

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Área de Concentração

Departamento de Processos Químicos

Este exemplar corresponde à redação final da tese de mestrado defendida pelo Eng^o.
Amilcar Odinir Stingen, aprovada pela Comissão Julgadora em 22 de junho de 1992.


Prof. Dr. Rubens Maciel Filho ✱
Orientador

Junho - 1992
Campinas - SP - Brasil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

AUTOR : AMILCAR ODINIR STINGHEN


Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química,
UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau de Mestre
em Engenharia Química.

Aprovada por:


Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Orientador


Prof(a) Dr(a). Maria Regina Wolf Maciel


Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho

Junho - 1992

ANÁLISE DE FLEXIBILIDADE E OPERAÇÃO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Amilcar Odinir Stinghen
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Faculdade de Engenharia Química
Departamento de Processos Químicos
Campinas - SP - Brasil

22 de junho de 1992

Conteúdo

1	Introdução	1
1.1	Contexto do Problema e Objetivos	1
1.2	Organização da Tese	4
2	Revisão Bibliográfica	6
2.1	Introdução à simulação de processos químicos	6
2.2	Estrutura dos Simuladores	8
2.3	Arquitetura dos simuladores	8
2.3.1	Programa executivo	8
2.3.2	Cálculo Sequencial Modular	8
2.3.3	Equações Orientadas	9
2.3.4	Simultâneo Modular	10
2.4	Interfaces normalmente utilizadas	10
2.4.1	Banco de dados de propriedades	10
2.4.2	Conjunto de subrotinas para a predição de propriedades termodinâmicas, físicas e de transporte	10
2.4.3	Conjunto de operações unitárias	11
2.5	Considerações gerais do processo de fabricação de ácido sulfúrico	11
2.6	Sistemática na análise de problemas a nível local e global.	13
3	Reatores Químicos	15
3.1	Introdução	15
3.2	Balanco de Energia	16
3.3	Operações Modulares	17
3.3.1	Reator Estequiométrico	17
3.3.2	Reator de Equilíbrio	18
3.3.3	Reator de Gibbs	19

3.3.4	Reator de Mistura (CSTR)	20
3.3.5	Reator de fluxo empistonado (PFR)	20
3.4	Comentários sobre os reatores utilizados na elaboração do "flowsheet" da planta de ácido sulfúrico	20
4	Planta de Ácido Sulfúrico	22
4.1	Descrição	22
4.1.1	Conversão de enxofre a dióxido de enxofre	23
4.1.2	Trióxido de Enxofre	24
4.1.3	Absorção do Trióxido de Enxofre	27
4.2	"Flowsheet" do Processo de Fabricação de H ₂ SO ₄	27
4.2.1	Introdução	27
4.2.2	Sistemática usada na elaboração do "flowsheet"	28
4.2.3	Predição das Propriedades	28
4.2.4	Componentes	30
4.2.5	Operações unitárias	30
4.2.6	Caso estudo	31
4.3	Análise de sensibilidade paramétrica	35
4.3.1	Introdução	35
4.3.2	Aspectos gerais no estudo de sensibilidade paramétrica	37
4.3.3	Restrição 1: Relação S/O ₂	38
4.3.4	Restrição 2: Temperaturas no Conversor de SO ₂	38
4.3.5	Restrição 3: Operação dos Trocadores de Calor	38
4.3.6	Resultados	40
4.4	Problemas de Transporte	52
4.4.1	Introdução	52
4.4.2	Metodologia	52
4.4.3	Resultados	54
4.5	Problemas de Controle	60
4.5.1	Plantas Químicas Integradas	60
4.5.2	Sistemática Adotada	64
4.5.3	Aplicação	66
4.5.4	Conclusões	73
5	Otimização energética	75
5.1	Introdução	75
5.2	Metodologia de análise	76
5.2.1	Caso Estudo	81
5.3	Consumo energético e "design" da planta de H ₂ SO ₄	89

