemplando o estudo da reação de oxidação do SO_2 , e seu respectivo mecanismo. É sem dúvida uma das mais importantes reações na indústria química de base, daí o envolvimento de diversos pesquisadores neste setor. Pode-se por conta disto encontrar na literatura disponível uma quantidade generosa de modelos cinéticos baseados em alguns mecanismos propostos. É possível, portanto, tomar uso de diversas equações que descrevem a taxa da reação sob diferentes suposições e que são validadas para diferentes condições operacionais.

3.1 Modelo de Reator

O presente trabalho procurou estabelecer certas normas no momento da escolha do modelo mais adequado ao sistema em questão. O modelo não pode ser por demais complexo uma vez que o simulador que se propõe este estudo é dotado de certas peculiaridades, tais como a dificuldade de obtenção de dados experimentais precisos o suficiente. A finalidade não é o projeto de um novo reator e sim a simulação de uma situação existente. Torna-se inviável instrumentar uma unidade de maneira sofisticada, atendendo a precisão dos modelos mais avançados. O modelo reacional empregado, sendo assim, é o de fluxo pistão.

As seguintes hipóteses básicas compõem o modelo de fluxo pistão:

- Velocidade constante na seção reta do reator
- Mistura completa na direção radial, ou seja, temperatura e composição constantes ao longo de uma determinada seção reta

- Não existência de fenômenos de transporte difusivos tanto de massa quanto de calor no sentido do fluxo (sem back-mixing)

A massa gasosa é assumida como tendo características de um gás ideal. O catalisador cujo comportamento pretende-se simular neste estudo já foi objeto de inúmeros trabalhos visando melhoria no seu comportamento aerodinâmico, mecânico e como agente catalítico, trabalhos estes às vezes desenvolvidos pelos próprios fabricantes. O que se objetiva é um aumento de atividade e ignição a temperaturas inferiores às atuais, combinados com um formato que garanta baixa perda de carga e propriedades mecânicas satisfatórias. SCHOUBYE (1979) cita em seu trabalho a importância dos catalisadores com formato otimizado no custo de energia de uma fábrica de ácido sulfúrico. Pode-se dizer que os catalisadores atuais contribuem para que o fluxo de gás no reator siga um comportamento próximo do uniforme, sem caminhos preferenciais, garantindo uma compatibilidade com o modelo de fluxo pistão no que diz respeito à constância na velocidade na seção do reator.

Com isto também é razoável supor-se que ao longo da seção do reator a temperatura e composição se mantenham constantes. Admitindo-se que não haja fluxos isolados com diferentes velocidades, é natural que a distribuição dos reagentes seja homogênea.

Qualquer fenômeno de difusão de calor ou massa radial ou axial é desprezado pelo modelo. Num reator de SO₂ industrial, opera-se geralmente com fluxo do tipo laminar ou transitório, com Reynolds relativamente alto. Apesar de esta condição sugerir o uso de um modelo que considere fenômenos difusivos axiais e radiais, tais parâmetros são difíceis de serem estimados, dificultando sua aplicação.

3.2 Modelo Cinético

Apesar de ser um sistema aparentemente gás-sólido, estudos sobre o catalisador realizados por LIVBJERG *et al.* (1976) confirmam que a reação de oxidação do SO₂ é catalítica homogênea e ocorre na fase líquida de pirossulfatos. Assim sendo, um fator decisivo para a reação é a maneira pela qual os reagentes se difundem pelos poros a fim de entrar em contato com a massa fundida.

Segundo resultados obtidos por MARS e MAESSEN (1968), o equilíbrio entre íons vanádio dissolvidos na massa pirossulfática fundida e a pressão parcial dos óxidos de enxofre é sempre uma relação que envolve a equação



O mesmo autor apresenta, então, a seguinte equação que descreve a taxa da reação de oxidação do dióxido de enxofre:

$$r_{\text{SO}_3} = k P_{\text{SO}_3} \frac{K P_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_3}}{\left[1 + K P_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_3}^{1/2}\right]^2} \quad (3.2)$$

O mecanismo acima, amplamente aceito e disseminado em literatura, é o ponto de partida para numerosos estudos e proposições. LIVBJERG e VILLADSEN (1972) apresentam uma coletânea de equações de taxa encontradas até aquela data. Cada equação abrangendo diferentes faixas de temperatura e condições operacionais.

HERCE *et al.* (1977) demonstrou que o mecanismo da reação de oxidação do SO₂ a altas pressões (5 a 10 atm) parece ser similar ao mecanismo à pressão atmosférica. Isto dá certa flexibilidade aos modelos apresentados, sob o aspecto da variação na pressão. Entretanto, um estudo prévio realizado por LIVBJERG e VILLADSEN (1972) indica a existência de uma resistência ao transporte a temperaturas superiores a 450 °C e que a efetividade decresce, portanto, a altas temperaturas.

Torna-se, portanto, inseguro qualquer procedimento de extrapolação a aplicações de equações sugeridas para além dos limites de emprego das mesmas. Estudos de cinética de oxidação do SO₂ são comuns para faixas de temperatura dentro dos limites de 360°C até 520°C. Fora destes limites, ocorre o contrário. DAVIDSON e THODOS (1964), por exemplo, divulgaram resultados para temperaturas menores que 380°C. SIMECEK *et al.* (1969), apresentam valores para a constante da taxa entre 380°C e 480°C. LIVBJERG e VILLADSEN (1972) calculam a energia de ativação entre 416°C e 484°C.

3.2.1 Equação da Taxa

Foram testados no presente estudo dois dos três mecanismos propostos por REGNER e SIMECEK (1968) . Estes mecanismos são derivados das hipóteses assumidas por MARS e MAESSEN (1968), que resultam na equação 3.1. De cada mecanismo derivam equações de taxa que são definidas pela etapa determinante reoxidação.

O primeiro mecanismo considerado é descrito pelas seguintes equações:

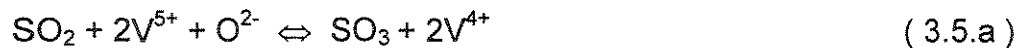


Propõe-se que a etapa da equação 3.3.b é determinante, o que produz a equação da taxa

$$(-\hat{r}_{\text{so}_2}) = \Psi \eta \hat{k}_{\text{pm}} \cdot \frac{K_M P_{\text{so}_2} / P_{\text{so}_3}}{(\sqrt{P_{\text{so}_3}} + \sqrt{K_M P_{\text{so}_2}})^2} \cdot \left[P_{\text{O}_2} - \left(\frac{P_{\text{so}_3}}{K_P P_{\text{so}_2}} \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

Onde Ψ indica o coeficiente de atividade e o parâmetro η indica o fator de efetividade, que depende principalmente da difusividade efetiva dos reagentes nos poros da partícula de catalisador.

O segundo mecanismo testado é descrito pelas equações:



Propõe-se que a etapa da equação 3.5.c é determinante, o que produz a equação da taxa

$$(-r_{SO_2}) = \psi \eta \hat{k}_{pm} \cdot \frac{K_M P_{SO_2} / P_{SO_3}}{\sqrt{P_{SO_3}} (\sqrt{P_{SO_3}} + \sqrt{K_M P_{SO_2}})} \cdot \left[P_{O_2} - \left(\frac{P_{SO_3}}{K_P P_{SO_2}} \right)^2 \right] \quad (3.6)$$

Os autores calcularam diferentes constantes da equação da taxa \hat{k}_{pm} para cada mecanismo apresentado acima. Os resultados são mostrados na tabela 3.1.

Tabela 3-1 - Valores médios das constantes da equação da taxa para a equação 3.4 e 3.6 e os desvios relativos médios dos valores médios calculados [REGNER e SIMECEK (1968)]

T (°C)	\hat{k}_{pm}	Δ (%)	\hat{k}_{pm}	Δ (%)
460	0,60	18,4	0,20	23,4
470	0,77	16,3	0,33	13,4
480	0,89	26,3	0,41	21,3
490	1,54	27,9	0,81	17,3
500	1,89	26,6	1,11	19,4
510	3,63	15,3	2,16	9,7
520	3,52	19,7	2,42	16,5

Pela tabela verifica-se que a faixa de temperatura na qual os cálculos foram realizados é apenas de 60°C (460 a 520°C). Portanto utiliza-se aqui de extrapolação dos valores calculados pelo autor, resultando dados imprecisos. Este procedimento é inevitável, principalmente no 1º leito catalítico, que normalmente opera com grandes gradientes de temperatura. São comuns variações de 180°C entre a saída e a entrada deste leito.

Após avaliação dos dois mecanismos acima propostos, optou-se por dar continuidade ao presente trabalho utilizando-se do primeiro modelo, que fornece a equação para a taxa 3.4. Este mecanismo mostrou-se mais adequado, fornecendo ao programa resultados mais coerentes, conforme será visto com mais detalhes no capítulo 5.

Correlacionando-se os dados tabelados, obtemos para o parâmetro da equação 3.4 a seguinte equação

$$\log_{10} \hat{k}_{pm} = -8256,48 \cdot \frac{1}{T} + 10,9956 \quad T \text{ (K)} \quad (3.7)$$

K_M é a constante de equilíbrio da reação 3.3.a (ou 3.5.a) e é dado por¹

$$K_M = 2,3 \times 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{27200}{R'T}\right) \quad (3.8)$$

A constante de equilíbrio K_P é dada por

$$\log_{10} K_P = \frac{5,14488992 \times 10^3}{T} - 4,8882412 \quad (3.9)$$

O fator de efetividade para a equação da taxa, segundo RASE (1977), é dado pela seguinte fórmula :

$$\eta = (\phi_m + C_1) / (A_1 \phi_m + B_1) \quad \text{para } 3 < \phi_m < 400 \quad (3.10.a)$$

onde

$$A_1 = 8,52518$$

$$B_1 = 539,706$$

$$C_1 = 503,004$$

$$\eta = A_2 (\phi_m)^{B_2} \quad \text{para } \phi_m > 400 \quad (3.10.b)$$

onde

$$A_2 = 3,8299$$

$$B_2 = -0,46748$$

¹ Cf. RASE, 1977, Vol. 2, p.93

ϕ_m é dado por

$$\phi_m = 9 \left(\frac{V_k}{a_p} \right)^2 \frac{RT \hat{k}_p \rho_p}{D_{ef,SO_2} \cdot 3600} \quad (3.11)$$

Considerando \hat{k}_p dependente apenas da temperatura, é válida a seguinte relação² :

$$(-r_{SO_2}) = \hat{k}_p \left(P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2} - \frac{P_{SO_3}}{K_p} \right) \quad (3.12)$$

Rearranjando-se os termos, obtém-se \hat{k}_p pela expressão

$$\hat{k}_p = \frac{(-r_{SO_2})}{\left(P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2} - \frac{P_{SO_3}}{K_p} \right)} \quad (3.12.a)$$

A difusividade efetiva no interior da partícula de catalisador pelo dióxido de enxofre influencia diretamente a taxa de reação, uma vez que quanto maior esta difusividade, mais favorável será o meio reacional. Sendo assim, tão melhor será um catalisador quanto maior for o índice de difusividade por ele apresentado. No presente estudo foram utilizados 3 métodos para a determinação da difusividade efetiva do SO₂ nos poros catalíticos, descritos com detalhe a seguir

DOERING e GADDY (1980) apresentaram o cálculo da difusividade efetiva através da fórmula

$$D_{ef,SO_2} = \frac{\theta}{\tau} \left[\frac{1}{D_{SO_2,AR}} + \frac{1}{D_{SO_2}^K} \right]^{-1} \quad (3.13)$$

² Cf. RASE, 1977, Vol.2, p.93

A principal dificuldade enfrentada decorre da ausência de dados experimentais para o parâmetro tortuosidade (τ). As difusividades da mistura binária SO₂ e ar ($D_{SO_2,AR}$) e a de Knudsen ($D_{SO_2}^K$) são mais facilmente determináveis.

Numa primeira alternativa, estes parâmetros foram calculados segundo a metodologia apresentada por LIVBJERG e VILLADSEN (1972). A difusividade de Knudsen é obtida segundo a fórmula:

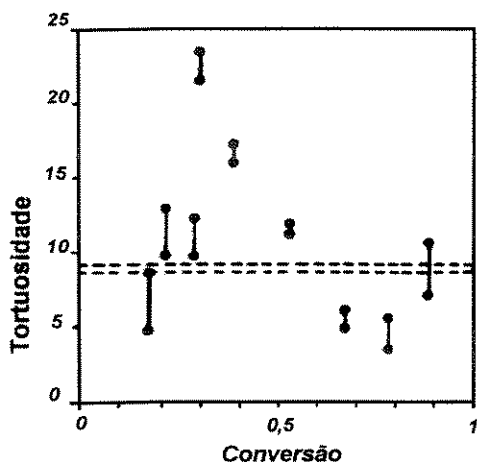
$$D_{SO_2}^K = \frac{2}{3} r'_m \sqrt{\frac{8 R' T}{\pi M_{SO_2}}} \quad (3.14)$$

onde $r'_m = 3190$ Angstroms³, para o catalisador VK38, da Haldor Topsoe A/S.

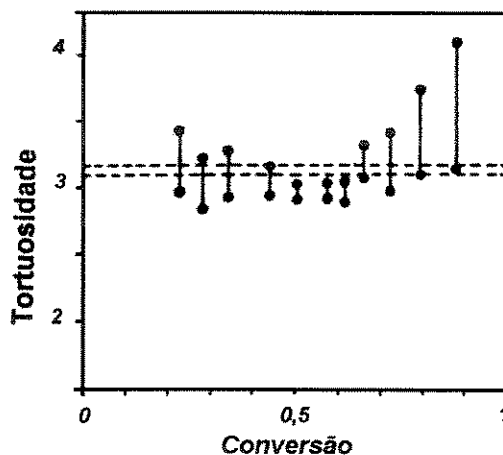
A difusividade da mistura binária ar/SO₂ foi determinada segundo método sugerido por REID *et al.* (1984).

A tortuosidade foi calculada com base nos resultados obtidos pelos autores e reproduzidos na figura 3.1, na qual o parâmetro é identificado para 3 valores de temperatura.

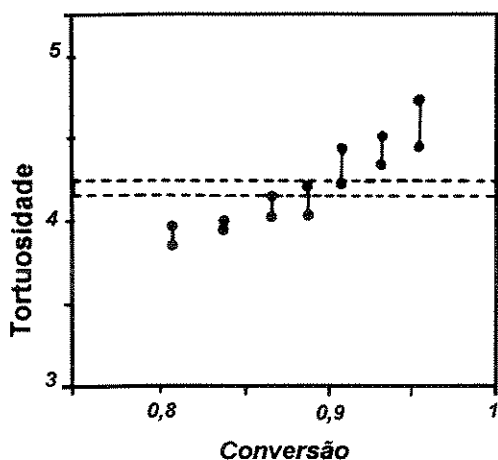
³ Cf. LIVBJERG e VILLADSEN (1972)



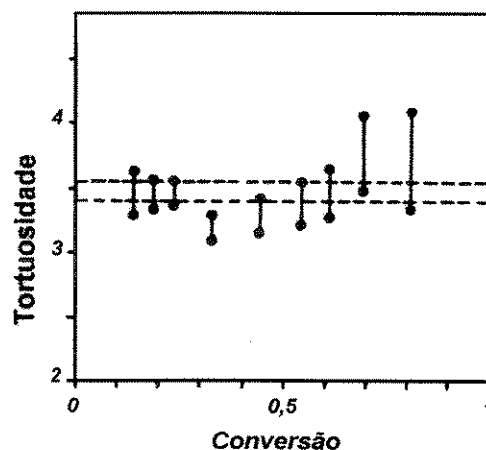
(a) - 415,9°C



(b) - 453,6°C



(c) - 453,6 °C e a conversões elevadas



(d) - a 484,0 °C

Figura 3.1 - Tortuosidade. As barras de erro indicam resultados obtidos por diversas equações de taxa [LIVBJERG e VILLADSEN (1972)]

LIVBJERG e VILLADSEN (1972) apontam para uma anormalidade observada nos gráficos da fig. 3.1. Os valores da tortuosidade em regiões mais próximas do equilíbrio termodinâmico, tornam-se atipicamente mais elevados. Segundo JORGENSEN (informação verbal, 1995), no último leito catalítico existe uma restrição à difusividade do reagente, observada experimentalmente, porém muito pouco sabe-se a respeito.

Observando-se os resultados obtidos quanto à determinação do parâmetro tortuosidade, torna-se evidente uma forte dependência em relação à temperatura.

Contudo, esta forte dependência também pode ser percebida em relação ao grau de conversão, principalmente quando este é elevado.

Com base nestas informações, estas duas formas de dependência relacionadas ao parâmetro tortuosidade foram estabelecidas através do desenvolvimento de equações que as representassem. A primeira forma relaciona a tortuosidade com a temperatura e a segunda forma relaciona a tortuosidade com a temperatura e a conversão do sistema. As equações resultantes (equação 3.15) foram obtidas por ajuste dos dados através do método dos mínimos quadrados. A forma de ajuste teve-se a polinômios de 2º grau, tanto para uma variável quanto para duas variáveis independentes. Procurou-se, principalmente a 415,9°C (fig. 3.1.a) eliminar-se os pontos com maior discrepância em relação ao valor médio de maneira a possibilitar um ajuste mais suave das curvas. Porém, devido à escassez dos dados de tortuosidade, espera-se um grau de confiabilidade limitado, principalmente quando as equações forem utilizadas para faixas de condições operacionais situadas fora da faixa abrangida na obtenção dos dados.

O ajuste forneceu a seguinte equação para a dependência da tortuosidade com a temperatura (T em K):

$$\tau = 440,99 - 1,8790.T + 0,0020148.T^2 \quad (3.15.a)$$

Para a dependência da tortuosidade em relação à temperatura e ao grau de conversão de SO₂ (X variando de 0 a 1 - figura 3.2), o ajuste forneceu a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \tau = & 603,53 - 2,4842.T - 76,142.X + 0,0025658.T^2 \\ & + 1,3478.X^2 + 0,16818.T.X \end{aligned} \quad (3.15.b)$$

Foram testadas algumas combinações de uso destas equações ao longo dos 4 leitos catalíticos. Os resultados obtidos são apresentados com mais detalhes no capítulo 5, item 5.1.

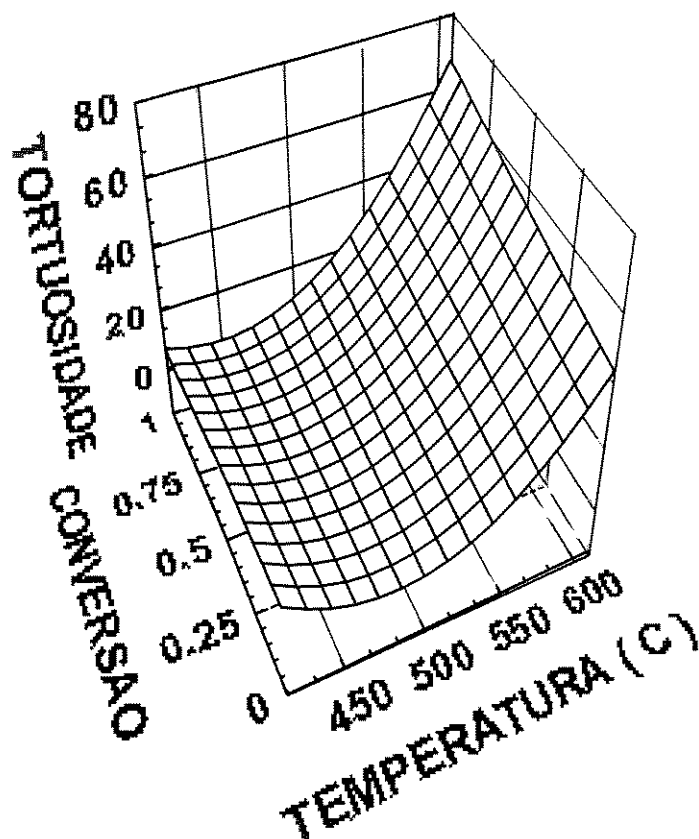


Figura 3.2- Superfície representativa da tortuosidade

Uma segunda alternativa para o cálculo da difusividade foi ainda utilizada. Este outro método para o cálculo da difusividade foi apresentado por KADLEC *et al.* (1973), no qual utiliza-se a tortuosidade de acordo com o modelo de Bruggeman

$$\theta = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_t} \quad (3.16)$$

A difusividade efetiva de SO_2 é dada por

$$D_{\text{eff},\text{SO}_2} = \theta^{3/2} \cdot D_{\text{p},\text{SO}_2} \quad (3.17)$$

onde

$$D_{\text{p},\text{SO}_2} = \left[\frac{1}{D_{\text{SO}_2,\text{AR}}} + \frac{1}{D_{\text{SO}_2}^{\text{K}}} \right]^{-1} \quad (3.18)$$

A difusividade de Knudsen é dada por

$$D_{\text{SO}_2}^K = 9700 \cdot r'_m \cdot \left(\frac{T}{M_{\text{SO}_2}} \right)^{1/2} \quad (3.19)$$

A difusividade da mistura binária ar / SO₂ é determinada também pelo método apresentado por REID *et al.* (1984).

Este método entretanto não apresentou resultados satisfatórios neste caso, principalmente pela falta de parâmetros experimentais para o cálculo correto de θ , de modo a adequar o modelo para o catalisador VK38 da Haldor Topsoe A/S em estudo. Em contrapartida, o modelo apresentado por LIVBJERG e VILLADSEN (1972) utilizou dados do catalisador VK38 da Haldor Topsoe A/S, permitindo total compatibilidade dos dados experimentais e aplicabilidade imediata do método.

Numa terceira alternativa, foi também utilizado o método que admite a constância da difusividade do reagente ao longo do leito catalítico. No capítulo 5, item 5.1, estão expostos os resultados obtidos pela utilização destes recursos na determinação da difusividade, com as respectivas análises.

3.3 Imprecisões na Obtenção de Dados Experimentais para a Simulação

Obviamente os dados obtidos para os testes do simulador estão envoltos em imprecisão intrínseca, haja visto que são dados normais de operação de uma fábrica de ácido sulfúrico. Estima-se que possa haver imprecisão de até 5°C nas medidas de temperatura. Além disto, seria necessário que os termopares fossem locados em pontos específicos, de maneira a medir as temperaturas descritivas do gradiente térmico no reator. A dificuldade maior consiste em saber exatamente em que ponto os termopares devem ser locados de forma que a temperatura por eles medida reflita a condição de processo no local esperado. Cabe ao pesquisador, com base em certas normas, definir o local exato em que deve haver uma tomada de temperatura. Deve-se ter em mente que as diferenças de temperaturas entre a superfície do catalisador, o seio do gás e a parede do reator podem ser grandes, especialmente quando se tratar do primeiro leito catalítico.

Segundo MARS e MAESSEN (1968), uma vez que o coeficiente de transferência de calor pode ser estimado, a diferença de temperatura média no leito e na parede pode ser calculada pela média do calor gerado. Em muitos casos esta diferença se mostra considerável, ultrapassando 25°C.

Este tipo de problema experimental parece simples de ser resolvido, mas não o é realmente. O que ocorre é que industrialmente temos reatores que têm de 5 a 15 metros de diâmetro e alturas que chegam a mais de 20 metros. São portanto equipamentos de grande porte e que trabalham normalmente a temperaturas bastante elevadas e massas grandes de gás fluindo em seu interior. Deve-se portanto dedicar imenso cuidado na hora da locação de instrumentos, assim como de sua mais precisa quanto possível calibração.

Capítulo 4

Modelagem Matemática do Processo

4.1 Introdução

O processo de obtenção de ácido sulfúrico, como já foi visto anteriormente pode ser subdividido em três grandes grupos, em relação à matéria-prima utilizada. Os que usam gases provenientes principalmente de mineração, os que se utilizam de enxofre para gerar o dióxido de enxofre e os que se utilizam de ambos. Ainda sob estes, podemos subdividir naquelas fábricas que usam o processo de contato por absorção simples e as que utilizam uma etapa de absorção intermediária.