5.4	Conclusões	99
6	Otimização do Conversor de SO₂ a SO₃	102
6.1	Introdução	102
6.2	Problema Geral	103
6.3	Modelagem Matemática	108
6.3.1	Equação da taxa de reação	110
6.4	Simulação e Otimização	110
6.4.1	Introdução	110
6.4.2	Método de Complex	111
6.4.3	Algoritmo de Otimização	112
6.5	Resultados	116
6.6	Conclusões	130
7	Conclusões e Sugestões	132
7.1	Conclusões	132
7.2	Sugestões	136
7.2.1	Quanto ao "Flowsheet" do processo de fabricação de ácido sulfúrico	137
7.2.2	Estudo de otimização energética	137
7.2.3	Otimização do reator de conversão de dióxido de enxofre à trióxido de enxofre	137
7.2.4	Controle "on-line" de plantas químicas	138
	Bibliografia	

Lista de Figuras

4.1	Curvas de Equilíbrio e diagrama de operação	26
4.2	Representação da unidade de fusão de enxofre sólido	31
4.3	Representação da unidade de combustão de enxofre sólido	32
4.4	Representação da unidade de oxidação de SO ₂ - Leito 1	32
4.5	Representação da unidade de oxidação de SO ₂ -Leito 2	33
4.6	Representação da unidade de absorção intermediária	34
4.7	Representação da unidade de conversão de SO ₂ - Leito 3 e 4	35
4.8	Unidade de conversão de SO ₂ - Leito 4 e coluna de absorção final	36
4.9	Reator de combustão de enxofre	41
4.10	Comportamento do UA mediante perturbações na vazão de enxofre de alimentação	43
4.11	Reator de conversão de SO ₂ a SO ₃ - Leito 1	44
4.12	Reator de conversão de SO ₂ a SO ₃ - Leito 2	45
4.13	Reator de conversão de SO ₂ a SO ₃ - Leito 3	46
4.14	Reator de conversão de SO ₂ a SO ₃ - Leito 4	47
4.15	Comportamento energético do conversor de SO ₂ a SO ₃ -Leito 1	48
4.16	Comportamento energético do conversão de SO ₂ a SO ₃ - Leito 2	49
4.17	Comportamento energético Reator de conversão de SO ₂ a SO ₃ - Leito 3	50
4.18	Perfil da geração energética mediante perturbações na alimentação de enxofre sólido	51
4.19	Cálculo da Queda de Pressão da corrente M(Sliq/Ar1) através do " Pipe- Size	55
4.20	Perfil das correntes do processo e suas respectivas temperaturas para vários UA e temperaturas ambientes	57
4.21	Perfil de Temperatura com vários UA e T _{amb} - Correntes de 19 a 26 . . .	58
4.22	Perfil de Temperatura com vários UA e T _{amb} - Correntes de 25 a 30 . . .	59
4.23	Perfil de Temperatura com vários UA e T _{amb} - Correntes de 35 a 43 . . .	61
4.24	Perfil de Temperatura com vários UA e T _{amb} - Correntes de 44 a 55 . . .	62
4.25	Perda de global de energia como função da temperatura ambiente	63

4.26	Diagrama do processo de fabricação de ácido sulfúrico com a localização dos controladores de temperatura e fluxos	69
4.27	Resposta do controlador do processo com a mudança da taxa de fluxo de S_{α}	71
4.28	Mudanças na temperatura na saída do trocador de calor com a taxa de fluxo de S_{α}	72
5.1	Integração de Calor tradicional através da superposição das correntes "hot" e "cold" no diagrama Entalpia versus Temperatura.	77
5.2	Curvas "Composite"	78
5.3	Análise tradicional entalpia e entropia do sistema	79
5.4	Análise da segunda lei com relação a primeira através de função de transferência	82
5.5	Escala de temperatura das correntes quentes e frias do processo.	83
5.6	Intervalos de temperatura das correntes quentes e frias do processo.	84
5.7	Malha de transferência de calor	85
5.8	Transferência de calor em cada intervalo de temperatura	85
5.9	Troca de Calor no sistema	86
5.10	Diagrama de entalpia versus temperatura - "Process Composite Curve"	87
5.11	Diagrama de entalpia versus temperatura modificado - "Composite curve"	88
5.12	Diagrama de entalpia versus temperatura - "Grand Composite curve"	89
5.13	Planta de ácido sulfúrico original	91
5.14	Composite Curve original	92
5.15	Grand Composite original	93
5.16	Planta de ácido sulfúrico modificada através da análise do "Pinch Technology"	95
5.17	Process composite curve -intermediário	97
5.18	Grand Composite Curve - intermediário	98
5.19	"Process Composite Curve" - Final	99
5.20	"Grand Composite Curve" - Final	100
6.1	Curvas de equilíbrio para conversão do SO_2	104
6.2	Distribuição dos leitos ao longo do reator de conversão	105
6.3	Diagrama de estágio do reator de conversão do SO_2	106
6.4	Diagrama de equilíbrio comparativo entre simples e dupla absorção	107
6.5	Algoritmo de Complex	114
6.6	Integração entre o algoritmo de otimização, simulação e a função objetivo	115
6.7	Perfil de temperatura versus conversão, estabelecidas mediante algoritmo de simulação	117