O processo é considerado apenas em parte neste trabalho. É, do ponto de vista do simulador, interessante apenas o sistema de gás. Este sistema tem início quando o gás deixa a etapa de secagem. Passa então, através de cada leito catalítico e as respectivas etapas de troca térmica e absorção de produto associadas. Só são consideradas então, as correntes gasosas transportadas pelos dutos.

Com o advento de restrições ambientais cada vez mais rígidas, torna-se importante um sistema que consiga avaliar a partir de condições operacionais existentes, o quanto a unidade está emitindo de SO_2 para a atmosfera em cada instante. Ou seja, qual a conversão instantânea de SO_2 a SO_3 para perfis de temperatura conhecidos.

O objetivo deste trabalho é suprir o operador de uma fábrica de ácido sulfúrico com mais uma ferramenta para a supervisão da fábrica. Trata-se de um programa computacional capaz de avaliar a partir de dados operacionais de campo o comportamento instantâneo do processo.

Para isto, o programa contará com um módulo simulador e um módulo otimizador. A principal tarefa do módulo simulador é o tratamento de informações de maneira a fornecer, para um determinado instante, a conversão global do sistema, indicando assim a produção de ácido bem como a quantidade de SO_2 enviado para a chaminé. O módulo otimizador trata de gerenciar a utilização do módulo de simulação quando requerida uma busca pelas condições ótimas de operação. Estas condições garantirão uma quantidade mínima de SO_2 enviado para a chaminé.

Por condições ótimas de operação entenda-se as temperaturas de alimentação de cada leito mais favoráveis, considerando-se fixa a composição do gás de alimentação. Por conseguinte, uma vez que o módulo otimizador é utilizado, o operador será informado das condições ótimas operacionais, e ainda da posição de abertura das válvulas dos desvios dos equipamentos de troca térmica que viabilizem tais condições.

Foi escolhida para ser simulada uma unidade que opera com gases metalúrgicos, oriundos do tratamento de minério de cobre, utilizando-se do processo de absorção dupla 3:1, com uma produção diária nominal de 1800 toneladas de ácido sulfúrico 98%.

De acordo com SNYDER e SUBRAMANIAM (1993), sendo a reação exotérmica e reversível, a oxidação do dióxido de enxofre está sujeita a limitações termodinâmicas a temperaturas mais altas e a limitações cinéticas a temperaturas mais baixas, onde o fator de efetividade cai rapidamente a valores irrisórios. Com isto, torna-se mais claro o fato de que existe um ponto ótimo em que a conversão de SO_2 é maximizada.

Havendo este ponto ótimo, torna-se atraente a idéia de que possa ser implantado diretamente à fábrica um sistema que permita avaliar não somente a conversão instantânea, mas em que ponto a planta opera num determinado instante. FARISS (1963) maximizou as conversões de saída variando as temperaturas de entrada em cada leito. O presente trabalho pretende em um de seus módulos maximizar as conversões de saída através de variações na temperatura de entrada, exatamente como procedeu o referido autor. Entretanto, esta otimização será

desenvolvida conjuntamente com outros métodos que avaliem os reflexos desta otimização na planta, mais precisamente no sistema de gás.

Foram ainda realizados alguns trabalhos que tratam de fornecer argumentos para um projeto otimizado de uma nova fábrica. Dentre eles, destaca-se o trabalho de KUBOTA *et al.*(1961). Os autores descrevem que as condições ótimas de um reator são de grande peso para a operação perfeita de uma unidade. É através de um método gráfico que os autores determinam o ponto ótimo, ou seja, o economicamente melhor, no sentido de encontrar um volume mínimo de catalisador para uma conversão pré-estabelecida. Este problema equivale, do ponto de vista de algoritmo empregado, a maximizar a conversão a partir de um determinado volume de catalisador.

DOERING e GADDY (1980) utilizaram um simulador comercial (PROPS) para simular uma unidade de produção de ácido sulfúrico que utilizava a rota de simples absorção. A cada leito do reator, eram calculadas as temperaturas de saída e as conversões. Foram calculados parâmetros para que a equação da taxa se ajustasse aos catalisadores T-11 e T-211 fabricados pela Monsanto Enviro-Chem. O enfoque principal dado pelo autor consistia em minimizar os custos fixos da unidade, de maneira que se pudessem obter dados confiáveis para um futuro projeto.

No atual contexto de manutenção e preservação da natureza, o ponto ótimo a ser atingido passa a conter um outro elemento com peso comparável ao do item custo. Consiste em obter os mais altos índices de conversão, garantindo assim níveis de emissão de SO_2 dentro dos padrões exigidos legalmente. Isto pode ser feito nas etapas de projeto e operação, sendo imprescindível que se possa contar com modelos matemáticos confiáveis em ambas as fases.

Na etapa de projeto, algumas diretrizes básicas podem levar a situações operacionais mais estáveis, tais como :

- Evitar um processo de simples absorção, que leva a conversões não superiores a 98%, quando o ideal é 99,7%.

- Ao optar pela rota de dupla absorção, projetar de maneira coerente o sistema de vapor e resfriamento inter-leitos, sob pena de inviabilizar-se a operação da planta dentro das faixas de temperaturas recomendadas.
- Dotar a unidade de dispositivos que garantam uma maior flexibilidade de processo, como desvios de equipamentos.
- Em paralelo, deve-se garantir uma dispersão adequada dos gases efluentes do processo. Deve-se proceder, portanto ao projeto detalhado de uma chaminé que atenda tais necessidades.

Quando a unidade é existente, resta atender a estas necessidades procurando usar da flexibilidade operacional. Nisto é concentrado o esforço deste trabalho, ou seja, fornecer dados ao operador que lhe permitam conduzir suas decisões de maneira ordenada e orientada.

O modelo utilizado no programa, descrito no capítulo anterior, conta com limitações que lhe são próprias. Como todo o modelo que idealiza o comportamento do processo sob diferentes condições, existe a tendência a pecar pelo não tratamento lógico de informações adicionais. Todo modelo matemático, para que funcione adequadamente, fica sujeito a simplificações. Estas podem ser efetuadas por diversos motivos, tais como:

- Não haver o equacionamento adequado para o problema
- Haver equacionamento, porém junto com a inexistência de dados experimentais necessários para o ajuste dos parâmetros requeridos.
- Desejar-se diminuição no número de equações apresentadas pelo modelo, a fim de reduzir-se os esforços de cálculo.
- Não confiabilidade de equações existentes.

Seja qual for o motivo, é importante ter em mente que todo modelo tem seu teor de imprecisão associado. E o modelo adotado aqui para a simulação de uma fábrica de ácido sulfúrico, em particular do seu sistema de conversão, é sem dúvidas

um modelo falho. Consequentemente nos trará resultados distorcidos em relação à realidade, que refletirão as situações ideais nas quais se baseou.

Mais adiante será apresentada a técnica pela qual tentamos contornar o problema, de maneira a obter resultados mais confiáveis.

4.2 Descrição do Processo

A seguir é apresentada uma breve descrição do processo da unidade simulada.

A unidade avaliada neste estudo pertence a um complexo produtor de cobre sob diversas formas comerciais. Do tratamento do minério são geradas correntes gasosas contendo SO_2 , as quais são direcionadas para a unidade de ácido sulfúrico através de um soprador centrífugo. Estas operações muitas vezes apresentam um caráter intermitente, o que ocasiona uma não constância nas características da corrente gasosa resultante que irá para a fábrica de ácido sulfúrico.

Na unidade de lavagem de gases, estes gases são tratados para que sejam eliminadas as impurezas que podem envenenar o catalisador. Além disto são removidos os resíduos sólidos, em sua maior parte, que tendem a acumular-se no 1º leito catalítico provocando um aumento na perda de carga da planta.

O gás contendo SO_2 passa então para o sistema de conversão, composto basicamente de um reator e de 4 trocadores de calor casco e tubos gás-gás (ver fluxograma da figura 2.2). A reação ocorre num reator adiabático e é exotérmica.

Após passar pelas etapas de lavagem e secagem, a mistura gasosa é pré-aquecida em dois trocadores de calor do tipo casco e tubo, de maneira a adequar sua temperatura de entrada no primeiro leito catalítico. O reator aqui considerado é composto de 4 leitos fixos, sendo que após o 3º leito, existe uma etapa de absorção de SO_3 . O gráfico da figura 4.1 permite a visualização e interpretação do caminho térmico percorrido pelo processo.

No leito, cada dois moles de SO_2 reagem com um mol de O_2 para formar outros dois moles de SO_3 . A reação gera um calor de 23,4 kcal/mol, aquecendo desta

maneira o leito. Com o reator sendo adiabático, é natural admitir que a temperatura de saída do leito catalítico seja aquela do equilíbrio a menos de uma diferença. Isto explica porque a reação não pode ocorrer até que seja atingida a conversão desejada em apenas um leito catalítico, a menos que o reator não opere adiabaticamente.

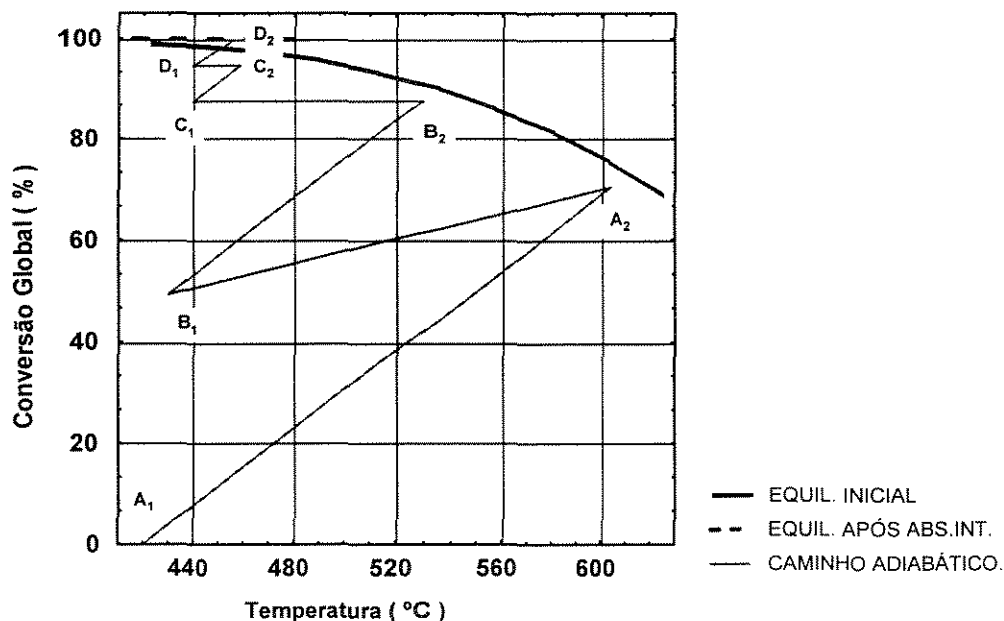


Figura 4.1 - Gráfico conversão versus temperatura para um reator adiabático com reação exotérmica

No gráfico da figura 4.1, entende-se por caminho adiabático aquele representado pela junção das retas observadas. Seguindo o fluxograma de processo apresentado no fluxograma apresentado na figura 2.2 ou anexo I, a reta A1-A2 representa o aquecimento gradual ao longo do 1º leito catalítico, à medida que a reação avança. Após sair do 1º leito (reta A2-B1), torna-se necessário para o ingresso na segunda etapa da reação um resfriamento até uma temperatura ideal. No presente caso, este gás efluente do primeiro leito é resfriado com o próprio gás afluente a este leito, que necessita ser aquecido previamente. O fato de esta reta apresentar uma leve inclinação ao invés de ser horizontal, deve-se ao fato de que o 1º leito foi contornado por uma parte do gás de alimentação, que foi diretamente para o 2º leito. Sendo assim, o ponto A2 representa a conversão atingida no 1º leito, que é a razão entre o SO₃ na saída e o SO₂ à entrada deste leito. O ponto B1, representa a conversão incluindo o gás que não atravessou o 1º leito, ou seja, a razão entre o SO₃ na saída do 1º leito e o SO₂ total, que compreende o gás que entrou no 1º leito e o

gás que contornou este leito. Quando o dispositivo de desvio estiver 100% fechado, a linha A2-B1 será uma reta horizontal. Assim o fluxo prossegue pela reta B1-B2, que caracteriza o 2º leito. As retas B2-C1 e C2-D1 representam o resfriamento da mistura após deixarem o 2º e o 3º leitos respectivamente. As retas C1-C2 e D1-D2 representam o desempenho do meio reacional no 3º e 4º leitos respectivamente. Como são observadas duas curvas de equilíbrio, trata-se de um processo de absorção dupla. No fluxograma de processo apresentado na figura 4.2, não é observada nenhuma fonte externa de calor. Conclui-se portanto, que uma fábrica de ácido sulfúrico é totalmente auto-térmica, ou seja, ela mesmo gera o calor que consome.

Isto deve-se ao fato de a conversão total elevar-se em um determinado leito acompanhada de um aumento gradativo de temperatura. Este ganho energético constitui a fonte do calor necessário para as operações da fábrica.

À medida que se avança no leito catalítico, tende-se a aproximar-se cada vez mais da condição de equilíbrio termodinâmico. Uma vez que o equilíbrio torna-se próximo o suficiente, a quantidade de catalisador necessária para percorrer aquele caminho restante cresce exponencialmente. Cabe então uma análise de custo/benefício para saber qual melhor distância economicamente do equilíbrio a ser adotada à época da aquisição do catalisador ou mesmo do dimensionamento do reator.

Na etapa de absorção intermediária procura-se remover o produto da reação formado até a saída do leito anterior. Com isto objetiva-se a elevação da curva de equilíbrio a patamares que permitam uma conversão final maximizada.

Antes do gás rico em SO_3 ser levado à torre de absorção, deve ser resfriado para uma temperatura em torno de 200°C , visando facilitar a absorção do produto. Ao passar em contracorrente com ácido sulfúrico 98,5% em uma torre recheada, o gás perde praticamente todo o SO_3 nele contido e volta para o processo numa temperatura próxima à temperatura de entrada do ácido na torre, geralmente 80°C . Tem-se então, mais uma corrente gasosa fria que servirá para resfriar os gases quentes efluentes do reator. Portanto, podemos fazer o seguinte sumário, em relação às correntes de processo, numa planta metalúrgica com sistema de dupla absorção:

Correntes quentes	Correntes frias
Efluentes dos leitos catalíticos	Corrente da torre de absorção
	Corrente da metalurgia

O gás, após percorrer todos os leitos do reator é então levado à etapa de absorção final, a qual retira o SO_3 formado nos leitos subsequentes à absorção intermediária. Da torre de absorção final o gás é disperso pela atmosfera através da chaminé.

O chamado sistema de ácido inclui todo o circuito de ácido sulfúrico. Um ou mais tanques de circulação de ácido respondem pelo suprimento de ácido no processo. Este ácido é bombeado através de bombas centrífugas verticais para as torres de absorção e para a torre de secagem. Antes entrar na torre de secagem o ácido deve passar por um resfriador, uma vez que a temperatura típica do tanque é de cerca de 80°C e a temperatura ótima de entrada para absorção da umidade do ar é de cerca de $55\text{-}60^\circ\text{C}$. Para as torres de absorção, se a temperatura do tanque é cerca de 80°C , não é necessário que o ácido seja resfriado. Deste mesmo tanque retira-se a produção diária para a estocagem, que deve ser resfriada a uma temperatura próxima de 45°C .

4.3 Metodologia de Cálculo

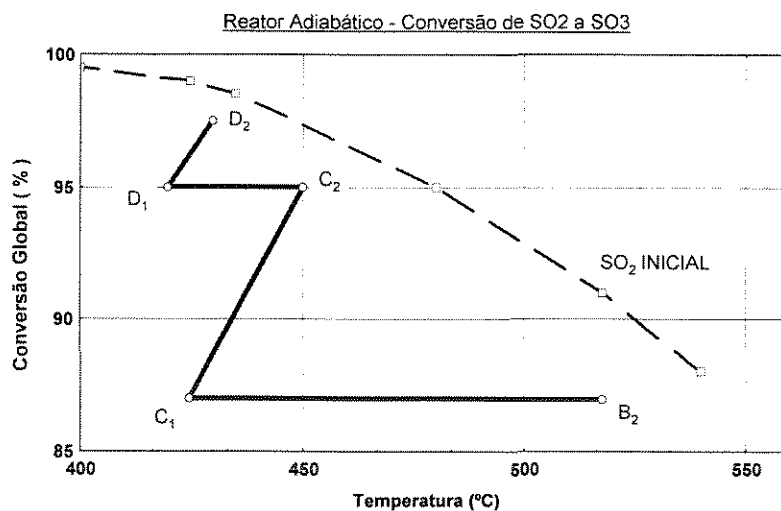
O objetivo principal do programa computacional tema deste trabalho é proporcionar uma interface mais transparente entre o usuário e a fábrica de ácido sulfúrico. Embora trabalhos com perfis similares tenham sido desenvolvidos previamente, o que se pretende agora é oferecer à indústria um recurso que, embora se saiba das limitações, possa ser empregado de maneira satisfatória.

4.3.1 Variáveis do Processo

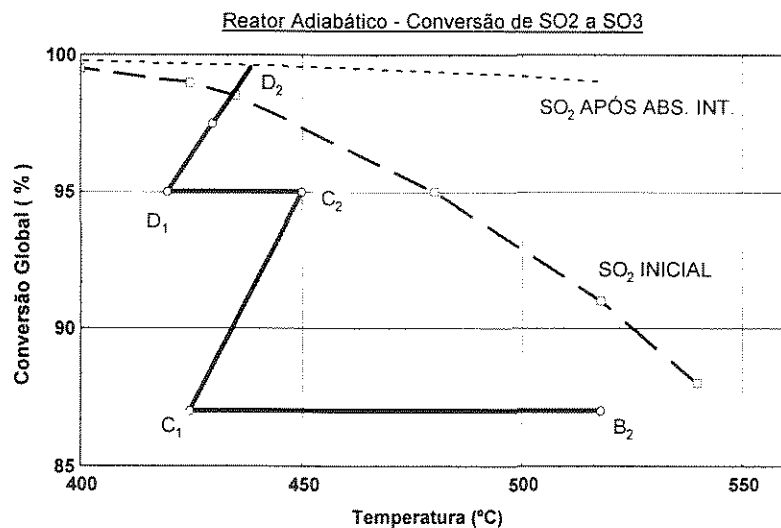
São importantes para o processo de maneira geral as variáveis relacionadas à massa gasosa reacional. Os itens definidores são sem dúvida a combinação de vazão, composição, temperatura e pressão do gás que alimenta o reator. Normalmente estes itens são suficientes para definir o volume de catalisador a partir de conversões pré-estabelecidas, cálculo necessário ao projeto do reator. Pode-se

ainda proceder de maneira inversa, ou seja, definir-se a conversão final a partir de um volume de catalisador existente. Os perfis de composição, temperatura e pressão são conseqüentemente calculados em ambos os casos.

A composição inicial afeta diretamente a curva de equilíbrio da reação, a uma dada pressão. Quanto maior a composição inicial do reagente SO₂ por exemplo, mais baixo será o patamar em que se encontra a curva de equilíbrio. O gráfico ilustrativo da figura 4.2 demonstra esta diferença.



(a) - Absorção Simples



(b) - Absorção Dupla 3:1

Fig. 4.2 - Caminho adiabático (dois últimos leitos)

Isto é significativo, pois quando se procede a uma etapa intermediária de absorção de SO₃, promove-se com isto uma alteração na relação original entre O₂ e

SO₂. Ou seja, quando se alimenta um reator com SO₂ a 10%, tem-se uma curva de equilíbrio em função disto, válida para todos os leitos anteriores à próxima absorção. No caso de uma única absorção, a curva inicial de equilíbrio ditará o limite termodinâmico da reação para todos os leitos, de acordo com a figura 4.2.a. No caso de uma etapa extra de absorção, a massa reacional contará após a etapa de absorção intermediária com uma nova curva de equilíbrio, acima da original, devido à remoção de produto. O caminho reacional, deste modo, leva a uma conversão mais elevada, conforme indicado na figura 4.2.b.

RASE (1977) aplicou um algoritmo de cálculo para o cômputo do volume de catalisador em um reator de uma fábrica com absorção simples. CUCCHETTO *et al.* (1969) utilizou metodologia semelhante para simulação e obtenção dos perfis de pressão, temperatura e composição (daqui em diante designados perfis de PTC). Para isto, foi desenvolvida uma equação de taxa para adequar-se ao catalisador fabricado por Montecatini Edison S.p.A.. FOGLER (1992) simulou um conversor multitubular que funciona como um trocador de calor simultaneamente. O catalisador é instalado no interior dos tubos de 3 polegadas de diâmetro externo. O meio reacional é resfriado por líquido que passa pelo lado de fora dos tubos. Dependendo do material utilizado na fabricação dos tubos, este tipo de reator pode oferecer riscos adicionais, principalmente se o fluido refrigerante possuir alguma umidade. Isto porque, caso algum tubo fure e a massa gasosa com SO₃ entre em contato com a umidade, forma-se imediatamente H₂SO₄, que ataca o restante do equipamento, produzindo prejuízos ainda mais elevados.

O presente trabalho baseia-se no estudo apresentado por RASE (1977), o qual pretendia o dimensionamento comparativo de um reator para um processo de absorção simples. Pretende-se agora a análise de um reator existente, partindo de um dimensionamento prévio dos leitos catalíticos que visa definir os parâmetros geométricos relevantes que auxiliem no processo de simulação deste reator, como por exemplo a altura do leito catalítico (ou o seu volume). Para tal, divide-se o sistema de gás da fábrica em duas grandes seções: a seção anterior ao leito simulado e a seção posterior. Na seção anterior, durante o processo de simulação são perfeitamente conhecidos os estados das correntes gasosas. Na seção posterior

não são completamente conhecidos estes estados, uma vez que dependem diretamente do resultado da simulação deste leito.

Isto implica que cada alteração em variáveis tais como a temperatura, acarreta mudanças que requerem que se proceda a um novo balanço energético e mássico por componente no restante das correntes gasosas. A causa disto deve-se ao fato de que quando alteram-se os perfis de temperatura, concomitantemente alteram-se os perfis de pressão e composição. Deste modo, é imprescindível que se façam os ajustes necessários garantindo assim que se equalize os balanços da fábrica.

4.3.2 Caso Base

A fábrica a ser simulada, como já visto antes, é uma unidade produtora de ácido sulfúrico do tipo metalúrgica que utiliza o processo de contato com absorção dupla 3:1. Os dados de processo e característicos do catalisador utilizado são apresentados a seguir :

Produção Diária	1800 t H ₂ SO ₄ 98,5%				
Composição do gás de entrada	SO ₂	9,05 %			
	O ₂	11,31 %			
	N ₂	78,45 %			
	CO ₂	1,19 %			
Vazão do gás de entrada	193 200 Nm ³ /h				
Dispositivos de desvio	n° 1: 0% ; n° 2: 30% ; n°3: 0% ; n° 4: 0% ; n°5: 0% ; n° 6 : 0 % (ver figura 2.2)				
N° de leitos	4				
Diâmetro interno do conversor :	13,2 m				
	LEITO N°	T _{entrada} °C	T _{saida} °C	P _{entrada} atm	Vol. leito m ³
	1	420	604	1,2158	55
	2	430	530	1,1487	85
	3	440	459	1,1158	90
	4	440	456	1,0434	70
Dados do catalisador VK38 da Haldor Topsoe A/S					
ρ _b	0,46 g/cm ³				
ρ _p	0,8846 g/cm ³				
V _p	0,5278 cm ³				
a _p	4,8381 cm ²				

Como visto, a intenção principal deste trabalho é fornecer simulações instantâneas a partir de dados experimentais da fábrica. Simultaneamente o programa fornecerá dados otimizados que servirão para uma análise da qualidade operacional da fábrica.

Desta maneira, estando o programa computacional diretamente interligado à interface que recebe os dados de campo, será possível a cada instante que o operador registre e tenha um histórico do comportamento da unidade monitorada, em regime estacionário.

Existe, porém, uma dificuldade de caráter teórico. Como visto no item 4.1, o modelo utilizado encontra algumas restrições teóricas, que tendem a limitar suas respostas ao universo idealizado por ele considerado.

Tipicamente, ao fornecermos um perfil de temperatura e tomarmos como resposta um volume de catalisador e perfis de composição e pressão, certamente estaremos obtendo uma resposta equivocada. Como trata-se de um modelo idealizado, que despreza fenômenos que ocorrem em realidade, é perfeitamente previsível que sejam necessárias correções para adequá-lo à realidade.

No caso específico do volume, é de se esperar que um dado perfil de temperatura forneça um volume de catalisador menor do que o existente no reator. Obviamente, em condições ideais, precisar-se-á de uma menor quantidade de catalisador para converter a mesma quantidade de reagentes.

Ocorrendo um problema desta natureza, realmente seria frustrante a tentativa de se determinar a partir de um volume de catalisador existente no reator, perfis de PTC que se aproximassem satisfatoriamente da realidade. Por extensão de raciocínio, este volume de catalisador nos forneceria uma temperatura e conversão finais maiores que as encontradas na realidade, enquanto a pressão seria por sua vez, menor.

Ao optar-se por um modelo cinético mais complexo, não necessariamente estaremos eliminando o problema, uma vez que inexistem modelos cinéticos generalizados que garantam aproximação razoável com a realidade. E é importante aqui que seja frisada a importância de um modelo tão generalizado quanto possível.

Deve-se isto à necessidade de aplicabilidade e flexibilidade do programa computacional. Modelos mais completos, geralmente baseados num tipo específico de catalisador ou fabricante, são interessantes do ponto de vista daquele fabricante. Para uma fábrica de ácido sulfúrico, o interesse maior é por um modelo que seja mais abrangente, haja visto que nem sempre as cargas novas de catalisador são do mesmo fabricante da anterior. Algumas vezes são inclusive do mesmo fabricante, porém com características diferentes.

Além disto, o modelo reacional mais sofisticado sofre pela falta de dados experimentais que possam torná-lo viável. No presente trabalho foi utilizado um modelo mais simplificado, porém ainda assim o problema de ausência de dados experimentais persiste. Foi necessário que se criasse uma maneira de contornar este problema, a qual é descrita no item a seguir.

4.3.3 Volume Característico

Na tentativa de adequar o modelo idealizado para que sirva para execução de simulações reais, torna-se obrigatório o uso de um fator de correção. É verdade que o volume de catalisador real, ou seja, aquele encontrado no leito catalítico a ser simulado, não fornece pelo modelo utilizado resultados coerentes com a realidade. Portanto, não podemos basear a simulação do reator por métodos simplificados e ideais em parâmetros concretos.

A meta passa a ser, então, calcular o quanto este volume real está defasado em relação à idealidade imposta pelo modelo. Para tal, introduz-se aqui o termo Volume Característico do leito, onde

$$V_{C,I} = \gamma \cdot V_{REAL} \quad (4.1)$$

Este número é uma característica de cada leito e está associado diretamente ao modelo utilizado para calculá-lo. Este volume funciona então, como um volume fictício, que é tão próximo do volume real quanto mais sofisticado for o modelo matemático. Para que o programa computacional gerado opere com flexibilidade, permitindo que seja aplicado em diferentes condições operacionais, torna-se imprescindível que o parâmetro γ seja tanto quanto possível independente

de variáveis as quais pretende-se simular. E, de fato, se os perfis de temperatura, as vazões e composição do gás de alimentação apresentados pelo fabricante estiverem corretos, estes levarão ao cálculo inequívoco do volume característico para cada leito. Este volume somente será alterado à medida que o catalisador for perdendo atividade ao longo da campanha de produção e ao longo de sua vida útil. Portanto, ainda que a concentração de SO_2 inicial seja alterada, ou a vazão ou qualquer outra variável de processo, o reflexo desta alteração poderá ser previsto pelo simulador. Sendo assim, é válido mencionar que o parâmetro γ é função apenas da atividade catalítica (Ψ). Como todo o modelo aqui apresentado assume uma atividade catalítica de 100%, é então necessário que se proceda a um estudo em paralelo que associe em cada fábrica a queda de atividade aos fatores relevantes locais que promovam a mesma.

De posse deste volume característico, pode-se driblar o modelo alimentando-o com um dado irreal para que ele, a partir disto, calcule perfis de PTC que se aproximem da realidade. Sendo assim, considere um leito catalítico com um volume de catalisador instalado V_{REAL} . Ao simularmos o reator com um modelo ideal e fornecermos uma grandeza física que corresponde à situação verdadeira, o que ocorrerá será uma aproximação maior do equilíbrio termodinâmico do que realmente acontece. Isto nos revelaria perfis equivocados de PTC.

Se, ao invés disto, simularmos o reator da mesma maneira, porém fornecendo a constante característica γ , a tendência é a obtenção de perfis de PTC coerentes com a realidade. Portanto, assim torna-se possível a simulação do processo ainda que com limitações do modelo matemático.

A principal questão agora torna-se a definição deste volume característico. Para isto, deve-se dispor de dados confiáveis com os perfis de PTC para uma dada carga de um catalisador.

Analisando-se alguns processos de compra de catalisador de diversas fábricas, foi constatado que é prática usual o fabricante fornecer uma folha de dados com base nas dimensões do reator, vazão e composição do gás de alimentação. Nesta folha constam as temperaturas de entrada e saída em cada leito, além da

conversão total acumulada, a perda de carga associada e o volume de catalisador. Estes dados referem-se a uma condição de equilíbrio da fábrica.

Com esses dados, antes de proceder-se a qualquer simulação, deve-se definir o volume característico de cada leito. Os detalhes de como este cálculo é realizado é descrito em mais detalhes na seção 4.3.6 deste capítulo.

Este volume característico comportar-se-á, para efeitos de simulação de comportamento do processo, como se fosse realmente o volume de catalisador do leito. Muito embora isto pareça uma fórmula simples para contornar o problema, a verdade é que existem restrições adicionais. Por exemplo, sabe-se que aquele conjunto de informações colhido na folha de dados do fabricante é válido para um determinado grau de atividade do catalisador. Se os dados corresponderem a um catalisador 100% ativo, obviamente este volume característico tenderá a aumentar com o decorrer do tempo de campanha do catalisador.

Várias são as causas da perda de atividade do catalisador, dentre as quais podemos citar :

- Envenenamento por impurezas
- Fadiga mecânica
- Acúmulo de resíduos sólidos

A última é mais intensamente desenvolvida no primeiro leito catalítico, que está sujeito à exposição direta de partículas agregadas ao gás da alimentação. É também a responsável pela perda de atividade temporária, uma vez que basta que o catalisador seja peneirado para que os efeitos negativos associados ao acúmulo de pó sejam neutralizados. As outras duas causam perda de atividade permanente, cuja única solução é a substituição da carga.

Felizmente a vida útil de um catalisador de V_2O_5 suportado em terra diatomácea é satisfatoriamente longa, sendo de cerca de 5 a 8 anos para o 1º leito e até 10 anos nos leitos subsequentes. Isto dá uma margem razoável de manutenção e revisão das características originais do catalisador.

O programa computacional contudo está desprovido de qualquer mecanismo que preveja o distanciamento do grau de atividade do catalisador assumido inicialmente. Não foram encontrados em literatura estudos específicos sobre a queda de atividade catalítica para catalisadores de V_2O_5 , o modelo matemático presente não prevê a curva característica de perda de atividade catalítica. E mesmo que fosse incorporado isto à metodologia de cálculo, o procedimento aponta para a existência de uma curva descendente de atividade para cada fábrica, pois a queda na atividade está diretamente relacionada à qualidade do gás da alimentação e à maneira como a fábrica é operada durante sua campanha de produção.

Deste modo, com frequência a ser definida pelo operador, deverá ser obtido junto à fábrica um conjunto de dados que reflitam na média uma estabilidade operacional. A partir destes dados, atualizar-se-á o volume característico de cada leito, garantindo assim, a incorporação da perda de atividade.

4.3.4 Balanço de Massa e Energia no Reator

Para o cálculo da conversão do reagente, procede-se a um balanço integrado de massa e energia em cada leito catalítico. Considerando o escoamento do fluido do tipo pistonado, admitem-se seções retas no reator que possuem composição, temperatura e pressão constantes. O balanceamento energético de um sistema adiabático é regido pela seguinte equação:

$$Q_{\text{entrada}} - Q_{\text{saída}} + Q_{\text{gerado}} = 0 \quad (4.2)$$

Imagine-se uma seção reta do leito catalítico, representada na figura 4.3. Primeiramente negligenciando a ocorrência de reação química, o balanço energético é feito. É observado apenas o estado térmico da mistura antes de entrar no leito e após a saída de cada seção reta. O balanço é cumulativo, ou seja, cada seção reta supera a anterior por um ΔZ .

Deste modo, os respectivos conteúdos térmicos podem ser representados pelas seguintes equações:

$$\text{Entrada : } \sum n_i^o H_i \tag{4.3}$$

$$\text{Saída : } \sum n_i^o H_i \tag{4.4}$$

onde o sobrescrito “ ‘ ” indica a condição de saída, e o “o” indica a condição de alimentação do reator. Os subscritos “i” indicam os componentes da mistura gasosa, que são usualmente, para uma fábrica do tipo metalúrgica, N₂ , O₂ , SO₂ , CO₂ e o produto SO₃ .

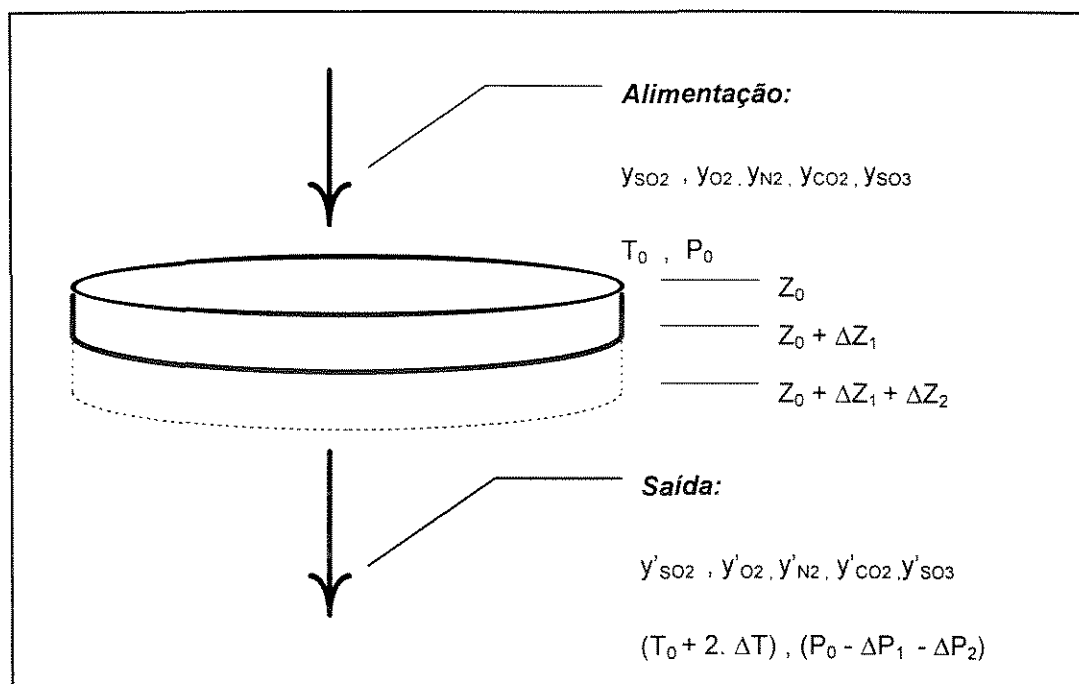


Figura 4.3 - Esquema representativo da abordagem matemática do leito catalítico

Entretanto, a ocorrência de uma reação química exotérmica torna necessária a presença do termo de geração de calor, ou seja, referente ao calor reacional. Todos os termos entálpicos, inclusive o calor de reação devem estar calculados em relação a uma temperatura de referência. As seguintes relações são válidas:

$$\text{Entrada : } \Delta H = n_{SO_3}^o (\Delta H_R - \Delta H_R^{Ref}) \tag{4.5}$$

$$\text{Saída : } \Delta H = n_{SO_3}' (\Delta H_R' - \Delta H_R^{Ref}) \tag{4.6}$$

Substituindo as equações 4.2 a 4.5 em 4.1 obtemos

$$\sum n_i^0 H_i - \sum n_i^0 H_i' + n_{SO_3}^0 (\Delta H_R - \Delta H_R^{Ref}) - n_{SO_3}' (\Delta H_R' - \Delta H_R^{Ref}) = 0 \quad (4.7)$$

Sendo X a conversão de SO_2 a SO_3 , e substituindo n_{SO_3} por $n_{SO_2} \cdot X$ na expressão acima, obtemos

$$\sum n_i^0 H_i - \sum n_i^0 H_i' + n_{SO_2}^0 X (\Delta H_R - \Delta H_R^{Ref}) - n_{SO_2}^0 X' (\Delta H_R' - \Delta H_R^{Ref}) = 0 \quad (4.8)$$

No caso específico de uma fábrica operando segundo o processo de contato com absorção dupla 3:1, o terceiro termo do lado esquerdo da equação é nulo à entrada do 1º e 4º leitos. Isto ocorre porque não existe SO_2 previamente convertido afluindo a estes leitos, ou seja, não existe presença de SO_3 . Explicitando-se a conversão de saída, a seguinte expressão é observada:

$$X' = \frac{\sum n_i^0 H_i - \sum n_i^0 H_i' + n_{SO_2}^0 X (\Delta H_R - \Delta H_R^{Ref})}{n_{SO_2}^0 (\Delta H_R' - \Delta H_R^{Ref})} \quad (4.9)$$

Após o cálculo da conversão, determinam-se então os números de moles por componente ao fim de cada seção reta. Como trata-se de um cálculo de conversão acumulada, o referencial é o número de moles à entrada do reator.

Assim, o balanço material em cada seção é determinado por:

$$n_{SO_2}' = n_{SO_2}^0 \cdot (1 - X') \quad (4.10.a)$$

$$n_{SO_3}' = n_{SO_2}^0 \cdot X' \quad (4.10.b)$$

$$n_{O_2}' = n_{O_2}^0 - \frac{n_{SO_3}'}{2} \quad (4.10.c)$$

$$n_{N_2}' = n_{N_2}^0 \quad (4.10.d)$$

$$n_{CO_2}' = n_{CO_2}^0 \quad (4.10.e)$$

$$n_{TOTAL}' = \sum n_i' \quad (4.10.f)$$

4.3.5 Cálculo da Perda de Carga

A perda de carga, apesar de não ser um item preocupante em alguns processos, adquire enorme importância numa fábrica de ácido sulfúrico.

Por um lado, quanto maior for a perda de carga nos dutos e equipamentos, maior será a potência consumida no soprador de gás de processo para vencer a carga mais elevada. Por outro lado, caso a perda não consiga ser vencida pelo soprador, começa então a ocorrer uma queda na vazão de gás. Em decorrência disto, observa-se uma perda na produção.

Nos equipamentos de troca térmica e dutos em geral, a principal fonte causadora de elevação em perda de carga é a acumulação de resíduos e principalmente sulfatos. Estes sulfatos são formados pelo contato entre a massa gasosa, umidade e o material metálico do equipamento ou duto. Ocorrem então, formação de camadas de sais que não só danificam o equipamento, como também obstruem a passagem do gás.

Entretanto, o problema mais constante relativo à perda de carga encontra-se no reator. Num leito catalítico, podemos identificar vários tipos que contribuem resultando uma perda de carga global. Os principais são os seguintes:

- Perda de carga intrínseca do catalisador
- Perda de carga por acúmulo de resíduos sólidos no catalisador
- Perda de carga associada aos internos metálicos do reator

Destas, apenas a primeira é de estimativa direta, dependendo de grandezas físicas mensuráveis ou disponíveis em literatura. As demais dependem diretamente da combinação de uma série de fatores cujas análises fogem ao objetivo principal deste trabalho, tais como:

- Pureza do enxofre utilizado como matéria-prima
- Desempenho dos equipamentos de pré-tratamento da matéria-prima, seja ela qual for

- Disposição e forma dos elementos internos do reator

Apenas a título de referência, a perda de carga nos internos metálicos tem valores que geralmente aproximam-se de 30 mm H₂O. A perda por depósito de resíduos sólidos faz parte de um processo dinâmico, o qual contribui de forma crescente ao longo de uma campanha de produção para agravar ainda mais o problema.

Segundo SCHOUBYE (1979), a perda de carga é inversamente proporcional ao cubo da porosidade do leito. Tomando como exemplo catalisadores produzidos pela Haldor Topsoe A/S, os autores acompanharam o desempenho de dois tipos diferentes quanto à perda de carga global, em grande parte associada ao acúmulo de poeira. As observações estão resumidas na tabela 4-1.

Tabela 4-1 - Perda de carga para catalisadores cilíndricos sólidos e perfurados

Duração da Campanha	Catalisador no topo do 1º leito	Porosidade típica	Quantidade de poeira ao final da campanha (kg/m ²)	Perda de carga inicial mm H ₂ O	Perda de carga ao final mm H ₂ O
16 meses	Cilindros 6 mm	0,36	6,3	70	>600
18 meses	Anéis VK-38	0,46	6,8	70	70-80

Estes resultados demonstram as vantagens de se operar com um catalisador que possua um formato favorável à passagem dos gases. Deve-se notar que a quantidade de poeira acumulada é semelhante nos dois casos investigados, sendo então decisivo a compactação do leito.

Não obstante a importância da perda de carga associada ao acúmulo de poeira, o presente trabalho limita-se ao cálculo apenas da perda associada

diretamente ao catalisador. Esta depende de parâmetros físicos mensuráveis e disponíveis em literatura ou mesmo fornecidos pelo próprio fabricante. As outras contribuições dependem de observação experimental que fogem ao presente objetivo.

Entretanto, o cálculo da perda de carga no catalisador adquire extrema importância para os cálculos cinéticos que sustentam todo o processo de simulação e otimização. Não visa informar ao usuário a perda de carga no leito, uma vez que calcula apenas a perda no catalisador. É provável que o modelo seja prejudicado pelo acúmulo excessivo de poeira principalmente no 1º leito, uma vez que esta situação gerará imprecisão nos dados relativos à pressão do sistema. Estes dados alimentam o modelo matemático que passa a calcular uma perda associada a cada unidade de comprimento do leito percorrido axialmente pelo gás. No decorrer da campanha de produção, uma camada de poeira acumula-se com maior intensidade na camada superior do 1º leito, provocando naquela região uma queda brusca na pressão, diferentemente do restante do leito, que assume um perfil de perda de carga mais suave e próximo ao perfil com o catalisador limpo. O problema básico é que o modelo apenas verá uma pressão na entrada e computará uma queda ao longo do leito que não considerará a queda brusca na camada superior.

Estudos como o de SCHOUBYE (1979) demonstram que a perda de carga aumenta significativamente apenas ao final da campanha de produção. Durante cerca de 80% deste tempo (geralmente 1 ano), a perda de carga mantém-se praticamente inalterada. A partir de então, começa a subir exponencialmente até atingir um pico, quando a fábrica pára e remove o catalisador do reator para submetê-lo a um processo de peneiramento.

A seguinte expressão leva ao cálculo da variação da pressão de acordo com a altura do leito¹ :

$$\frac{dP}{dZ} = \frac{f_k G^2}{D_p \rho_f g_c} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \quad (4.11)$$

¹ Cf. RASE, 1977, Vol.1, p.492

onde o fator de atrito f_K é fornecido pela seguinte relação

$$f_K = 1,75 + 150 \left(\frac{1 - \varepsilon}{D_p G / \mu} \right) \quad (4.12)$$

e D_p é o diâmetro da esfera com a mesma área superficial que a partícula em questão.

4.3.6 Equação de Projeto

A equação de projeto utilizada vem originalmente do modelo mássico bidimensional para reatores de leito fixo, sem considerar dispersão axial, como descrito a seguir.

$$\begin{aligned} & -2\pi r \cdot \Delta Z \cdot D_r \cdot \left(\frac{\partial C_a}{\partial r} \right)_{r=r} + 2\pi r \cdot (u_s C_A)_{z=z} \\ & -2\pi r \cdot \Delta Z \cdot D_r \cdot \left(\frac{\partial C_a}{\partial r} \right)_{r=r+\Delta r} + 2\pi r \cdot (u_s C_A)_{z=z} \\ & - (-\hat{r}_a) \cdot \rho_b \cdot 2\pi r \cdot \Delta r \cdot \Delta Z \end{aligned} \quad (4.13)$$

Substituindo $C_a = \frac{\rho_f \cdot y_{a0} \cdot (1 - X_a)}{M_0}$, onde M_0 representa o peso molecular

da mistura gasosa à entrada do leito, e rearranjando, obtém-se

$$\frac{\partial X_a}{\partial Z} = \frac{D_r \cdot \rho_f}{G} \left(\frac{\partial^2 X_a}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial X_a}{\partial r} \right) + \frac{(-\hat{r}_a) \cdot \rho_b \cdot M_0}{G \cdot y_{a0}} \quad (4.14)$$

Pelo modelo do escoamento tipo pistão, admite-se que a composição seja constante ao longo de qualquer seção reta do leito catalítico. Vem, portanto que

$$\frac{\partial X_a}{\partial Z} = \frac{(-\hat{r}_a) \cdot \rho_b \cdot M_0}{G \cdot y_{a0}} \quad (4.15)$$

Portanto deduz-se que a equação de projeto é

$$Z = \frac{G \cdot y_{a0}}{(-\hat{r}_a) \cdot \rho_b \cdot M_0} \int_{X_{a1}}^{X_{a2}} X_a \quad (4.16)$$

onde o subscrito "a" indica o reagente no qual está o balanço está baseado, sendo compreendido aqui pelo SO₂.

Aplicando a diferenciação na equação 4.16, obtemos

$$\Delta Z = \frac{G \cdot y_{a0}}{(-\hat{r}_a) \cdot \rho_b \cdot M_0} \cdot \frac{\Delta n_a}{n_{a0}} \quad (4.16.a)$$

4.3.6 Cálculos de Transferência de Calor e Massa no Meio Reacional

Os gradientes entre o catalisador sólido e o gás no estado estacionário são expressos em termos das igualdades entre as taxas de transporte e as taxas de reação ou geração de calor.

O coeficiente de transferência de massa para um sistema gasoso obedece a seguinte relação :

$$k_{ga}^s \cdot a_m [(P_j)_b - (P_j)_s] = \eta \cdot (-\hat{r}_a) = k_{sa} \cdot a_m (C_a - C_{as}) \quad (4.17)$$

Quando o gás é tratado como ideal, as seguintes igualdades são válidas:

$$C_a = \frac{P_a}{RT}, \text{ ou seja, } k_{ga}^s = \frac{k_{sa}}{RT}$$

As correlações de RASE (1977) foram utilizadas para o cálculo dos coeficientes de transporte.

$$\varepsilon J_D = \frac{0,357}{(d_p G / \mu)^{0,359}} \quad (4.18)$$

e, para gases ideais

$$k_{ga}^s = J_D \frac{G}{M_m} \cdot \frac{1}{P_f \cdot N_{Sc}^{2/3}} \quad (4.19)$$

onde $P_f = y_f \cdot P$, $N_{Sc}^{2/3} = 1,334 ; 1,272$ e $1,041$ para SO₃ , SO₂ e O₂ respectivamente.