6.8	Perfil tridimensional de temperatura, conversão e comprimento do reator, obtidos na otimização, mediante condições de temperatura de saída dos leitos iguais a 497 °C, 427 °C, 387 °C e 372 °C, estabelecidas por algoritmo de simulação	118
6.9	Perfil inicial de operação do reator de conversão de SO ₂	120
6.10	Perfil do reator submetido a maiores conversões nos estágios intermediários, iteração pré-otimizada	122
6.11	Perfil otimizado do reator, relacionando a temperatura, conversão e comprimento do reator, obtidos na otimização, mediante condições de temperatura de saída dos leitos iguais a 517 °C, 447 °C, 387 °C e 374 °C, respectivamente	123
6.12	Perfil de temperatura versus conversão no conversor de dióxido de enxofre, operado com três estágios	126
6.13	Perfil pseudo-otimizado de conversão com três leitos catalíticos	127
6.14	Perfil otimizado do reator de conversão, com três leitos catalíticos	128
6.15	Perfil do reator de conversão com três leitos catalíticos, obtido mediante otimização	129
7.1	Interações entre a flexibilidade, custo de projeto e operação e consumo energético	135
7.2	Perfil do grau de flexibilidade de processos químicos com relação a custo global.	136

Lista de Tabelas

3.1	Coeficientes estequiométricos especificados para promover a reação de formação do SO_3	18
3.2	Comparação entre os dados obtidos em experimentos e na simulação mediante utilização do Hysim (Hyprotech,1991)	21
4.1	Temperaturas teóricas da combustão do enxofre líquido	24
4.2	Comparação entre os resultados obtidos por PRSV e PR	29
4.3	Temperatura e conversão percentual em cada estágio no conversor de oxidação de dióxido de enxofre	39
4.4	Modelos usados para a predição da queda de pressão global	54
4.5	Resposta do controlador de fluxo de O_2 no misturador - controlador 1	68
4.6	Resposta do controlador 2 na temperatura da corrente de SO_2	70
4.7	Resposta do controlador de composição na coluna de absorção intermediária	73
5.1	Resultados de aplicações na Union Carbide(1984)	76
5.2	Condições das correntes do processo	81
5.3	Análise do Process Composite da planta de ácido sulfúrico original	96
5.4	Análise do "Process Composite" da planta de ácido sulfúrico modificada	100
5.5	Resultados apos aplicação da metodologia Pinch	101
6.1	Configuração inicial do reator de conversão	116
6.2	Configuração inicial, simuladas em condições iniciais distintas à operação do reator.	119
6.3	Comparação dos resultados de otimização, entre duas configurações de operação diferentes	122
6.4	Iterações efetuadas pelo algoritmo de complex na busca da configuração otimizada	125
6.5	Condições iniciais de operação do reator, com 3 estágios	126
6.6	Otimização Global do Conversor de SO_2 com 3 estágios	130

Amilcar Odinir Stingen, nascido em 25 de agosto de 1963, em Jaraguá do Sul, estado de Santa Catarina.

Formado em Engenharia Química em 1986, na Universidade Regional de Blumenau.

Atuou durante 3 na anos Indústria de motores elétricos Kolhback S.A., na área de processos químicos, vindo a desligar-se em meados de 1989.