Para um componente a qualquer :

$$y_{f_a} = \frac{1}{\Gamma_a} \cdot \frac{(\Gamma_a - y_{a_0}) - (\Gamma_a - y_a)}{\ln \frac{(\Gamma_a - y_{a_0})}{(\Gamma_a - y_a)}} \quad (4.20)$$

Sendo Γ_a a relação entre a taxa de transferência de massa de a e a transferência de massa de todos os componentes. A transferência para o interior do catalisador é considerada positiva e para fora do catalisador, negativa. Para a reação em questão², $\Gamma_a = 1 / (1 + \frac{1}{2} - 1)$

Para a partícula sólida, o balanço energético levando-se em consideração que a taxa da reação é função unicamente da temperatura e da concentração de SO₂ em qualquer posição radial, apresenta-se na forma

$$h \cdot a_m [T_s - T_b] = \eta (-\hat{r}_a) (-\Delta H_a) \quad (4.21)$$

onde h é o coeficiente de transferência de calor entre a superfície do catalisador e o seio do fluido.

O número adimensional J_h para relacionado à transferência de calor pode ser aproximado ao seu similar relativo à transferência de massa. Desta maneira temos que:

$$J_h \approx 1,08 \cdot J_D$$

O coeficiente de transferência de calor pode então ser diretamente calculado de acordo com o que se segue:

$$h = J_h C_p G \frac{1}{N_{Pr}^{2/3}} \quad (4.22)$$

² Cf. RASE, 1977, Vol. 1, p. 499

onde $N_{Pr}^{3/4} = 0,8$

4.4 Otimização da Conversão do Sistema

O sistema de conversão de SO_2 a SO_3 pode ser otimizado através da variação da temperatura de alimentação de cada leito. Uma vez estabelecido qual o volume catalítico característico $V_{c,i}$ do leito, pretende-se que se estabeleça igualmente quais seriam as condições mais favoráveis de trabalho deste leito reacional, possibilitando um maior grau de conversão.

SNYDER e SUBRAMANIAM (1993) apresentaram um estudo referente a reatores de fluxo periódico reverso para a oxidação de SO_2 , com observações referentes à temperatura de alimentação. Segundo os autores, a temperatura do gás à entrada do leito catalítico pode ser diminuída com o intuito de aumentar-se a conversão, conseqüentemente o calor no leito e, se houverem mecanismos de geração de vapor associados, aumentar esta geração. Entretanto há um ponto em que o próprio gás de entrada mais frio faz com que a temperatura do leito comece a decair, limitando-se assim a geração de vapor, porém sem afetar negativamente a conversão. Abaixando-se ainda mais a temperatura, cessa-se a reação por efeito de desativação da massa catalítica. Esta massa catalítica só é ativa a partir de uma determinada temperatura, característica do catalisador, por sua natureza e composição.

Conclui-se então que há um ponto ótimo em que a temperatura de alimentação possibilita ao leito catalítico um aproveitamento máximo, fornecendo conversões otimizadas. Sendo existente apenas uma reação principal no sistema, não havendo preocupações com seletividade, uma otimização global é constituída das seguidas otimizações individuais de cada leito.

Para executar a tarefa de busca desta temperatura ótima de alimentação optou-se por um método direto de busca, conhecido como *Método da Seção Áurea*. Este método de busca utiliza dois experimentos iniciais e um novo experimento por iteração. A colocação dos experimentos independe do intervalo final desejado. A fração do intervalo de busca remanescente é constante em todas as iterações. Esta

constante possui um valor único calculado de forma a satisfazer essa condição. Assim, para que permaneça um determinado intervalo e do intervalo inicial 1 , os dois pontos iniciais devem ser colocados a uma distância $1-e$ de cada extremidade do intervalo de busca inicial. Logo, ao ser eliminado qualquer dos dois intervalos extremos, o seu comprimento será $1-e$, permanecendo e . Neste intervalo pode-se identificar dois subintervalos : um de comprimento $1-e$ entre o ponto e a extremidade remanescente e outro de comprimento $e-(1-e) = 2e-1$. Este último será um dos intervalos extremos iguais da iteração seguinte. Sendo ele o eliminado, permanece o outro. Logo, para que a fração remanescente seja constante é preciso que

$$e = \frac{1-e}{e}$$

ou seja, $e = 0,618$.

A figura 4.5 ilustra os procedimentos do método da Seção Áurea. O diagrama de blocos apresentado no item 4.5.2 indica a sequência lógica que determina as ações do método. As seguintes variáveis são manipuladas:

TL_i : Limite inferior de temperatura prefixado

TL_s : Limite superior de temperatura prefixado

T_i e T_s : Temperaturas no intervalo de busca

X_i e X_s : Conversões respectivas calculadas

Delta : Diferença entre TL_s e TL_i

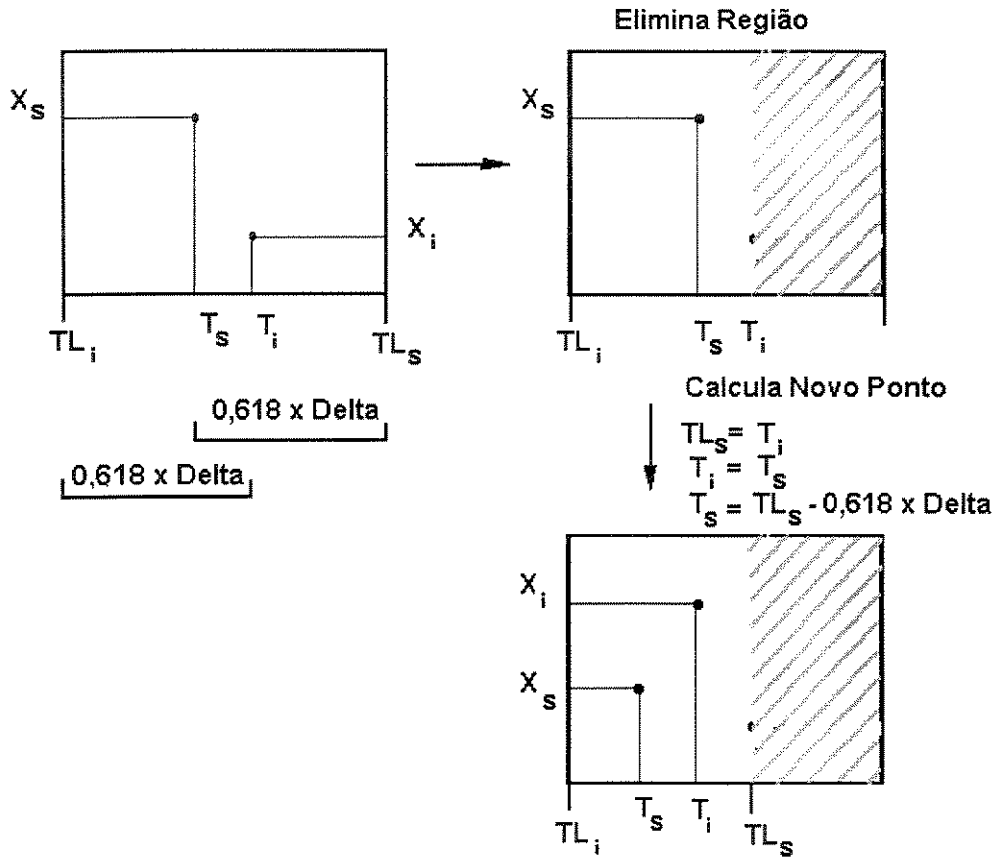


Figura 4.4 - Sequência de procedimentos para o método da Seção Áurea

4.5 Avaliação e Ajuste dos Dispositivos de Desvio dos Trocadores de Calor

Os dados do conversor otimizado obtidos pelo programa computacional referem-se especificamente às melhores temperaturas de entrada dos leitos para uma determinada quantidade de gás que contorna o primeiro leito.

Certamente a condição que fornecerá a melhor conversão global será aquela que operar com todo o gás alimentando o 1º leito, sem contorná-lo. Entretanto, existem limitações operacionais na prática. Estes desvios do 1º leito são utilizados quando pretende-se elevar a temperatura de entrada do gás no 4º leito e não dispõe-se de calor suficiente. Uma vez que parte da massa gasosa contorna o 1º leito e é direcionada para o 2º leito, este passa a ter uma sobrecarga que faz com que sua temperatura de saída seja superior ao normal. Deste modo, uma quantidade maior de calor passa para o 3º trocador de calor, causando uma melhora no ΔT_{ML} e conseqüentemente, elevando a temperatura do gás que passa pelo casco em direção

ao 4º leito. Como será visto no capítulo 5, para um melhor aproveitamento do 4º leito, é necessário que se eleve a temperatura de alimentação deste. Como visto, a maneira de elevar-se a temperatura deste leito é abrir o desvio do 1º leito, operação esta que tende a tornar menos eficaz a reação global. Por esta razão é preferível otimizar a planta com o desvio do 1º leito em 30%, que já prevê a temperatura do 4º leito mais elevada. Caso seja possível, a partir da otimização com o desvio do 1º leito fechado, atingir-se a temperatura recomendada à entrada do 4º leito, deve-se tentar operar desta maneira.

Sendo assim, serão observados diferentes perfis de temperaturas ótimas para cada posição de abertura dos desvios do 1º leito. Por este motivo, o algoritmo implantado para ajustar os desvios trabalha com a premissa de que a quantidade de gás contornando o 1º leito antes do processo de ajuste será a mesma ao final do processo.

De acordo com a figura 2.2, ou o fluxograma de processo do anexo 1, podemos identificar a existência de 2 desvios que executam esta função, ou seja, contornar o 1º leito. Estes desvios são o desvio nº2 e no desvio nº7. Não é recomendável que o total de fluido contornando o 1º leito ultrapasse 30%, conforme o projeto original da fábrica em estudo (este detalhe do projeto é imposto pelo fabricante do catalisador). Entenda-se por um desvio de 30%, um dispositivo que permite que 30% do total de fluido a montante deste dispositivo contorne o equipamento em questão. A posição das válvulas para atender a esta especificação depende de diversos outros fatores, como o tipo de válvula e o diâmetro da linha em que ela está instalada.

Todos os trocadores de calor são dotados de dispositivos de desvio, que são responsáveis pela flexibilidade operacional da planta. Uma vez que as temperaturas dos gases do soprador principal e da absorção intermediária são conhecidas e fixas, torna-se evidente que um processo de otimização que defina as temperaturas de entrada e saída do conversor seja também capaz de definir a abertura dos desvios dos trocadores que possibilitem tal balanço energético.

Estes trocadores especificamente foram projetados utilizando-se o método de Stoeber, apresentado com mais detalhes no apêndice A. O sistema deverá, após

finalizada a etapa de otimização do conversor, adequar a fábrica para que aquelas temperaturas estejam em perfeita concordância com o balanço térmico da unidade. O algoritmo para executar esta tarefa é bastante simples.

Trata-se na verdade de um método de busca por tentativa e erro. Primeiramente dimensiona-se todos os trocadores pelo método de Stoever. Compara-se então a área calculada com a área observada em cada trocador de calor. Dependendo do sub ou super-dimensionamento encontrado, promovem-se consecutivas ações de abrir ou fechar as válvulas até que o dimensionamento aproxime-se razoavelmente do tamanho real de cada trocador. Quando isto ocorrer o operador terá a informação completa de uma situação de equilíbrio da planta, bastando que ajuste os desvios para obter as temperaturas desejadas. O programa computacional prevê uma perda de 5% do calor para o ambiente e pode ser inclusive informado sobre a quantidade de tubos obstruídos em cada trocador de calor, incorporando isto ao cálculo.

O método de Stoever, apesar de não ser o mais sofisticado para o cálculo de trocadores de calor, apresenta resultados bastante satisfatórios para este tipo de trocador, sendo utilizado ainda atualmente para este fim. Um outro fator que levou à escolha deste método consiste na necessidade de comparação do dimensionamento a partir de condições atuais com o trocador de calor existente, que foi projetado por este método. Além disto, um método mais preciso tem seus resultados prejudicados pela má qualidade de ajuste das válvulas dos dispositivos de desvio, que não são precisas o suficiente para agregar a exatidão de tais métodos.

4.6 Implementação do Programa

O programa computacional foi elaborado na linguagem PASCAL e sua estrutura comporta diversas subrotinas de cálculo. A manipulação de dados é feita no programa principal. O principal arquivo de dados de entrada contém as informações apresentadas no item 4.3.2 deste capítulo. Além deste, há um segundo arquivo que fornece os parâmetros construtivos dos trocadores de calor gás-gás da unidade de ácido sulfúrico.

4.6.1 Descrição das Subrotinas

São enumeradas abaixo as subrotinas de cálculo mais importantes, com uma breve descrição das suas características. O nome entre parênteses corresponde ao nome da subrotina dentro do programa fonte.

- Subrotina de cálculo térmico (ENTALP) : executa o cálculo da entalpia de um componente em relação a uma temperatura de referência, bem como o calor reacional. Utiliza as capacidades caloríficas apresentadas no apêndice B deste trabalho.
- Subrotina de cálculo de equilíbrio (EQUIL) : calcula a conversão de equilíbrio para uma dada temperatura e composição do gás, através das equações apresentadas no apêndice C.
- Subrotina de balanço mássico da unidade (BALMASSA) : executa o balanço mássico de todas as correntes consideradas pelo modelo, 32 correntes ao total, como visto no fluxograma da figura 2.2, incluindo os dutos de desvio de equipamentos. Comporta as modalidades de processo de contato com absorção dupla 3:1 e 2:2.
- Subrotina de cálculo de difusividade (DIFUSIV) : calcula, pelo método discutido na seção 3.2.2, a difusividade efetiva dos reagentes pelos poros do catalisador. O capítulo 5 apresenta uma discussão mais detalhada a respeito das alternativas escolhidas para deste cálculo.
- Subrotina de taxa de reação (TAXA) : calcula numa primeira etapa a taxa de reação com um fator de efetividade unitário. Após isto, determina o valor do fator de efetividade e corrige a taxa previamente calculada. Considera a atividade do catalisador constante e igual a 1.

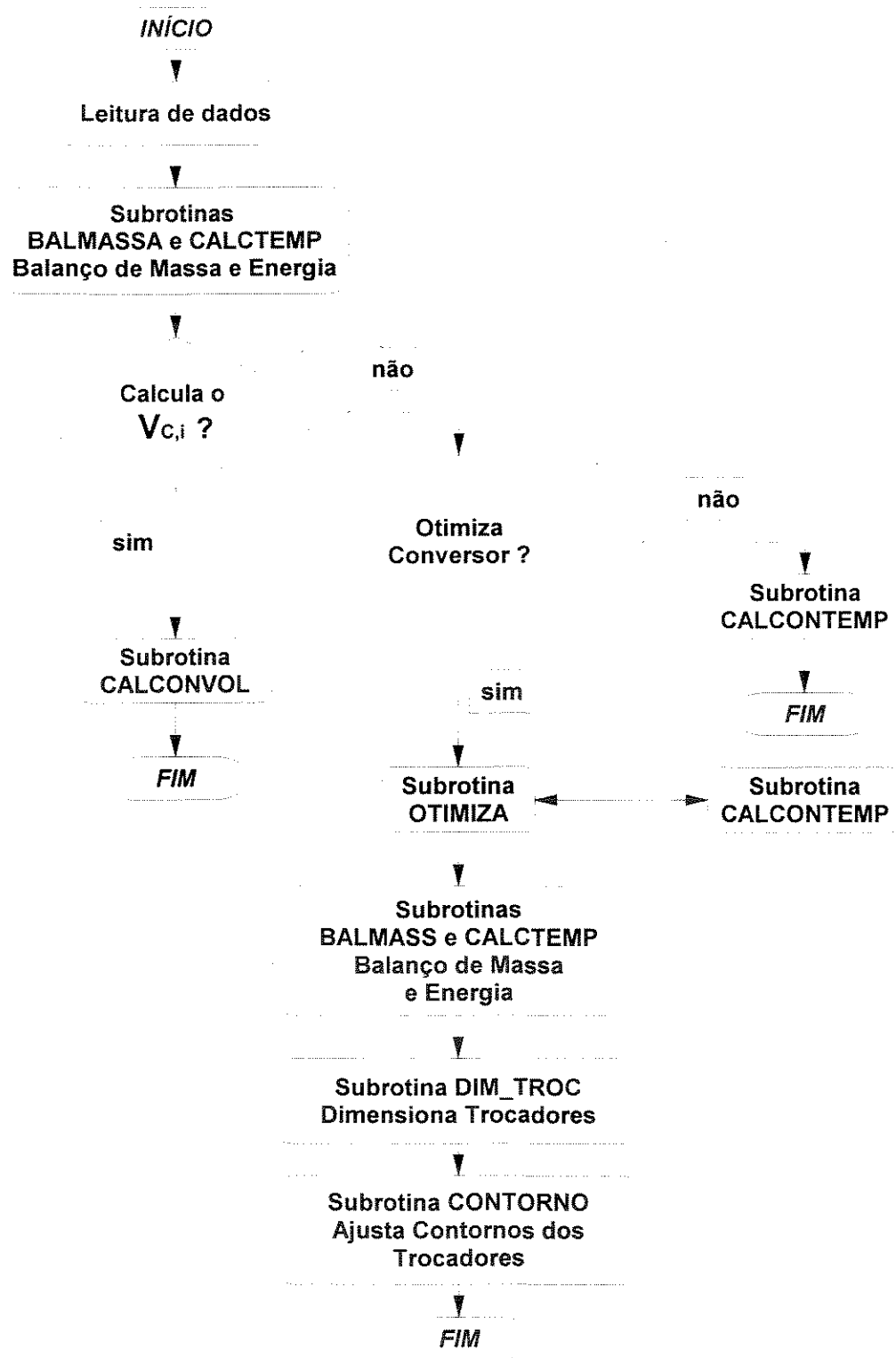
- Subrotina para o cálculo do volume característico (CALCONVOL) : é utilizada quando o parâmetro γ , mencionado no item 4.3.3, é desconhecido. Alimentada por dados de temperatura, pressão e composição à entrada de cada leito catalítico, além das temperaturas à saída, fornece o volume característico de cada leito. Se chamada uma vez, executa os cálculos nos 4 leitos simultaneamente.
- Subrotina para simulação individual do leito (CALCONTEMP) : semelhante à subrotina anterior, esta subrotina é alimentada por dados de temperatura, pressão e composição à entrada do leito, além do volume característico deste leito. Fornece então a temperatura de saída da massa reacional, a conversão e a perda de carga ao longo do leito.
- Subrotina de balanço térmico da fábrica (CALTEMP) : a partir das definições das temperaturas das correntes afluentes e efluentes do reator, do gás do soprador e da corrente de retorno da absorção intermediária, calcula a temperatura e o conteúdo térmico de todos os demais dutos da fábrica através de balanço entálpico, com capacidades caloríficas segundo banco de dados apresentado no apêndice B.
- Subrotina de otimização (OTIMIZA) : utiliza o método da seção áurea, apresentado no item 4.4, como algoritmo de busca para que sejam determinadas para cada leito as temperaturas ótimas de alimentação, que fornecem valores máximos de conversão global.
- Subrotina de dimensionamento de trocadores de calor (DIM_TROC) : utiliza o método de Stoever, mostrado no apêndice A, para o dimensionamento a partir de quaisquer novas condições térmicas, dos trocadores casco e tubos gás-gás existentes na fábrica.

- Subrotina de verificação dos trocadores de calor (DESVIO) : compara o resultado dos dimensionamentos executados pela subrotina DIM_TROC com as dimensões reais dos trocadores de calor. Em caso de sub ou super-dimensionamento dos equipamentos, promove uma série de alterações nos desvios existentes na fábrica até adequar todas as cargas térmicas dos trocadores afim de eliminar ou amenizar as incoerências térmicas.

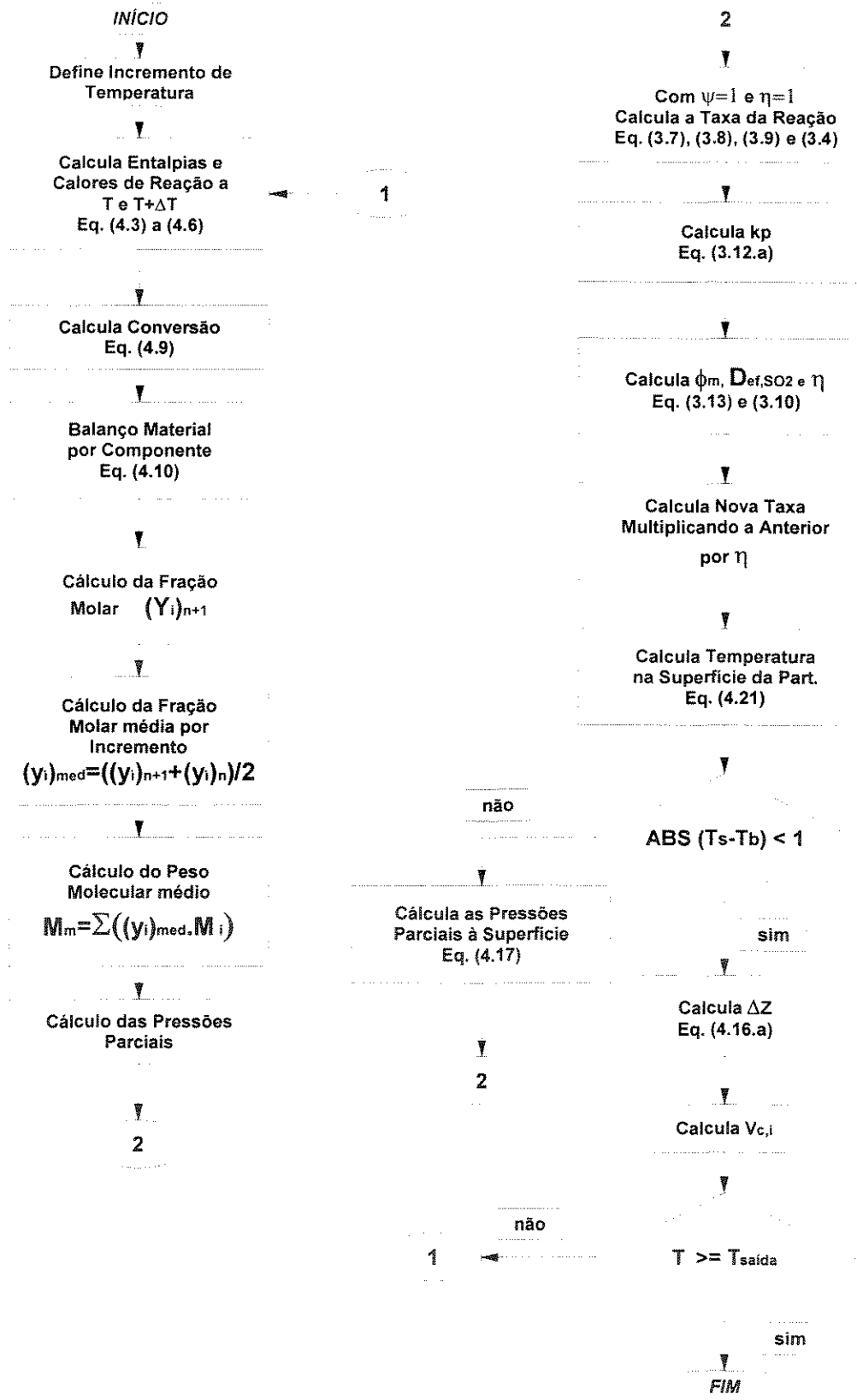
4.6.2 Diagramas de Blocos

A seguir são apresentados os diagramas de blocos simplificados, representando o fluxo de informações pertinentes. Os diagramas correspondem ao programa principal, à subrotina de cálculo do reator e ao algoritmo de busca utilizado na otimização. Subrotinas tais como as de cálculos térmicos, dimensionamento dos trocadores de calor não serão aqui apresentadas sob forma de diagrama de blocos. Entretanto, os procedimentos e cálculos por elas empregado é discutido em mais detalhes nos apêndices A e B e C.

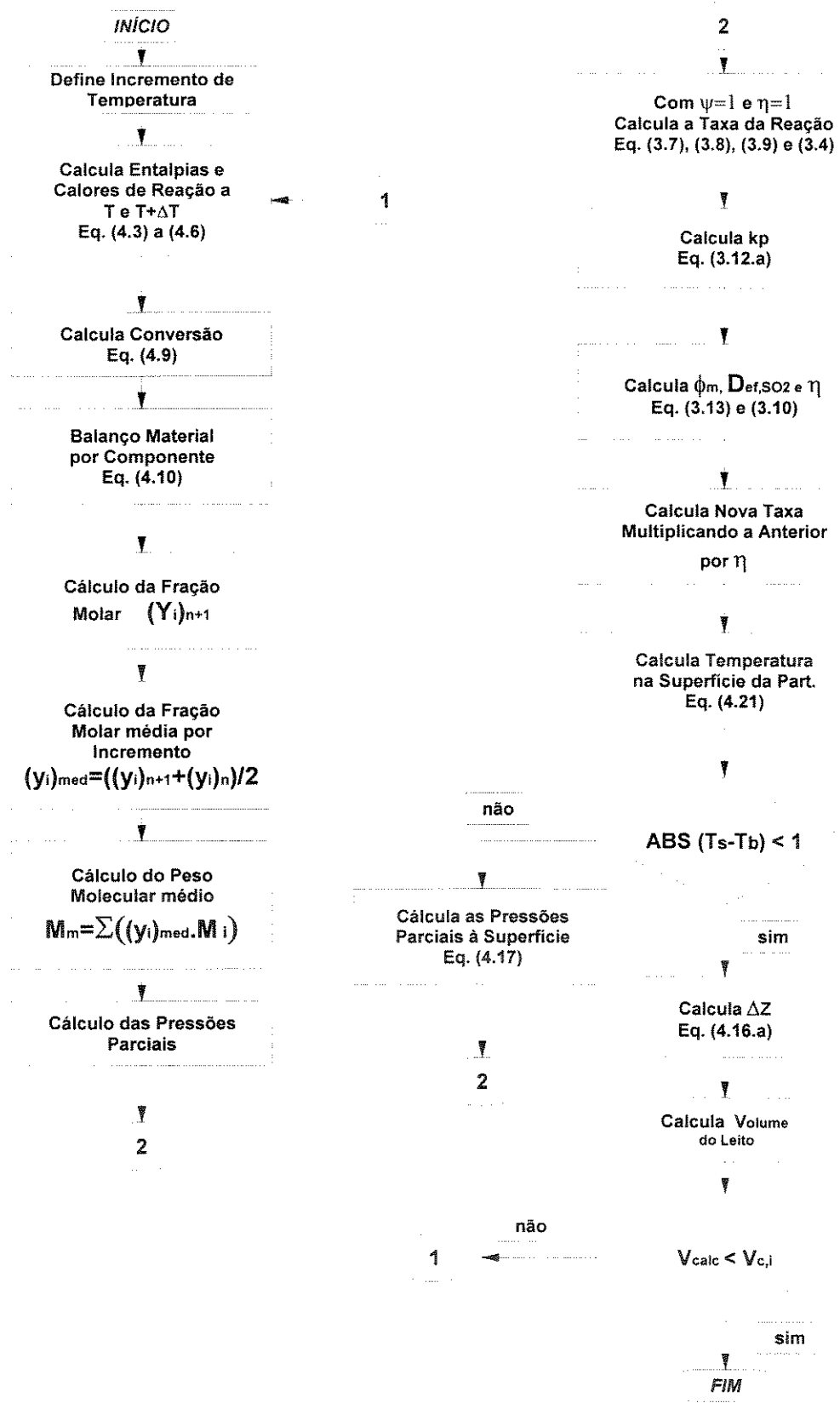
- Programa principal



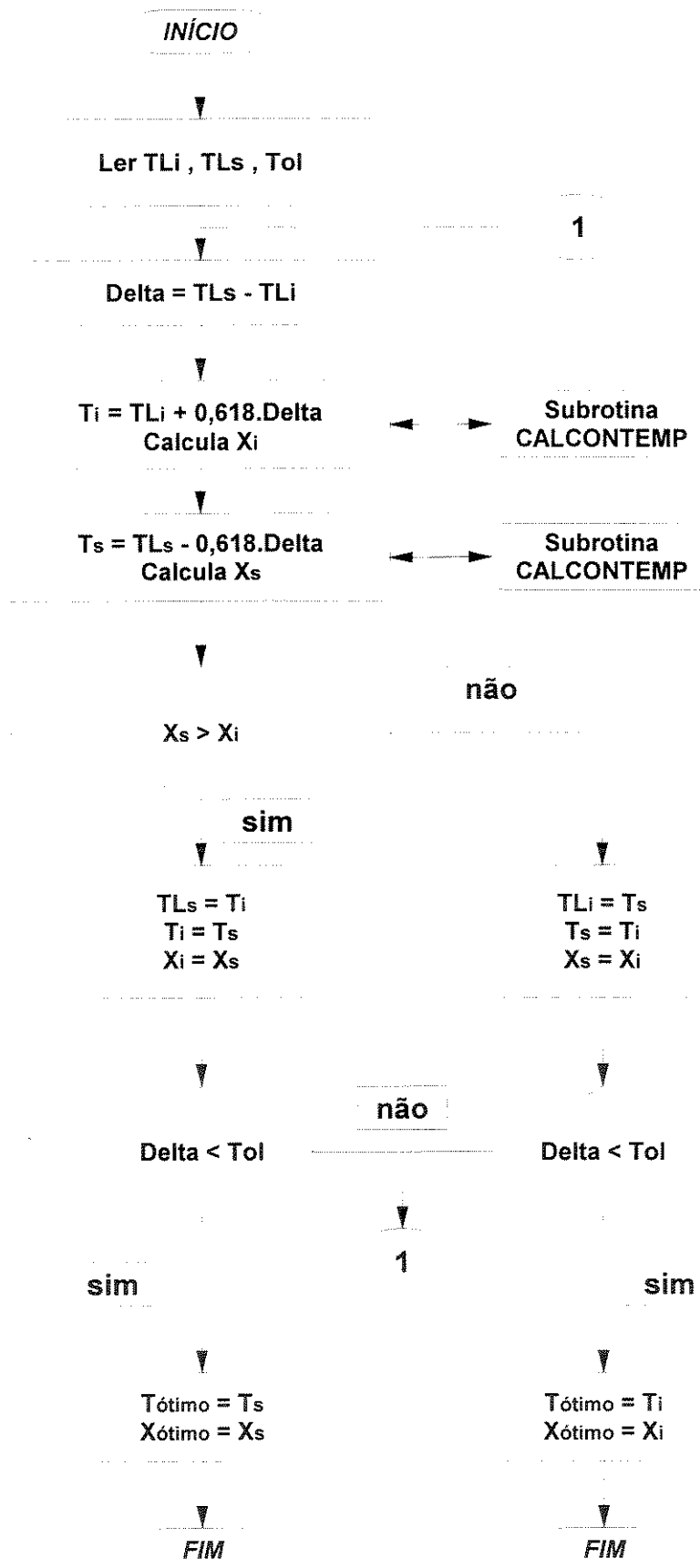
- Subrotina de cálculo do volume característico $V_{c,i}$ de catalisador (CALCONVOL)



- Subrotina de simulação do conversor a partir do volume característico $V_{c,i}$ (CALCONTEMP)



- Subrotina com o método da Seção Áurea (OTIMIZA)



Capítulo 5

Discussão dos Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos pelo programa computacional em conjunto com uma análise do desempenho alcançado frente as limitações do modelo empregado. O programa foi utilizado para 3 tipos de cálculos, compreendendo o cálculo do volume característico de catalisador de cada leito, a simulação do conversor a partir de condições operacionais disponíveis e finalmente para otimizar operacionalmente o sistema de conversão. O sistema de conversão, como já visto, abrange além do conversor, os trocadores de calor gás-gás associados.

Como descrito no capítulo 3, o método de cálculo da velocidade da reação sofre influência direta de determinados parâmetros, tais como a difusividade efetiva do SO_2 nos poros do catalisador. A equação 3.13 revela esta dependência, uma vez que o fator de efetividade é calculado a partir da difusividade. Apesar da complexidade da equação que descreve o cálculo do fator de efetividade, sabemos que o fator de efetividade da reação apresenta um comportamento diretamente proporcional à difusividade. Isto é correto uma vez que podemos afirmar que tão mais favoráveis serão as condições de reação quanto maior for o grau de difusividade do reagente.

Proceder a uma análise global dos resultados obtidos inclui preeminentemente uma abordagem ao cálculo no conversor catalítico. Indiretamente esta análise conduz à observação do comportamento da taxa de reação no sistema. Neste cálculo, diferentes equações de taxa, provenientes de diferentes mecanismos (ver item 3.2.1), podem ser utilizadas, que na presente discussão compreendem as equações 3.4 e 3.6. Foi visto também que a difusividade poderia ser determinada pelo método apresentado por LIVBJERG e VILLADSEN (1972), pelo método

apresentado por KADLEC *et al.* (1973) ou mesmo considerada constante, conforme RASE (1977). Estão envolvidos ainda nesta análise diferentes estratégias utilizadas no presente trabalho, em sua maior parte visando contornarem-se problemas com a ausência de uma maior disponibilidade de dados experimentais, cujo exemplo mais típico é a tortuosidade do catalisador.

Recomenda-se então a maneira mais exata e se possível, mais confiável de proceder aos cálculos, por observação direta dos resultados obtidos para este caso em questão.

5.1 Comportamento da Taxa de Reação

A taxa de reação, calculada pela equação 3.4, é experimentalmente válida para a faixa de temperatura entre 460°C e 520°C, haja visto que esta faixa de temperatura é a faixa na qual REGNER e SIMECEK (1968) calculam a constante da taxa de reação \hat{k}_{pm} . Em todos os leitos catalíticos os perfis de temperatura excedem esta faixa, sendo este comportamento mais crítico em tratando-se do 1º leito catalítico. Devido à falta de dados experimentais em uma faixa mais ampla de temperatura, foram utilizados valores extrapolados. Esta é uma provável fonte de erros.

O primeiro cálculo realizado e de extrema importância para o funcionamento do simulador consiste na determinação do volume característico de catalisador, que é um número diferente do volume real observado na fábrica. A partir da definição deste volume para cada leito, o programa computacional será então capaz de simular o sistema de conversão desta mesma fábrica em diferentes condições operacionais.

Foram utilizadas duas maneiras para o cálculo do fator de efetividade, que, multiplicado pela taxa de reação, incorpora na taxa os efeitos dos fenômenos de transporte intrapartícula. Em uma primeira etapa, esta difusividade é assumida como sendo constante ao longo do leito catalítico. A tabela 5.1 indica os valores de γ obtidos por RASE (1977). Logo a seguir, na tabela 5.2 é ilustrada a primeira sequência de resultados obtidos no presente trabalho, utilizando-se a equação 3.4.

Os valores para a difusividade apresentados na tabela 5-2 estão de acordo com as sugestões de RASE (1977).

Tabela 5-1 -Valores de γ [RASE (1977)]

Leito nº	γ
1	0,49
2	1,08
3	0,95
4	0,64

Tabela 5-2 - Cálculo do volume característico utilizando-se a difusividade constante

Leito nº	D_{ef,SO_2} cm ² /s	$T_{entrada}$ °C	T_{saida} °C	$V_{C,i}$ m ³	V_{Real} m ³	γ	X (%)
1	0,0286	420	604	39	55	0,71	70,46
1	0,0250	420	604	41	55	0,75	70,46
2	0,0286	430	530	95	85	1,11	87,41
2	0,0250	430	530	101	85	1,19	87,41
3	0,0286	440	459	74	90	0,82	94,60
3	0,0250	440	459	79	90	0,87	94,60
4	0,0286	440	456	50	70	0,71	99,55
4	0,0250	440	456	54	70	0,77	99,55
4	0,0110	440	456	78	70	1,11	99,55

Os resultados obtidos tanto por RASE (1977) quanto no presente trabalho demonstram a ineficácia do modelo em predizer o volume de catalisador real observado, quando assumindo-se a constância da difusividade ao longo do leito. A conversão é calculada efetuando-se o balanço térmico em cada seção reta do reator, não estando portanto sua determinação vinculada ao conhecimento da taxa de reação. Por este motivo a conversão mantém-se constante qualquer que seja o valor da difusividade empregado.

Tomemos como exemplo ilustrativo para fins de comparação o caso resumido na tabela 5-3, que corresponde ao resultado gerado quando utilizou-se a equação 3.4 conjuntamente com a difusividade fixa e igual a $0,0286 \text{ cm}^2/\text{s}$, de acordo com o sugerido por RASE (1977) como sendo o valor médio que melhor representa a difusividade nos leitos catalíticos.

Tabela 5-3 - Cálculo do vol. característico com difusividade fixa e equação 3.4

Leito nº	$D_{\text{ef},\text{SO}_2}$ cm^2/s	T_{entrada} °C	$T_{\text{saída}}$ °C	$V_{C,i}$ m^3	V_{Real} m^3	γ	X (%)
1	0,0286	420	604	39	55	0,71	70,46
2	0,0286	430	530	95	85	1,11	87,41
3	0,0286	440	459	74	90	0,82	94,60
4	0,0286	440	456	50	70	0,71	99,55
Total:				258	300	0,86	

Da mesma maneira, utilizando-se a equação 3.6 para o cálculo da taxa de reação, obtém-se os resultados apresentados na tabela 5-4.

Tabela 5-4 - Cálculo do vol. característico com difusividade fixa e equação 3.6

Leito nº	D_{ef,SO_2} cm ² /s	$T_{entrada}$ °C	$T_{saída}$ °C	$V_{C,i}$ m ³	V_{Real} m ³	γ	X (%)
1	0,0286	420	604	28	55	0,51	70,46
2	0,0286	430	530	101	85	1,19	87,41
3	0,0286	440	459	108	90	1,14	94,60
4	0,0286	440	456	55	70	0,79	99,55
Total :				292	300	0,97	

No primeiro caso (tabela 5-3) o 2º leito destoa dos demais, uma vez que o modelo prevê um volume característico maior do que o volume observado. No segundo caso, esta mesma anomalia pode ser observada para o 2º e o 3º leitos. Entretanto, deve-se notar que o total de catalisador calculado é mais próximo do valor total observado (300m³) no segundo caso. A tabela 5-5 mostra a distribuição percentual de catalisador observado no conversor. Nota-se também uma tendência a concentrar-se uma maior carga de catalisador no 2º e 3º leito. Sob o aspecto qualitativo o modelo mostra-se razoável independente da equação para o cálculo da taxa utilizada, ainda que considerando a difusividade constante.

Tabela 5-5 - Distribuição observada do catalisador ao longo dos 4 leitos

Leito nº	V_{Real} m ³	% do total de catalisador instalado individual	% do total de catalisador instalado acumulada	Conversão global de SO ₂ %
1	55	18,3	18,3	70,46
2	85	28,3	46,6	87,41
3	90	30,0	76,6	94,60
4	70	23,4	100,0	99,55
Total : 300				

Para que seja feito um levantamento mais detalhado da precisão do modelo, foram também avaliados os cálculos que incluem a dependência da difusividade com a temperatura e a conversão. A metodologia apresentada por KADLEC *et al.* (1973) foi descartada por exigir parâmetros experimentais não disponíveis para o catalisador VK38 da Haldor Topsoe A/S em literatura. Sendo assim, toda a discussão a seguir é baseada na metodologia apresentada por LIVBJERG e VILLADSEN (1972), vista no capítulo 3. É fundamental para o cálculo da difusividade o conhecimento de um método seguro de estimativa da tortuosidade. Embora a tortuosidade seja um parâmetro dificilmente mensurável, daí a falta de dados experimentais neste setor, optou-se por uma investigação maior dos efeitos que provoca no resultado final do modelo computacional.

Foram analisados 3 métodos principais para o cálculo da tortuosidade, que geram a maneira como a difusividade varia ao longo do leito. De forma conjugada, cada método foi agregado ao cálculo da taxa de reação pela equação 3.4 e pela equação 3.6, conforme indicados na tabela 5-6. As temperaturas de entrada e saída são as mesmas das tabelas 5-2 a 5-4. O caso base foi descrito com mais detalhes no capítulo 4. As equações representativas da tortuosidade, como função da temperatura e como função da temperatura e conversão são as equações 3.15.a e 3.15.b respectivamente.

Tabela 5-6 - Cálculo do volume característico variando-se a difusividade ao longo do leito

1º CASO					
Leito nº	Tortuosidade	Equação	3.4	Equação	3.6
		$V_{c,i}$	γ	$V_{c,i}$	γ
1	$\tau = \tau (T)$	45	0,82	33	0,60
2	$\tau = \tau (T)$	79	0,93	85	1,00
3	$\tau = \tau (T)$	51	0,57	81	0,90
4	$\tau = \tau (T)$	32	0,46	36	0,51
Total		207	0,69	235	0,78
2º CASO					
Leito nº	Tortuosidade	Equação	3.4	Equação	3.6
		$V_{c,i}$	γ	$V_{c,i}$	γ
1	$\tau = \tau (T)$	45	0,82	33	0,60
2	$\tau = \tau (T)$	79	0,93	85	1,00
3	$\tau = \tau (T,X)$	64	0,71	96	1,07
4	$\tau = \tau (T,X)$	42	0,60	46	0,66
Total		230	0,77	260	0,87
3º CASO					
Leito nº	Tortuosidade	Equação	3.4	Equação	3.6
		$V_{c,i}$	γ	$V_{c,i}$	γ
1	$\tau = \tau (T,X)$	52	0,95	39	0,70
2	$\tau = \tau (T,X)$	100	1,18	106	1,25
3	$\tau = \tau (T,X)$	64	0,71	96	1,07
4	$\tau = \tau (T,X)$	42	0,60	46	0,66
Total		258	0,86	287	0,96

Resultados mais satisfatórios são alcançados no 2º caso, o que está de acordo com as observações de LIVBJERG e VILLADSEN (1972). Os gráficos de tortuosidade contra conversão a determinada temperatura, apresentados pelos autores e reproduzidos no capítulo 3 do presente trabalho permitem concluir que a dependência acentuada da tortuosidade com a conversão ocorre mais expressivamente a altas conversões. Como somente a partir do 3º leito são observadas conversões mais elevadas, é razoável assumir que a tortuosidade

depende também da conversão a partir do 3º leito, da maneira como está abordado no segundo caso.

Como se trata de um modelo idealizado, espera-se que o volume de catalisador calculado seja sempre menor que o volume observado na prática. Para isto devemos analisar o reator como um todo. Em alguns leitos o volume calculado é maior que o volume existente para aquele leito, entretanto, devemos observar que em nenhum momento o volume total de catalisador na prática foi ultrapassado nos cálculos. O modelo falha, evidentemente, na distribuição do catalisador total calculado entre os leitos do reator.

Os cálculos realizados mostraram-se mais exatos em relação ao volume total calculado quando utilizada a equação 3.6 para o cálculo da taxa. Por outro lado, quando foi utilizada a equação 3.4 foi observado uma distribuição do catalisador ao longo dos leitos mais suave, apesar do cálculo do volume total ser menos preciso. Optou-se então pela equação 3.4, que apesar de ter um aspecto quantitativo menos favorável, qualitativamente apresenta respostas mais consistentes.

Sendo assim, tomemos então o 2º caso da tabela 5-6, utilizando a equação 3.4, como o caso base. O resultado final é apresentado na tabela 5-7.

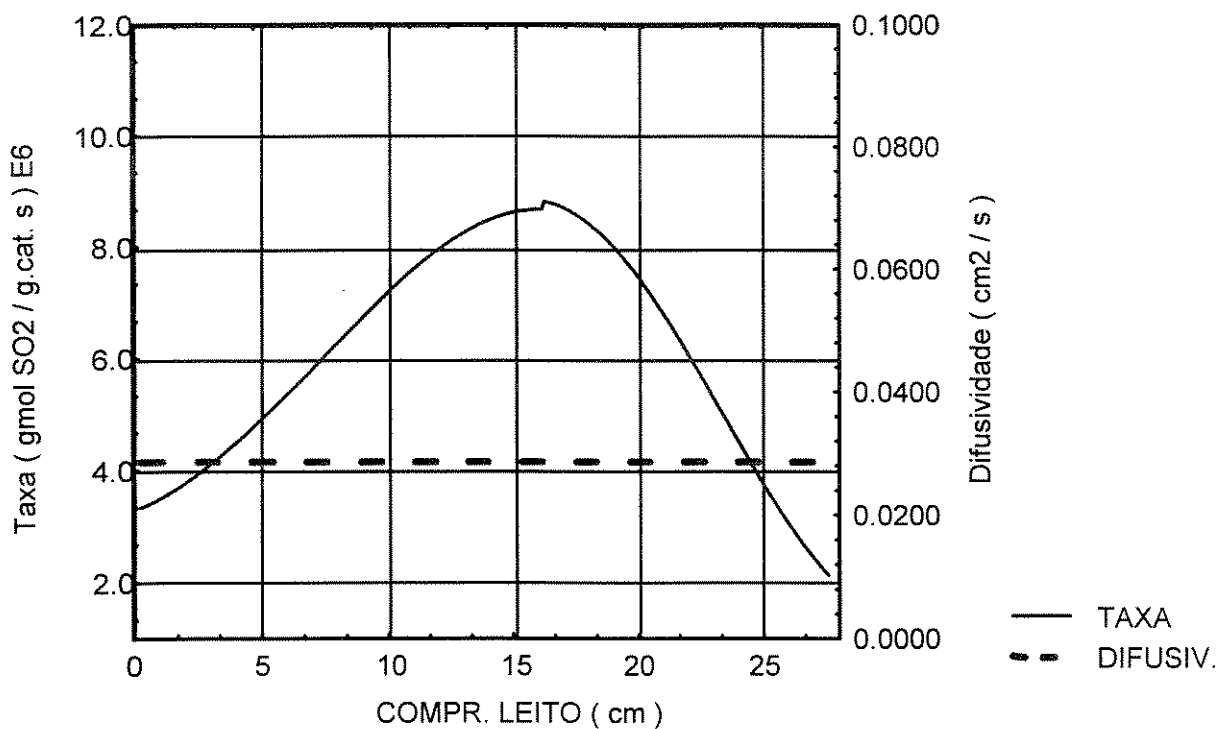
Observa-se agora que a carga de catalisador calculada pelo modelo instalada no 1º leito subiu de 15% (39 m³ de um total de 258 m³) no modelo com difusividade constante da tabela 5-3 para 19% (45 m³ de um total de 230 m³) de acordo com a tabela 5-7. Com isto, obteve-se uma aproximação maior com a situação real, na qual são instalados cerca de 18% do catalisador no 1º leito (55 m³ de um total de 300 m³). No segundo leito observou-se uma queda de 37% (modelo com difusividade constante) para 34%, enquanto que experimentalmente este percentual é de cerca de 28%. Deve-se entretanto notar que foi gerado um equilíbrio maior entre as cargas instaladas nos dois primeiros leitos.

Tabela 5-7 - Cálculo final do volume característico, com taxa de reação dada pela equação 3.4 e tortuosidade de acordo com o 2º caso da tabela 5-6.