Iniciou em meados de 1989, o curso de pós graduação na Universidade de Campinas, Unicamp, atuando junto ao Laboratório de otimização, projetos e controle avançado.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, que compartilhou seus conhecimentos e a sua amizade.

A Prof(a). Dr(a). Maria Regina Wolf Maciel, pelas contribuições através de discussões e sugestões.

Ao Prof. Dr. Milton Mori pelo incentivo e o companherismo empreendido.

Aos colegas do Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado (LOPCA).

Ao Prof. M. Eng. Henry França Meier, sua esposa Adriana Weber Meier e ao Prof. M. Eng. Georges Kanksantzi pelo carinho e colaboração prestados no decorrer deste trabalho.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente.

A UNICAMP, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Processos Químicos em especial ao LOPCA, Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado, pela disposição de suas instalações e suporte computacional.

Ao CNPq e FUNCAMP (FAEP) pelas bolsas de estudo cedidas.

Resumo

Stinghen, Amilcar Odinir, "*Análise de Flexibilidade e Operação de Processos Químicos*", sob orientação do Prof. Dr. Rubens Maciel Filho.

A análise de flexibilidade e operação de processos químicos constitui uma das partes fundamentais na fase de projeto de plantas químicas. O estudo detalhado da interação existente entre as correntes e as unidades do processo levam ao conhecimento das condições ótimas de operação de maneira a maximizar a performance global da planta.

No presente trabalho, a flexibilidade das plantas químicas é estudada, mediante a utilização de técnicas de simulação não-sequencial em conjunto com técnicas de otimização. Para flexibilizar a operação, devem ser avaliados os efeitos externos e internos sobre as variáveis de operação, que poderão acarretar em danos nos equipamentos e prejudicar a performance do sistema.

A otimização energética de processos químicos, mesmo já integrados com relação aos fluxos de energia, é considerada mediante a utilização da "Metodologia Pinch". Esta metodologia permite propostas de novas estruturas que proporcionam a operação otimizada energeticamente, tornando plantas químicas mais competitivas.

A metodologia de análise desenvolvida é aplicada ao processo de produção de ácido sulfúrico, mediante análises locais e globais. As análises locais são feitas nas regiões as quais limitam a performance do processo. Deste modo, procura-se estabelecer as condições ótimas locais que deverão ser consideradas na otimização global da planta.

Abstract

The analysis of flexibility and operation of chemical process establishes one of the fundamental parts of the chemical plants design stage. The detailed interaction study between streams and process units gives knowledge of the optimal conditions so that it is to maximize the global performance of the plant.

In this work, the flexibility of the chemical plants is studied through the utilization of non-sequential simulation techniques in conjunction with optimization techniques. It is necessary to evaluate the external and internal effects on the operating variables so that the operation be flexible. On the other hand, they could cause problems in the equipments and lead to low performance.

The energetic optimization of chemical process, although already energetically integrated, is considered through Pinch Methodology analyses. This allows the proposition of new structures which are energetically optimized. Thus, the chemical plants can be more competitive.

The developed methodology of analysis is applied to the sulphuric acid production process through local and global analyses. The local analyses are made in the regions which limit the process performance. In this way, the optimal local conditions are established which need to be considered in the global optimization of the plant.

Nomenclatura

- \hat{a} - Atividade química
- α_i - Parâmetro de expansão da equação de Peng-Robinson;
- A e B - Parâmetros da constante de equilíbrio;
- C_{Ao} - Concentração inicial do reagente A;
- C_A - Concentração do componente A;
- c_p - Capacidade calorífica dos reagentes e produtos;
- f - Coeficiente de fugacidade;
- ΔF_{jk} - Mudança da taxa de fluxo molar;
- H - Entalpia de reação;
- F_{ob} - Função objetivo;
- F - Fluxo mássico;
- j_k - Matriz do jacobiano;
- K - Constante de equilíbrio;
- k_{01} - Termo ajustável por regressão da expressão de Peng-Robinson;
- k_{1i} - parâmetro característico do componente puro;
- L_i - Comprimento do leito i;
- ν - coeficiente estequiométrico;
- Q_{disp} - Disponibilidade de energia calorífica;
- r_A - Taxa de reação por unidade de volume do reator;
- ρ_B - Massa específica dos produtos;
- ρ_g - Massa específica dos reagentes e produtos;
- S - Entropia;
- m - Massa específica;
- p - Pressão;
- ΔT_{AM} - Diferença de temperatura média aritmética;
- ΔT_{LM} - Diferença de temperatura média logaritmica;
- T - Temperatura;
- T_o - Temperatura inicial dos reagentes;
- u_s - Velocidade espacial;
- UA - Coeficiente global de transferência de calor;
- X - Fração de conversão;
- ω_i - Fator acêntrico;
- Z - Comprimento do reator;