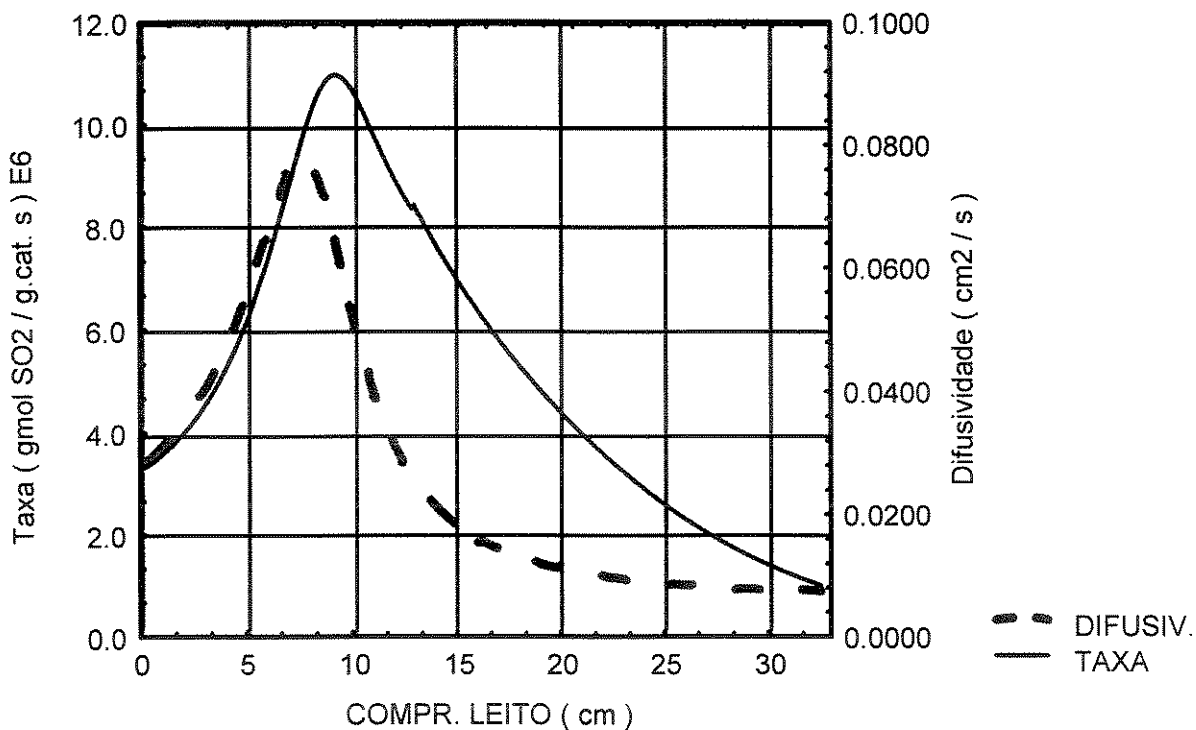
Leito nº	T _{entrada} °C	T _{saída} °C	V _{C,i} m ³	V _{Real} m ³	γ	X (%)
1	420	604	45	55	0,82	70,46
2	430	530	79	85	0,93	87,41
3	440	459	64	90	0,71	94,59
4	440	456	42	70	0,60	99,55
Total :			230	300	0,77	

Um outro fator que deve ser observado experimentalmente é a elevada participação dos leitos 3 e 4 na carga de catalisadores. Isto deve-se ao fato de a reação ser inibida pela presença de SO₃. Evidentemente, ao aproximar-se do equilíbrio a reação tende a ocorrer com um grau de dificuldade mais elevado, o que acarreta a necessidade de uma quantidade maior de catalisador. Pela tabela 5-5, percebe-se claramente que para que se converta cerca de 85% do reagente é necessário menos da metade da carga total de catalisador no conversor.

Os gráficos das figuras 5.1 a 5.4 ilustram o comportamento da taxa de reação em cada leito para os dois métodos de cálculo do volume característicos realizados. O primeiro demonstra o comportamento da taxa de reação assumindo-se a difusividade constante em cada leito. O segundo demonstra o comportamento da taxa de reação assumindo-se o cálculo da difusividade de acordo com a tortuosidade sugerida pelo caso nº 2, da tabela 5-6, e a equação 3.4 para o cálculo da taxa de reação.

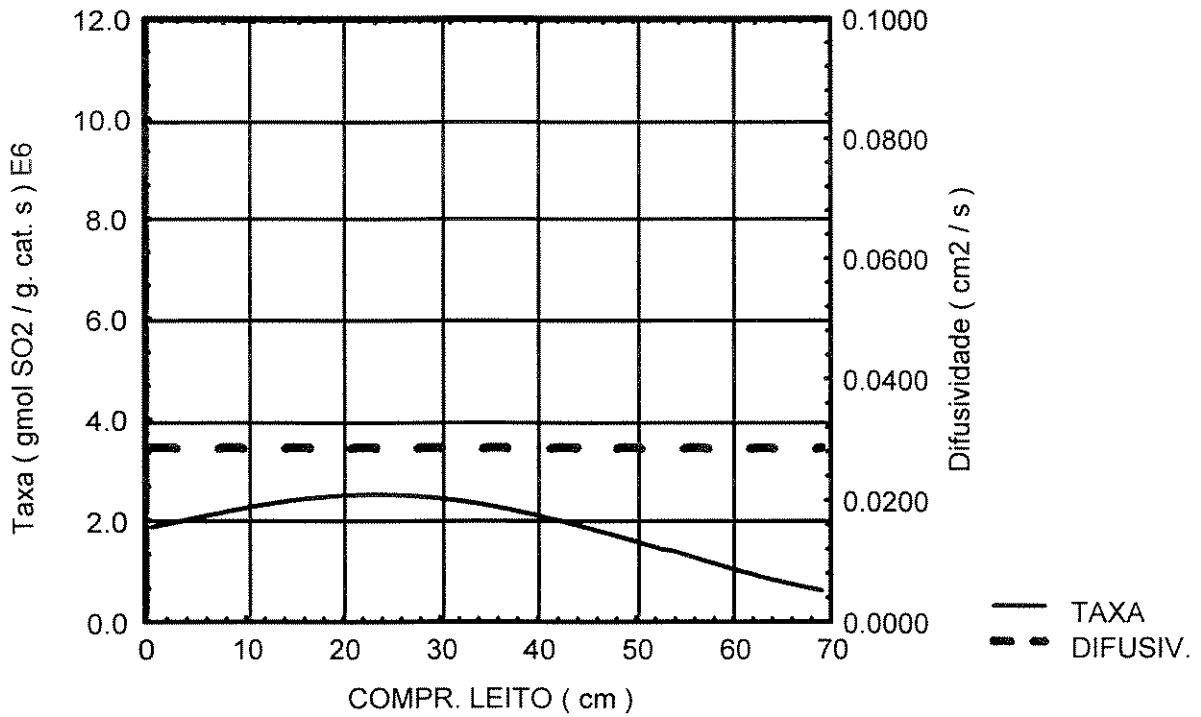


(a) - Difusividade Constante

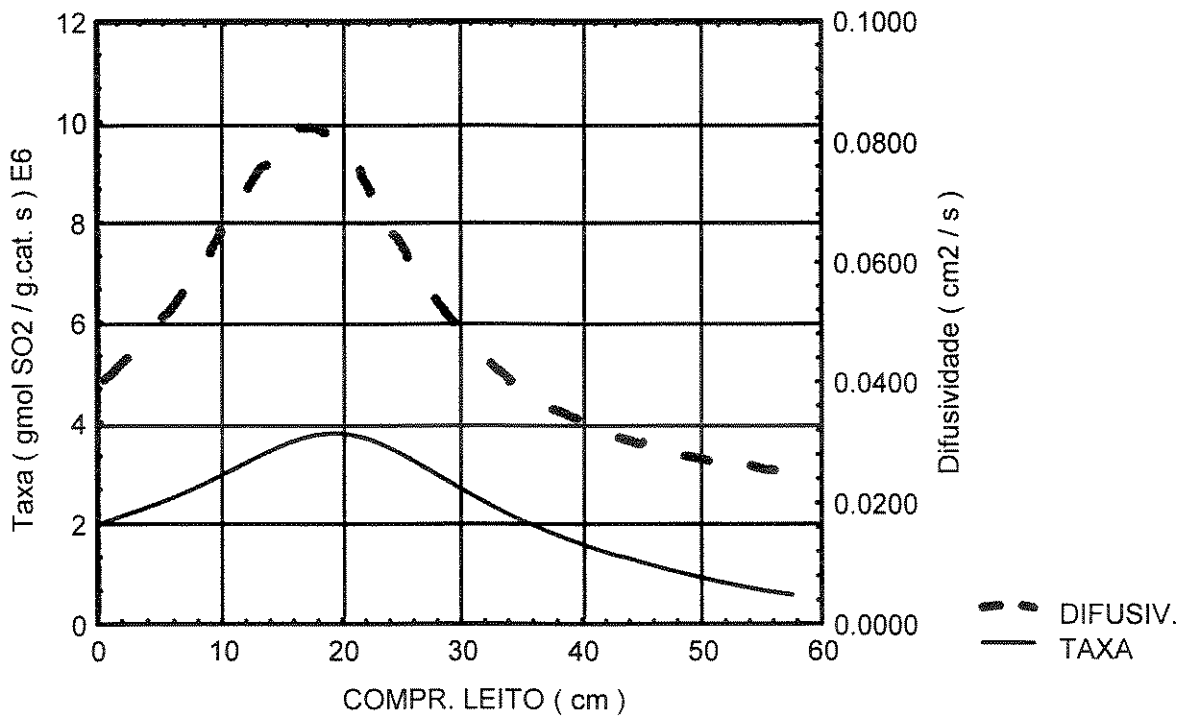


(b) - Difusividade Correlacionada

Figura 5.1 - Taxa da reação calculada para o 1º leito catalítico

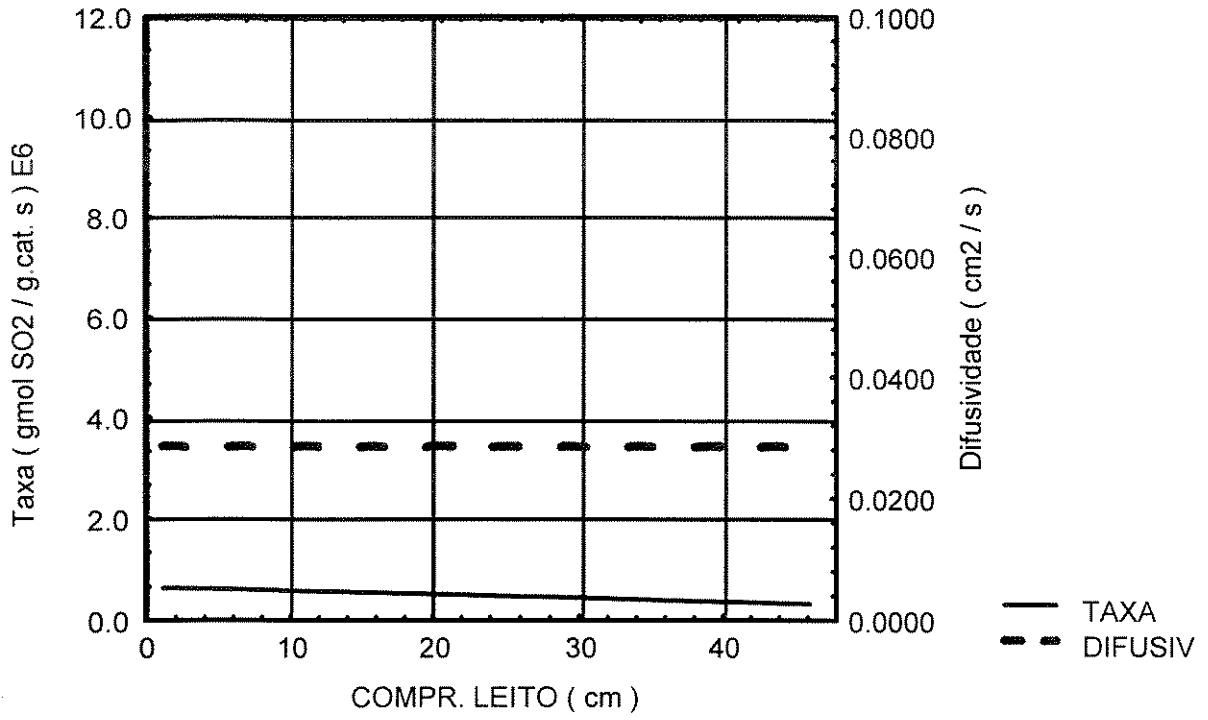


(a) - Difusividade Constante

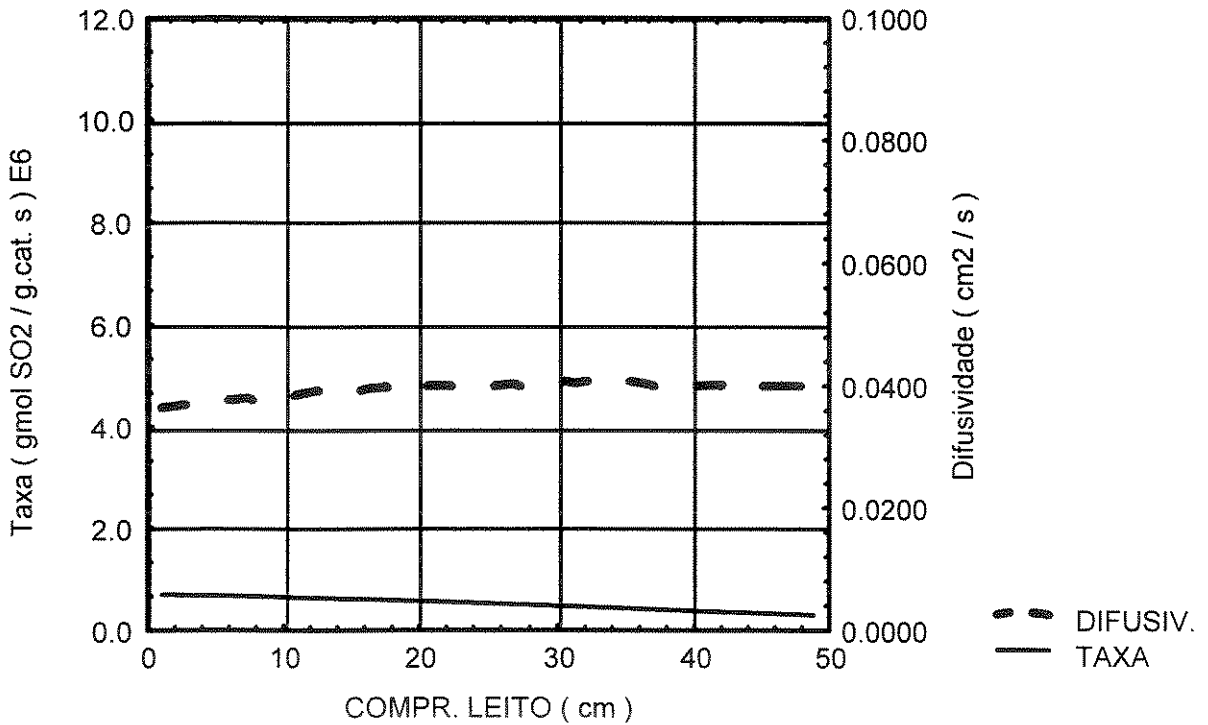


(b) - Difusividade Correlacionada

Figura 5.2 - Taxa da reação calculada para o 2º leito catalítico

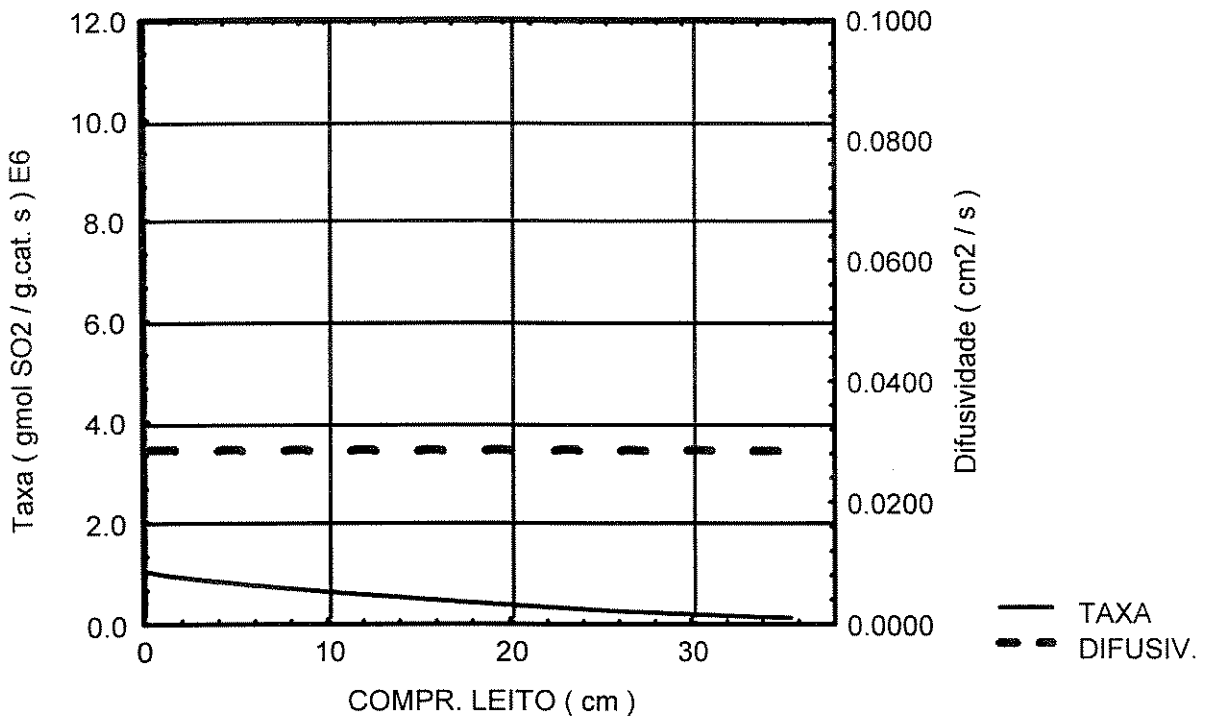


(a) - Difusividade Constante

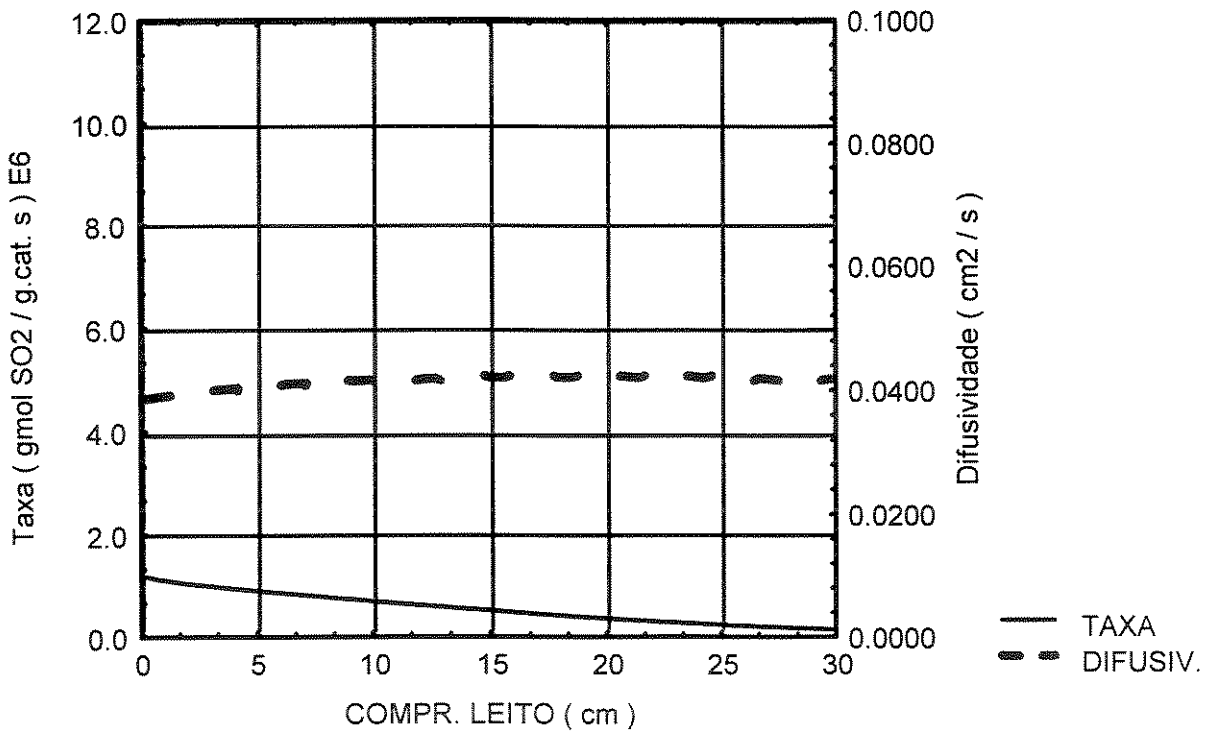


(b) - Difusividade Correlacionada

Figura 5.3 - Taxa da reação calculada para o 3º leito catalítico



(a) - Difusividade Constante



(b) - Difusividade Correlacionada

Figura 5.4 - Taxa da reação calculada para o 4º leito catalítico

Nos dois primeiros leitos é clara a influência da difusividade sobre a taxa de reação. Quando a difusividade passa a ser correlacionada passando a sofrer influência da variação de temperatura no leito, a tendência observada uma maior intensidade da reação numa região menor do leito. No 1º leito, a maior parte da reação acontece na região entre 5 e 15 cm de profundidade do leito. Este fato está de acordo com as observações de SNYDER e SUBRAMANIAM (1993). Segundo os referidos autores, a maneira como a reação é restrita a determinada região do leito está diretamente relacionada com a temperatura de alimentação do leito.

Se a difusividade do reagente for considerada constante ao longo do leito, observa-se uma distribuição mais uniforme velocidade de reação. Nos leitos subsequentes, a difusividade tem variação reduzida e isto acarreta pouca influência no cálculo da taxa.

Os gráficos das figuras 5.5 a 5.8 demonstram a evolução do cálculo de temperatura e conversão ao longo dos leitos catalíticos, sempre de acordo com o 2º caso da tabela 5-6 e com a equação 3.4 para o cálculo da taxa de reação.

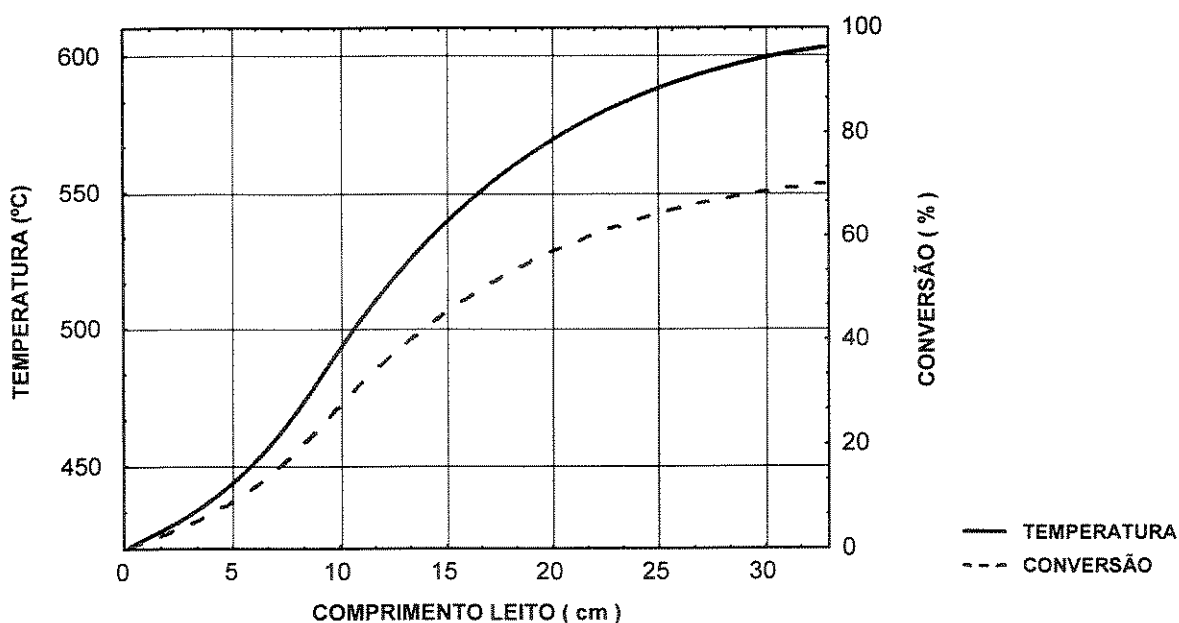


Figura 5.5 - Perfil de temperatura e conversão no 1º leito catalítico

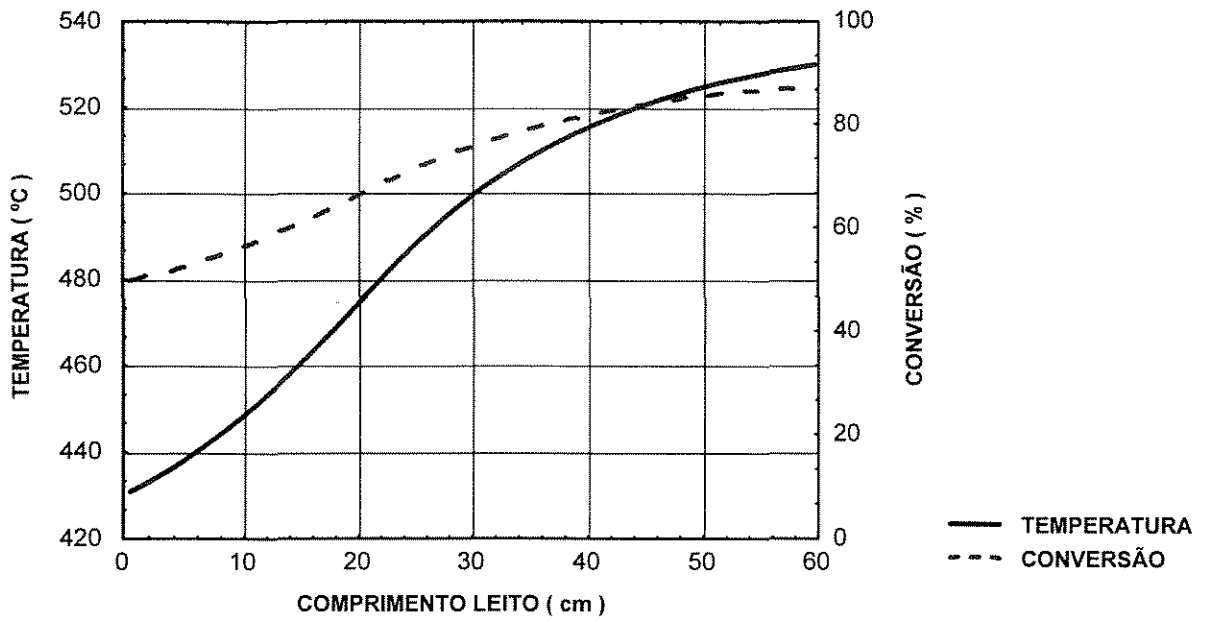


Figura 5.6 - Perfil de temperatura e conversão no 2º leito catalítico

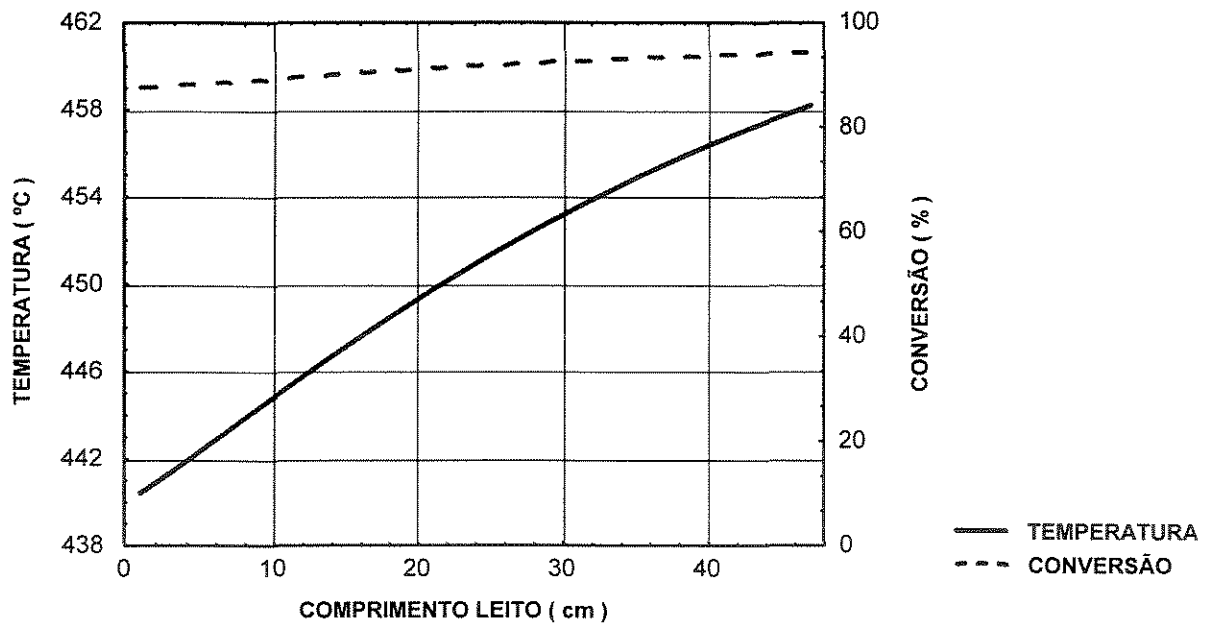


Figura 5.7 - Perfil de temperatura e conversão no 3º leito catalítico

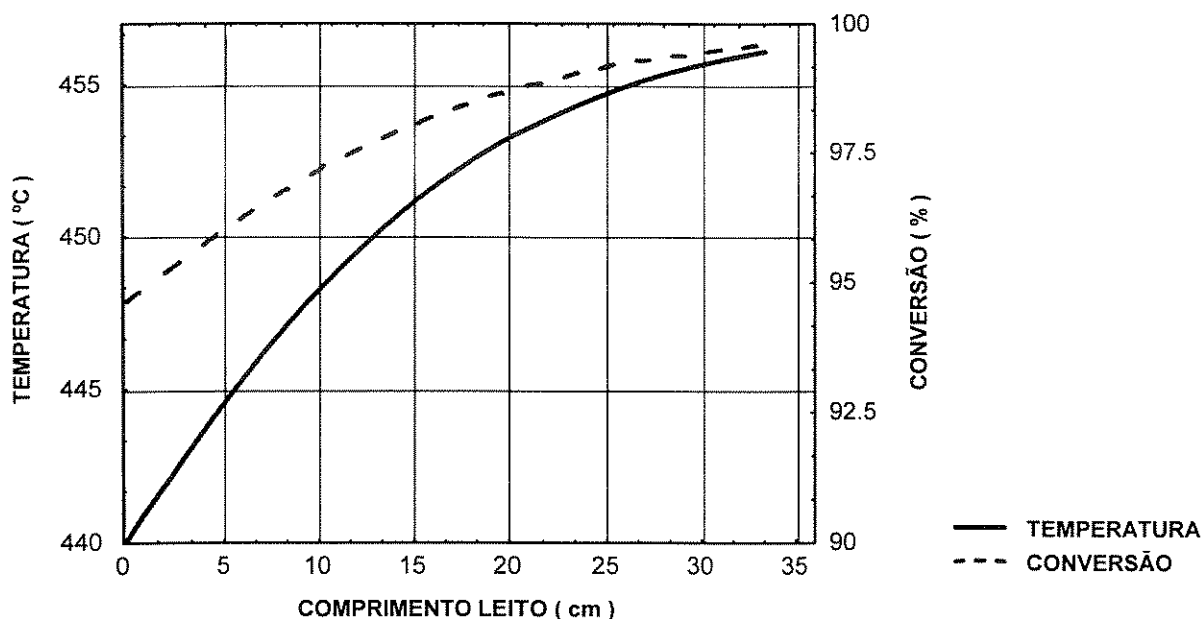


Figura 5.8 - Perfil de temperatura e conversão no 4º leito catalítico

Podemos observar através dos gráficos que os perfis de temperatura e conversão têm caráter assintótico ao final do leito catalítico. Isto deve-se principalmente à proximidade do ponto de equilíbrio, onde a reação ocorre de forma mais lenta, requerendo uma velocidade da massa de gás inferior. A velocidade do gás porém, é constante em qualquer ponto do reator, o que acarreta um quase cessamento da reação neste ponto do leito catalítico, sugerindo assim que a massa reacional seja retirada do leito, resfriada até a temperatura recomendada e deslocada para o próximo estágio do reator.

Para o modelo computacional esta interpretação tem uma conotação positiva. Quando o modelo calcula inicialmente o volume de catalisador a partir de dados de temperatura de entrada e saída, pode ocorrer, devido à imprecisão dos próprios dados, que o volume calculado resulte bastante diferente do volume observado. Para o 1º leito por exemplo, percebe-se que uma variação pequena na temperatura de saída pode causar uma diferença substancial no volume calculado, uma vez que as inclinações da curva correspondente à temperatura na figura 5.5, na região próxima ao final do leito, são pequenas. Este fato porém não gera maiores transtornos, uma vez que quando o modelo proceder com a simulação, havendo uma proximidade apenas razoável com o volume característico correto, serão calculadas

temperaturas de saída satisfatoriamente corretas. Um volume infinito fornecerá a temperatura de saída igual à temperatura de equilíbrio.

Tendo sido definido o modo de cálculo do volume característico, será analisado no próximo item o comportamento do programa computacional frente a simulação de uma situação existente na fábrica.

5.2 - Simulação de um Caso Existente

Os dados a seguir foram coletados da mesma fábrica utilizada como caso base e pretendem representar uma situação de equilíbrio. Apesar de estarem presentes as temperaturas de saída da massa gasosa de cada leito, estas serão utilizadas apenas como referência comparativa às temperaturas calculadas pelo programa computacional.

Tabela 5-8 - Caso simulado a partir do cálculo do volume característico

Produção Diária	1460 t H ₂ SO ₄ 98,5%			
Composição do gás de entrada	SO ₂	8,00 %		
	O ₂	11,80 %		
	N ₂	77,60 %		
	CO ₂	2,60 %		
Vazão do gás de entrada	174 000 Nm ³ /h			
Dispositivos de desvios	n° 1: 30% ; n° 2: 0% ; n°3: 0% ; n° 4: 30% ; n°5: 0% ; n° 6 : 0% (ver figura 2.2)			
LEITO N°	V _{c,i} m ³	T _{entrada} °C	T _{saída} °C	P _{entrada} atm
1	45	420	585	1,2758
2	79	472	518	1,1487
3	64	432	443	1,1158
4	42	423	432	1,0434

A tabela 5-9 resume os resultados desta simulação para o reator

Tabela 5-9 - Simulação do caso apresentado na tabela 5-8

Dados de Entrada			Dados de Saída			
Leito nº	T _{entrada} (°C)	V _{C,i} (m ³)	T _{saída} (°C)	T _{equilíbrio} (°C)	X (%)	X _{equilíbrio} (%)
1	420	44,75	581	598	69,65	77,47
2	472	79,22	523	524	91,70	92,22
3	432	64,44	444	447	96,76	98,27
4	423	42,28	431	432	99,81	99,96

Uma análise das temperaturas de saída calculadas pode ser útil na medição do desempenho do programa computacional. No 1º leito existe uma variação de 4°C a menos para o valor calculado em relação ao valor observado. No 2º leito esta variação é de 5°C a mais. Os 2 últimos leitos estão em concordância quase total com os dados obtidos na prática. Em ambos os casos há um desvio de apenas 1°C entre o calculado e o observado, sendo este desvio negativo no 3º leito e positivo no 4º leito. Este resultado é considerado muito bom, uma vez que existe uma dificuldade na obtenção de dados com precisão suficiente na fábrica.

O somatório das diferenças de temperaturas de saída e entrada para os 4 leitos é apresentado na tabela 5-10.

Tabela 5-10 - Comparação dos ΔT para os dados experimentais e os de simulação

Leito nº	ΔT observado (°C)	ΔT calculado (°C)
1	165	161
2	46	51
3	11	12
4	10	9
Total	232	233

Torna-se nítido um contrabalanceamento mútuo dos erros. Isto serve para reforçar ainda mais o exposto no item 5.1 sobre a eficácia em calcular o volume de catalisador total ser superior à eficácia em calcular uma distribuição entre os leitos mais próxima à realidade. Pela tabela 5-10 podemos concluir que o simulador aponta para uma conversão no 1º leito provavelmente menor que a conversão existente. Por outro lado, uma espécie de compensação é feita no 2º leito. Infelizmente estes valores são difíceis de serem verificados, uma vez que na fábrica de ácido sulfúrico existe apenas um aparelho analisador de SO_2 , que se encontra antes de o gás entrar na chaminé, não havendo assim meios de saber-se concretamente a concentração de SO_2 nas etapas intermediárias entre os leitos.

Não obstante esta imprecisão observada, podemos mesmo considerar que os resultados são bastante satisfatórios sob o ponto de vista da conversão global do sistema. A variação total de temperatura de 233°C calculada está apenas distante 1°C da variação constatada experimentalmente.

5.3 Otimização do Sistema de Conversão

Uma vez determinado precisamente o método de cálculo utilizado para a simulação do sistema de conversão da fábrica em questão (equação 3.4 para o cálculo da taxa e difusividade de acordo com o 2º caso da tabela 5-6), o próximo passo passa a ser o uso desta nova ferramenta para otimizar as condições operacionais. Como visto no capítulo 4, a metodologia consiste num algoritmo simples o qual promove uma busca por tentativa e erro das condições operacionais ótimas. Entenda-se aqui por condições operacionais ótimas as temperaturas das correntes de alimentação que fornecem as conversões mais elevadas.

O processo de otimização é feito leito a leito, uma vez que existe apenas um produto da reação, não ocasionando assim preocupações adicionais relacionadas à seletividade. Desta maneira, o ótimo em cada leito catalítico conseqüentemente produzirá um ótimo global.

Os gráficos das figuras 5.9 a 5.12 ilustram o caminho percorrido pelo algoritmo até a determinação da condição térmica da alimentação de cada leito que corresponde a uma conversão maximizada.

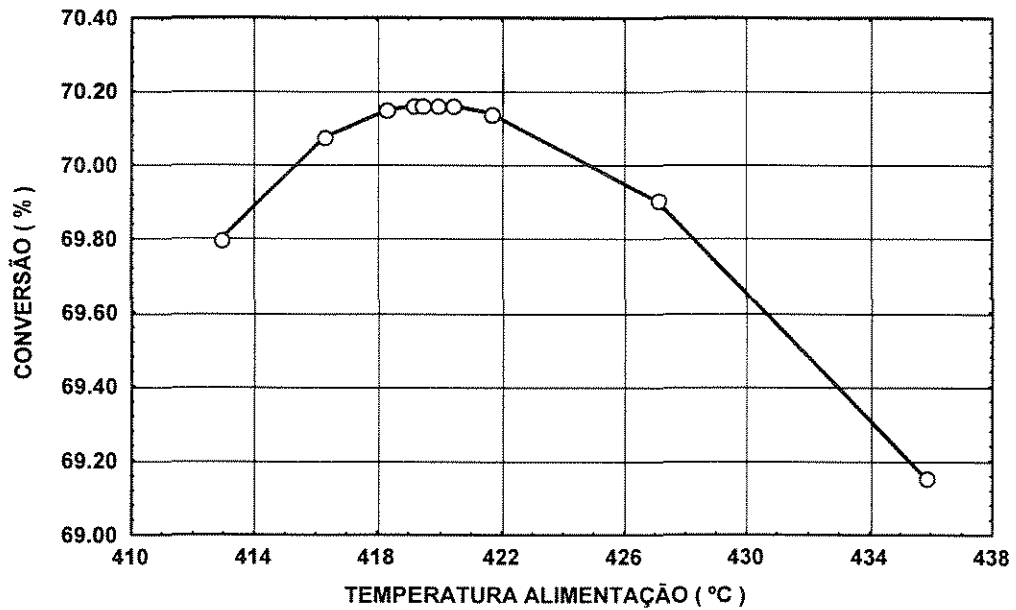


Figura 5.9 - Conversão atingida no 1º leito catalítico para diversas temperaturas de alimentação do leito

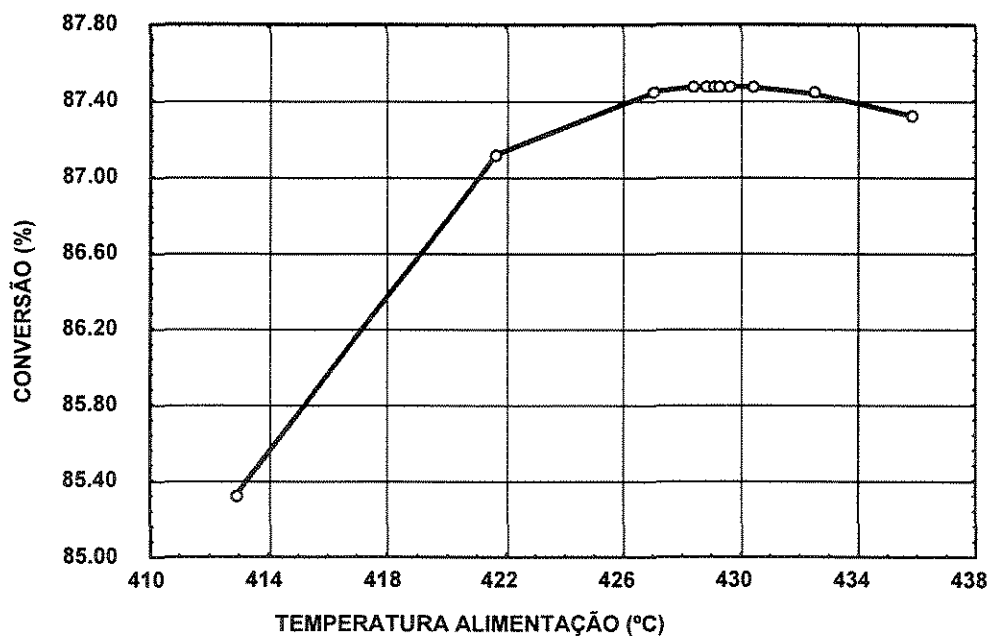


Figura 5.10 - Conversão atingida no 2º leito catalítico para diversas temperaturas de alimentação do leito

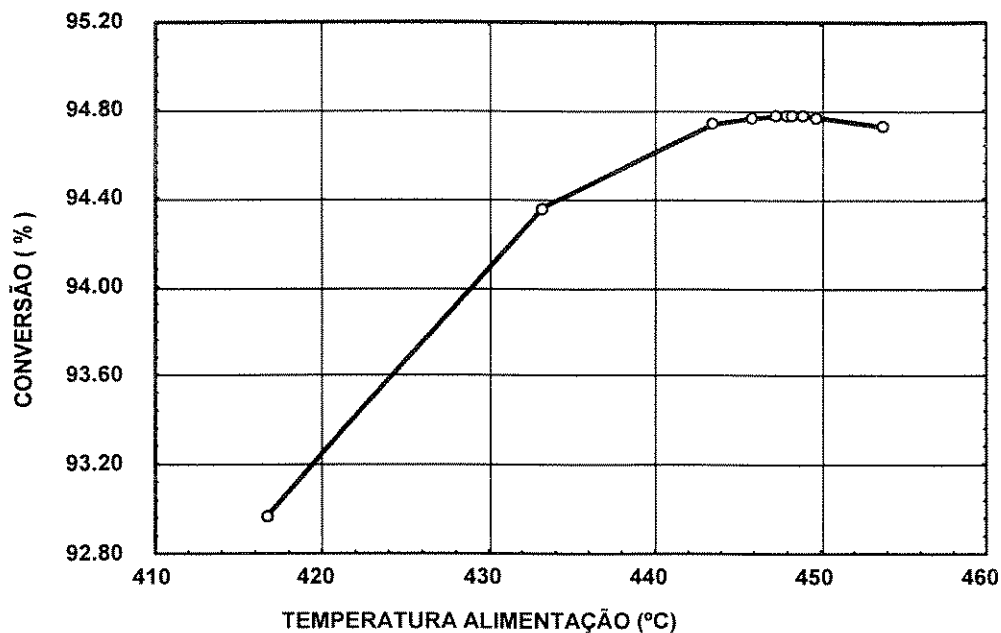


Figura 5.11 - Conversão atingida no 3º leito catalítico para diversas temperaturas de alimentação do leito

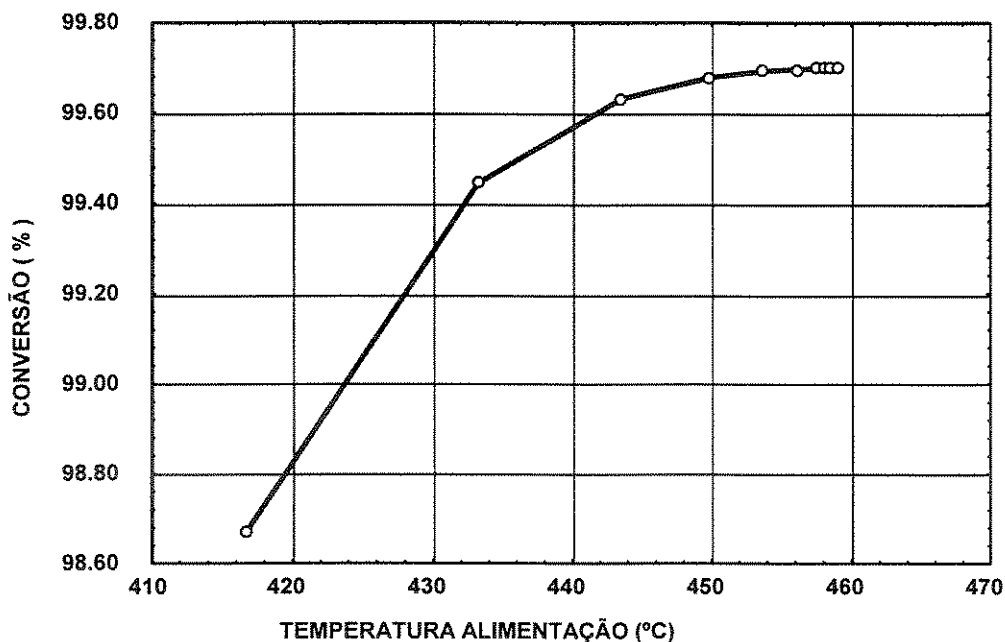


Figura 5.12 - Conversão atingida no 4º leito catalítico para diversas temperaturas de alimentação do leito

Estes resultados demonstram a importância da eficiência no ajuste das temperaturas de entrada nos leitos. Através do gráfico do 4º leito, figura 5.11, é fácil identificar as consequências negativas para o desempenho do processo ao ajustar-se a temperatura de entrada do leito a valores inferiores a 440°C. É inútil porém ajustar-se devidamente a temperatura de entrada do 4º leito sem que se cuide também das

temperaturas de entrada dos leitos anteriores, haja visto que o efeito negativo tem um caráter cumulativo.

A tabela 5-11 apresenta o cálculo referente ao procedimento de otimização do conversor catalítico considerando um desvio do primeiro leito de 30%, correspondente ao caso base em estudo, apresentado no capítulo 4.

Tabela 5-11 - Resultados da otimização do conversor catalítico

$V_{C,i}$ m^3	Caso base não otimizado			Caso base otimizado		
	$T_{entrada}$ °C	$T_{saída}$ °C	Conversão %	$T_{entrada}$ °C	$T_{saída}$ °C	Conversão %
45	420	604	70,46	419	603	70,47
79	430	530	87,41	429	529	87,47
64	440	459	94,60	448	467	94,77
42	440	456	99,55	459	474	99,70

Depois de executado o procedimento de otimização do conversor, os trocadores de calor necessitam que seus dispositivos de contorno sejam alterados de maneira a comportar as novas temperaturas, ajustando-se deste modo o balanço térmico do sistema de conversão da fábrica. A metodologia de ajuste foi descrita no capítulo 4 e o resultado é apresentado na tabela 5-12 e foi obtido após 12 iterações com a constante para abrir/fechar os desvios fixada em 2,5%. É importante frisar que a ação de abrir ou fechar um contorno em 2,5% significa permitir ou não que 2,5% da vazão total a montante deste contorno passe pelo dispositivo, conforme já foi descrito no item 4.5. Foi admitida uma tolerância de 5% em relação à área de troca térmica calculada e a área dos trocadores de calor existentes.