Nomenclatura

Letras Gregas

- ∂ - Derivada parcial;
- Δ - Operador variação;
- Π - Operador produtivo;
- Σ - Operador somatório;
- γ - Fator de reflexão do algoritmo de Complex;
- δ - Número aleatório no intervalo $[0,1]$;

Subindices

- amb - ambiente;
- app - aparente;
- ent - entrada;
- eq - equilíbrio;
- for - formação;
- inf - inferior;
- min - mínimo
- r - referência;
- sai - saída;
- sup - superior;

Capítulo 1

Introdução

Plantas químicas apresentam normalmente um comportamento bastante complicado, devido, em parte, às complexidades de operação individual de alguns equipamentos, assim como por dificuldades que aparecem das interações entre os vários módulos do processo. Desta maneira, a escolha de projetos de plantas, equipamentos e também a definição de políticas operacionais adequadas, deixam de ser triviais e podem possibilitar a operação com alta performance e segurança. Na verdade, o caminho mais adequado para a execução destes objetivos é através de extensivas simulações e análises do processo como será discutido no capítulo 2.

1.1 Contexto do Problema e Objetivos

A análise de flexibilidade constitui ferramenta importante na fase de estudo e desenvolvimento de processos químicos. A flexibilidade e operação de processos químicos podem ser definidas como sendo a capacidade de reprodução de situações de operação numa faixa ampla de condições, de forma a satisfazer as especificações de performance global (Swaney, 1985).

O "design" de processos químicos não deve somente exibir balanços ótimos entre o custo operacional e capital, mas deve também mostrar as características operacionais que levam em conta a performance econômica em operações normais, onde variações operacionais e ambientais são comuns.

Considerações operacionais envolvem flexibilidade, controlabilidade, confiança e segurança. Embora estes aspectos possam parecer muito similares, seus conceitos são diferentes. Flexibilidade é o interesse com o problema da variedade de condições operacionais, possíveis de serem efetuadas em processos químicos no estado estacionário. Por outro lado, a controlabilidade consiste na manipulação de variáveis e operações que definem a qualidade do produto e a estabilidade de resposta dinâmica do processo, em-

bora a análise do regime estacionário (dentro do conceito de pseudo-estado estacionário) possa ainda ser útil.

Confiança está associada à probabilidade da operação normal vir a ser afetada por falhas mecânicas e elétricas. A segurança consiste na avaliação de risco, que são consequências das demais condições operacionais. Devido a sua importância estes aspectos devem ser considerados no estágio inicial de projeto, objetivando a maior produção e a ótima performance global do processo.

Muitos métodos de análise em síntese de processos (Nishida, 1981) e otimização de "flowsheet" ("flowsheet" retrata a união de todas as correntes às unidades de operação), consideram as condições de uma simples operação unitária na fase de projeto de processos químicos. Embora estes procedimentos tenham apresentado bons resultados, existe uma falha grave entre a obtenção de condições de projeto e as que realmente são implementadas na prática. Esta falha deve-se principalmente aos procedimentos convencionais para síntese e otimização de plantas químicas não levarem em consideração fatores que relatam a operabilidade da planta. Entretanto, uma prática comum é a adição de equipamentos, mediante operação de projetos superdimensionados (por exemplo devido ao uso de fator de correção), obtidos através do conhecimento empírico, de forma a obter melhorias nas características operacionais. Esta aproximação não garante sempre que condições ótimas ou condições operacionais viáveis sejam alcançadas quando perturbações estão presentes. Tais alterações levam a planta a operar em condições que são diferentes das previstas no projeto de concepção (características operacionais fixadas na concepção de projeto).