Tabela 5-12 - Situação dos trocadores de calor com as temperaturas do conversor otimizadas, antes e depois da execução do procedimento de ajuste dos respectivos desvios.

	Trocador 1	Trocador 2	Trocador 3	Trocador 4
Sub/super dimensionamento inicial %	55	27	8	4
Desvios iniciais %	nº 1 = 0	nº 2 = 30 nº 7 = 0	nº 3 = 0	nº 4 = 0
Sub/super dimensionamento final %	0	2	5	4
Desvios finais %	nº 1 = 45	nº 2 = 13 nº 7 = 17	nº 3 = 5	nº 4 = 0

Observe-se que a soma dos desvios nº 2 e nº 7 é constante (30%). Caso seja necessária a obtenção de dados otimizados para o conversor com uma parcela diferente do gás original contornando o 1º leito, basta que este novo valor seja informado e o programa executado novamente. É de esperar-se que quanto menor for a quantidade de gás contornando o 1º leito, mais eficiente será a reação. Basta lembrar que se 30% do gás inicial contorna o 1º leito, apenas 70% do gás utiliza-se dos 4 leitos catalíticos, enquanto o restante utiliza-se apenas de 3 leitos. Para comprovar esta observação, podemos analisar os resultados obtidos por simulação direta do caso apresentado na tabela 5-8, cujos resultados encontram-se na tabela 5-9. A conversão total do sistema, com nenhum gás contornando o 1º leito atingiu 99,81%.

Procura-se, portanto, com este resultado, oferecer ao operador um conjunto de dados que refletem a condição teórica ótima da planta. Contudo, sabe-se que as válvulas dos desvios, responsáveis em grande parte pelo ajuste térmico no sistema de conversão, não têm precisão suficiente para executar com a precisão requerida as ações que levem aos resultados esperados. Sabe-se também que outros fatores

complicadores podem estar presentes. Talvez não seja viável atingir uma temperatura tão elevada para o gás afluente ao 4º leito, por limitações operacionais práticas. Como já mencionado, uma das maneiras de elevar-se a temperatura de entrada do 4º leito é justamente aumentar a quantidade de gás contornando o 1º leito (ver item 4.5).

Apesar de tais limitações, este programa computacional cumpre um importante papel, que é o de justamente oferecer ao operador uma direção bem estabelecida, cuja função é a de orientar suas decisões e atitudes futuras quanto ao funcionamento da planta como um todo.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões

Sob o ponto de vista de custos a utilização do modelo pode não apresentar-se vantajosa para a fábrica.

Tomemos como exemplo a fábrica simulada e vamos assumir que ela obtenha um ganho de 0,4% de conversão global. Assumindo a produção diária de 1800 t/d de ácido sulfúrico 100%. Como no caso base, a concentração de SO₂ para o 1º leito seria 9,05%. Isto fornece uma vazão de SO₂ de cerca de 775 kmoles/h. Se a planta passar a converter 0,4% a mais, isto significa mais 3,1 kmoles/h de SO₂ transformado em SO₃, produzindo mais 304 kg/h de H₂SO₄, ou 7,3 t/d, ou 2410 t/a, supondo um ano produtivo de 330 dias. Tomando como base um lucro de U\$ 20,00/t de ácido produzido, vislumbra-se desta maneira um ganho de lucro de apenas U\$48000/a. Este tipo de benefício dilui-se bastante quanto computado o lucro anual da fábrica, podendo inclusive ser ofuscado pela margem de incerteza da análise contábil total.

Entretanto, uma conversão de 99,7% fornece um teor de SO₂ para a chaminé de aproximadamente 280 ppmv, contra 660 ppmv obtidos com uma conversão 0,4% inferior. Como foi visto no capítulo 2, na maioria dos países a forte pressão de órgãos governamentais e não governamentais ocasionou grandes transformações nas chamadas leis ambientais, forçando as indústrias a promoverem uma melhoria generalizada no desempenho de seus processos, sejam eles quais forem. Atualmente no Brasil, para processos de obtenção de ácido sulfúrico, a lei exige um máximo de 300 ppmv de SO₂ emitido para a atmosfera, sob pena de multa prevista. Sob este aspecto torna-se interessante o monitoramento da atividade da planta.

O modelo estudado apresentou respostas satisfatórias ao calcular a conversão global do sistema, sendo portanto interessante a sua utilização para fins de simulação e otimização do processo.

Conclui-se portanto que o programa computacional desenvolvido no presente estudo apresenta características de monitoramento razoáveis do processo. Estas características se adequam perfeitamente ao esforço no sentido de minimizar-se na quantidade de SO₂ presente no gás efluente do processo.

A melhor maneira de interligá-lo à planta certamente dependerá dos recursos disponíveis na fábrica. Entretanto, é recomendável que faça parte de um sistema supervisório de maneira que a coleta de dados seja automática. Com isto garante-se ao operador a qualquer instante uma análise das condições operacionais da planta. Não é recomendável entretanto a utilização do programa computacional como agente controlador da planta, devido às limitações ainda existentes no modelo, como a incapacidade de acompanhar a queda no grau de atividade do catalisador. Deve-se assim, utilizá-lo como apenas como um guia para o monitoramento da planta.

Para sugestões para futuros trabalhos, o principal item a ser considerado deve ser a obtenção de dados experimentais mais precisos e para faixas de operações parecidas com as industriais. Parâmetros como a tortuosidade são difíceis de serem determinados, daí sua escassez na literatura. A extrapolação e interpolação destes dados têm como consequência a diminuição do grau de confiabilidade do modelo. Portanto, maiores esforços devem ser feitos no sentido de determinarem-se tais parâmetros.

Seria também interessante um estudo em paralelo que associasse a perda de atividade do catalisador a fatores tais como impureza da matéria-prima, que é indiretamente relacionado à eficiência dos processos de pré-tratamento da mesma. Este tipo de estudo torna-se complexo porque cada planta tem a qualidade de pré-tratamento da matéria-prima relacionada a inúmeros fatores locais difíceis de serem quantificados ou até mesmo, qualificados. Este estudo evitaria que o operador fosse obrigado a recalcular o volume característico de cada leito periodicamente, de forma a tentar embutir no modelo uma perda de atividade aparente.

Para identificar as eventuais deficiências operacionais que afetam o sistema seria necessário um estudo junto à planta. De posse destes dados, seria possível uma quantificação apropriada dos problemas, que poderiam ser agregados ao modelo computacional, sempre com isto buscando uma precisão maior nas respostas.

Um estudo em separado do sistema de ácido seria bastante útil, possibilitando a simulação da planta como um todo, permitindo que seja quantificada a interação entre o sistema de ácido e o sistema de gás.

APÊNDICE A

Dimensionamento dos Trocadores de Calor (Método de Stoever)

Dimensionamento dos Trocadores de Calor

O dimensionamento dos equipamentos de troca térmica é desenvolvido segundo as normas aplicadas no projeto original da unidade de ácido sulfúrico estudada no presente trabalho. Esta metodologia segue a apresentada por STOEVER (1941) para o cálculo de trocadores gás-gás.

Os trocadores de calor são do tipo casco e tubos com chicanas radiais do tipo disco e anel feitos em aço carbono. Com o objetivo de minimizar o efeito da perda de carga, nem todo o fluxo de gás do casco percorre o caminho de contorno entre as chicanas, como indicado na figura A.1. Para tal, as chicanas são perfuradas com furos de diâmetro equivalente a aproximadamente 50% do diâmetro dos tubos, por onde uma fração do gás percorre diretamente. Normalmente é assumido que 80% do fluxo percorre o trajeto de contorno das chicanas e o restante passa através dos furos, de acordo com a figura A.1.

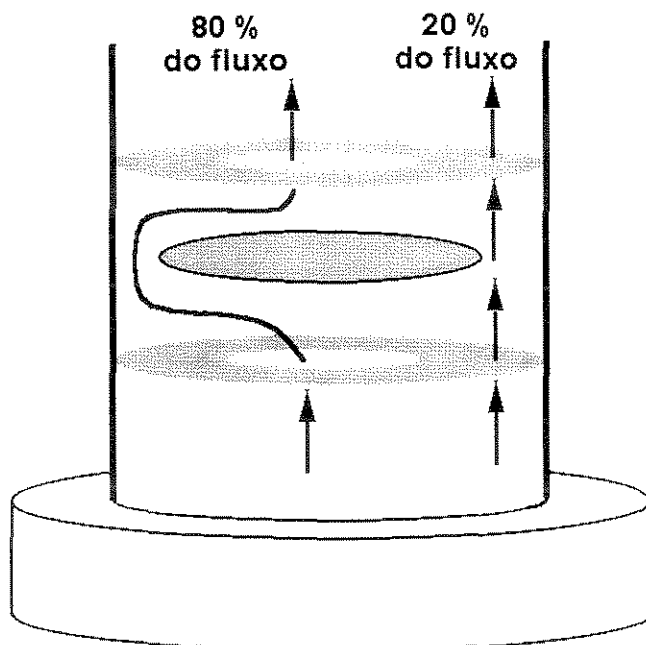


Figura A.1 - Fluxo pelo casco do trocador de calor

O dimensionamento é executado através dos seguintes cálculos:

a) Carga térmica

$$Q = m C_p \Delta T$$

b) Temperatura média global logarítmica

$$\Delta T_{ML} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}}$$

c) Velocidade mássica nos tubos

$$G = \frac{m}{N_t a_t}$$

N_t : N° de tubos

a_t : área transversal do tubo

d) Determinação do coeficiente de transferência de calor do lado interno dos tubos

$$h_{i0} = h_i \cdot f_t \cdot f_d \cdot \frac{\phi_i}{\phi_o}$$

$$h_i = \exp(\ln(G)^{0,761} + 1,36)$$

$$f_t = 0,9625 + 0,000375 \cdot T$$

$$f_d = \frac{1}{\phi_i^2}$$

T : temperatura média (°F)

ϕ_i : diâmetro interno (pol)

ϕ_o : diâmetro externo (pol)

e) Determinação do coeficiente de transferência de calor do lado externo dos tubos

$$T_w = \frac{h_{i0}(T_m)_t + h_o(T_m)_c}{h_{i0} + h_o}$$

Sendo $h_{i0} \cong h_o$ a expressão acima reduz-se a

$$T_w = \frac{(T_m)_t + (T_m)_c}{2}$$

$$T_f = \frac{T_w + (T_m)_c}{2}$$

T_f : temperatura do filme

T_w : temperatura na parede do tubo

$(T_m)_c$: temperatura média do casco

$(T_m)_t$: temperatura média nos tubos

$$f_d = \frac{1}{\phi_o^{0,44}}$$

$$f_t = 0,935663 + 0,6980389 \cdot 10^{-3} \cdot T_f - 0,2333998 \cdot 10^{-6} \cdot T_f^2 + 0,5991285 \cdot 10^{-10} \cdot T_f^3$$

A área escolhida para o cálculo de G no lado do casco é uma área lateral, entre as chicanas, e por onde escoa transversalmente 80% do fluxo de gás no casco. O diâmetro considerado para o cálculo da área é o diâmetro médio entre as chicanas e admite-se que exista uma fileira de tubos formando uma circunferência de diâmetro médio. Esta fileira representa a fileira média que é atravessada pelo fluxo de gás e que fornece o G típico médio naquela região.

A velocidade mássica, desta maneira, é dada por:

$$G = \frac{m}{3600} \cdot \frac{1}{C \cdot B \cdot \pi \cdot \frac{\phi_m}{Pitch}}$$

$$h_o = (G^{1,0969} \cdot 71,9946)^{1/2}$$

$$h_{o0} = f_t \cdot f_d \cdot h_o$$

f) Cálculo do coeficiente global de troca térmica

$$U_L = \frac{h_{i0} \cdot h_{o0}}{h_{i0} + h_{o0}}$$

$$U_s = U_L \cdot f_s$$

f_s , fator de sujeira é assumido aqui como sendo 0,90

g) Cálculo da área de troca térmica

$$A = \frac{Q}{U_s \cdot \Delta T_{ML}}$$

A figura A.2 ilustra o desenho de projeto típico deste tipo de trocador de calor.

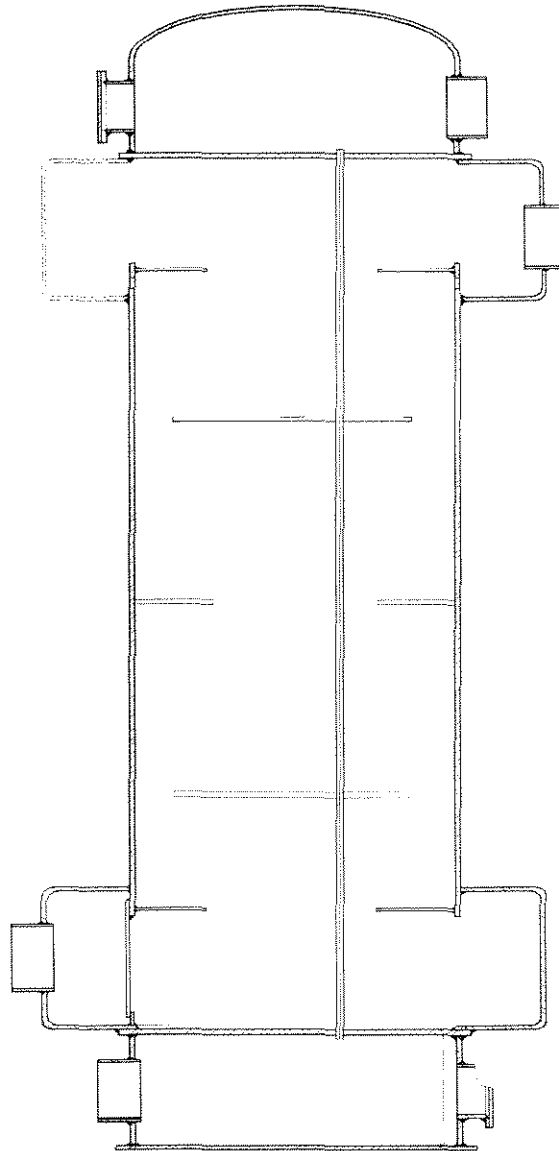


Figura A.2 Desenho de projeto de um trocador de calor casco e tubos vertical gás-gás para uma fábrica de ácido sulfúrico. O gás do casco entra e sai pelas próprias juntas de expansão do equipamento. O desenho apresenta também a posição de um tubo dentro do trocador. As chicanas são do tipo disco e anel (Reproduzido com permissão da MB Consultores Ltda.)

APÊNDICE B

Propriedades Físicas

B.1 - Capacidades Caloríficas¹

$$C_p = A + B.T + C.T^2 + D.T^3$$

T : Kelvin

C_p : J / (mol K)

Componente	A	B	C	D
SO ₂	23,85	6,699 x 10 ⁻²	-4,961 x 10 ⁻⁵	1,328 x 10 ⁻⁸
SO ₃	19,21	1,374 x 10 ⁻¹	-1,176 x 10 ⁻⁴	3,7 x 10 ⁻⁸
N ₂	31,15	-1,357 x 10 ⁻²	2,68 x 10 ⁻⁵	-1,168 x 10 ⁻⁸
O ₂	28,11	-3,68 x 10 ⁻⁶	1,746 x 10 ⁻⁵	-1,065 x 10 ⁻⁸
CO ₂	19,80	7,344 x 10 ⁻²	-5,602 x 10 ⁻⁵	1,715 x 10 ⁻⁸

B.2 - Viscosidade²

$$\mu_j = \exp(A + BT)$$

$$\mu_m = \frac{\sum_{j=1}^n [y_j \mu_j (M_j)^{0,5}]}{\sum_{j=1}^n [y_j (M_j)^{0,5}]}$$

Componente	A	B
SO ₂	-5,012	0,0020196
SO ₃	-4,855	0,0020196
N ₂	-4,172	0,001213
O ₂	-4,65	0,002032
CO ₂	-4,0571	8,57 x 10 ⁻⁴

¹ Cf. REID *et al.*, 1987

² Cf. RASE, 1977, Vol.2, p.94

APÊNDICE C

Conversão de Equilíbrio

Conversão de Equilíbrio

A conversão de equilíbrio é calculada segundo a equação 3.9 apresentada a seguir:

$$\log_{10} K_p = \frac{5,14488992 \times 10^3}{T} - 4,8882412$$

onde K_p obedece a seguinte relação¹ com a conversão X :

$$K_p = \frac{X}{1-X} \left[\frac{100 - \text{CSO}_2 \cdot \frac{X}{2}}{\text{CO}_2 - \text{CSO}_2 \cdot \frac{X}{2}} \right]$$

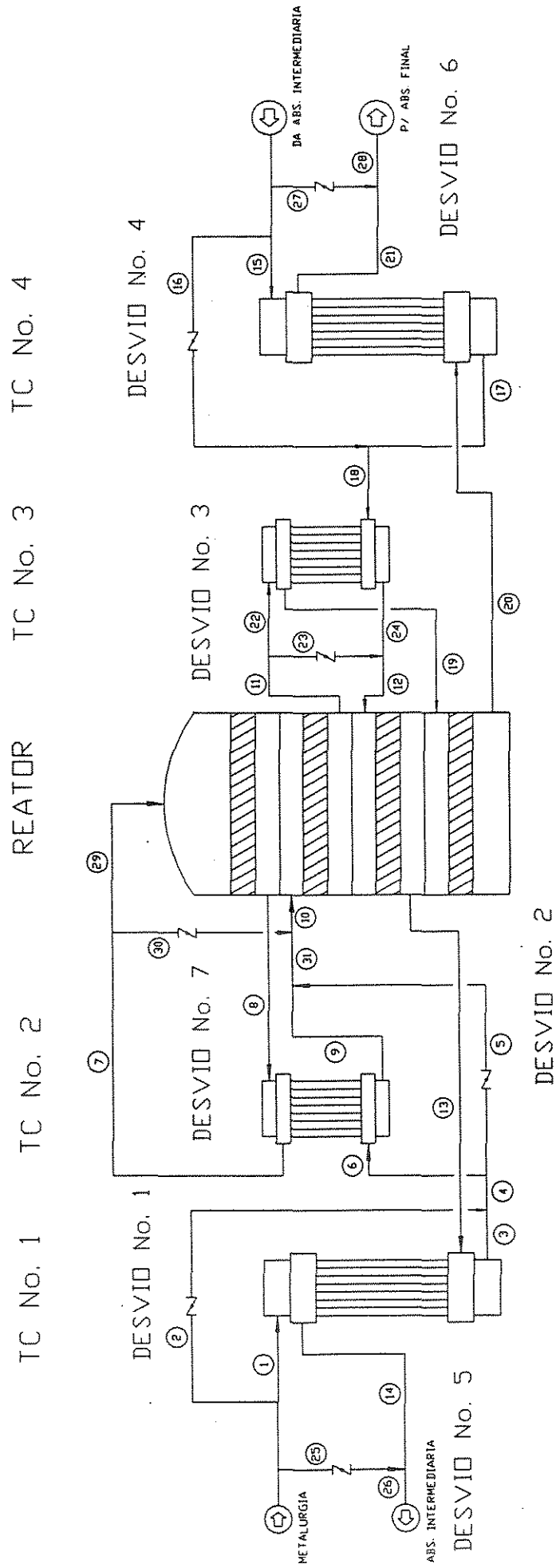
Onde CO_2 e CSO_2 são as composições percentuais de oxigênio e de dióxido de enxofre no gás de alimentação original do reator ou no gás de retorno da torre de absorção intermediária.

Com estas duas equações, utilizando um método qualquer de predição de raízes (como Newton-Raphson), obtém-se a conversão de equilíbrio para dada temperatura.

¹ PEISER RESEARCH LABORATORY, 1965, p. 2

ANEXO I

Fluxograma do Processo



Referências Bibliográficas

- BEER, M.A. Processo de absorção dupla para produção de ácido sulfúrico. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, 2 (2) : 35-38, 1978.
- CUCCHETTO, M., TRAINA, F., CAPPELLI, A., COLINA, A. & DENTE, M. Kinetics of SO₂ oxidation. **Chemical Engineering Progress**, 123-127, 1969.
- DAVIDSON, B. & THODOS, G. Kinetics of the catalytic oxidation of sulphur dioxide. **A.I.Ch.E. Journal**, 10 (4) : 568-573, 1964.
- DOERING, F.J. & GADDY, J.L. Optimization of the sulfuric acid process with a flowsheet simulator. **Computer and Chemical Engineering**, 4 : 113-122, 1980.
- FARISS, R.H. Computer optimization of sulfuric acid converter design. "**Proc. Symp. on Catalysis in Practice**", Instn. Chem. Engrs., London, 1963
- FOGLER, H.S. Elements of chemical reaction engineering. 2^a ed., Prentice Hall International Editions, 1992.
- HERCE, J.L., GROS, J.B. & BUGAREL, R. Influence of pressure drop on the kinetics of SO₂ oxidation over vanadium catalyst. **Chemical Engineering Science**, 32 : 729-732, 1977.
- JORGENSEN, O.B. & JENSEN-HOLM, H. Development and industrial utilisation of vanadium pentoxide catalyst manufactured by Haldor Topsoe A/S. "**Fertilizer Focus**", November, 1986.
- KADLEC, B., HUDGINS, R.R. & SILVESTON, P.L. Effective diffusivity and optimum apparent density of vanadia catalysts for sulphur dioxide oxidation. **Chemical Engineering Science**, 28 : 935-945, 1973.
- KUBOTA, H., NAMKOONG, S., AKEHATA, T. & SHINDO, M. Optimum process conditions for a completely mixed multistage reactor. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, April, 1961.

- LIVBJERG, H., JENSEN, K.F. & VILLADSEN, J. Sulphur dioxide oxidation on supported molten $V_2O_5 - K_2S_2O_7$ catalyst. **Journal of Catalysis**, 45 : 216-230, 1976.
- LIVBJERG, H. & VILLADSEN, J. Kinetics and effectiveness factor for SO_2 oxidation on an industrial vanadium catalyst. **Chemical Engineering Science**, 27 : 21-38, 1972.
- MARS, P. & MAESSEN, J.G.H. The mechanism and the kinetics of sulphur dioxide oxidation on catalysts containing vanadium and alkali oxides. **Journal of Catalysis**, 10 : 1-12, 1968.
- MATION, A.F.M. & BEER, M.A. Ácido sulfúrico a partir de gás sulfídrico e lamas ácidas. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, 5 (3/4) : 32-38, 1981.
- PEISER RESEARCH LABORATORY . Acid plant converter calculation manual. 1965.
- RASE, H.F. Chemical reactor design for process plants. 1ª ed., Ed. John Wiley & Sons, NY, 1977. Vol. I e II.
- REGNER, A. & SIMECEK, A. Correlation data with equations derived for the reduction-oxidation mechanism. **Collection Czechoslov. Chem. Commun.**, 33 2540-2547, 1968.
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. & SHERWOOD, T.K. The properties of gases and liquids. 4ª ed., Ed. McGraw Hill, USA, 1984.
- SCHOUBYE, P. Pressure drop and power savings in sulfuric acid converters. "**Third International Conference on Fertilizers**"; London, November 1979.
- SIMECEK, A. The addition effect of sodium oxide and manganese dioxide on activity of a vanadium catalyst for sulphur dioxide oxidation. **Journal of Catalysis**, 18 : 83-89, 1970.
- SIMECEK, A., KADLEC, B. & MICHÁLEK, J. The reduction-oxidation mechanism of sulphur dioxide oxidation on vanadium catalysts. **Journal of Catalysis**, 14 : 287-292, 1969.

SNYDER, J.D. & SUBRAMANIAM, B. Numerical simulation of a periodic flow reversal reactor for sulphur dioxide oxidation. **Chemical Engineering Science**, 48 (24) : 4051-4064, 1993.

STOEVER, H.J. Applied heat transmission. 1ª ed., Ed. McGraw Hill, NY, 1941.

VILLADSEN, J. & LIVBJERG, H. Supported liquid phase catalysts. **Catalysis Reviews**, 17 (2), NY, 1978.