Com novas técnicas de abordagem de problemas de síntese de processos, é possível de se relacionar aspectos de natureza econômica e de operabilidade numa metodologia de análise de flexibilidade, com a possibilidade de anexar todas as variáveis de restrição operacional e de projetos a fim de conseguir uma vasta quantidade de informações necessárias à concepção e operação de plantas químicas. Com o advento de operações multifuncionais (periódicas) de plantas químicas, ou seja, a produção diversificada de produtos na mesma configuração estrutural, este tipo de análise torna-se muito mais importante. De fato, no caso de operações periódicas, ocorre necessariamente um aumento no grau de flexibilidade do processo, o que implica no custo de implantação e de estudos constantes de sensibilidade paramétrica.

A quantificação das características na flexibilidade de plantas químicas, é realizada mediante utilização de dois pontos estratégicos:

1. Escolha da configuração do processo a ser avaliado; e
2. Determinação de valores e parâmetros das operações para a configuração adotada.

Com estas estratégias, a concepção e estudo de processos químicos atingem níveis de operação otimizada com relação aos fluxos de massa e energia, de forma que operações econômicas são possíveis de serem atingidas. Por outro lado os projetos obtidos mediante o conhecimento empírico, não apresentam informações suficientes para a realização de estudos de flexibilidade e operação.

Ao final da década de oitenta e início de noventa, surgiram novos conceitos de síntese de processos, de modo que as abordagens de problemas, do ponto de vista de projeto de equipamentos individuais e da planta como um todo, foram introduzidos, considerando aspectos de natureza econômica e operacional no desenvolvimento de processos (anterior aos anos oitenta, basicamente só os de natureza econômica eram considerados).

Nos procedimentos convencionais, aspectos de natureza operacional eram normalmente negligenciados, tornando plantas químicas restritas às condições de projeto e de mudanças externas.

Devido à crescente competitividade e as normas de segurança ambiental cada vez mais rigorosas, foram desenvolvidas novas técnicas de análise, abrangendo pontos importantes, que estão incorporados nas condições operacionais no estágio de projeto e que devem ser considerados na análise de flexibilidade e operação de processos químicos.

Flexibilidade pode ser vista como sendo a capacidade de representar tolerâncias e ajustes decorrentes das variações das condições que podem surgir durante a operação. A fonte destas variações pode ser externa ou interna ao processo. Exemplos de fontes externas são as variações da qualidade das matérias primas, assim como a dos produtos desejados, condições limites de fontes energéticas e temperatura ambiente, entre outras, bem como flutuações nas utilidades (por exemplo nos trocadores de calor). Fontes internas incluem variáveis como por exemplo, falha nos trocadores de calor e desativação do catalisador. A presença destas variações faz com que a tarefa do projetista seja mais abrangente na fase de concepção, pois são considerados todas as possibilidades de operação no estado estacionário.

Normalmente unidades adicionais são introduzidas e fatores de correção são aplicados para parte dos equipamentos ou ao processo como um todo. Esta prática é altamente difundida entre os projetistas e apresenta duas grandes desvantagens. Primeiramente, uma vez que a integração do processo, incluindo os equipamentos, não pode ser adequadamente considerada, na verdade o grau de flexibilidade é restrito, de forma que o procedimento na maior parte das vezes é incerto. Em segundo lugar, o projeto da

planta e a otimização, consideram condições simples, não garantindo a performance do processo que deve ser economicamente viável para uma faixa diferente de operação, o que implica na otimização do "flowsheet" a nível local. Desta forma, um procedimento mais abrangente deve ser adotado quando a performance ótima é desejada.

Neste trabalho é considerada a análise de flexibilidade e operação de processos químicos, cujo objetivo é o de desenvolver uma metodologia onde devem ser consideradas as condições de operação na busca da performance de plantas químicas.

A busca de estruturas (disposição física) de projeto que permitam avaliar a capacidade de flexibilidade e operação pode ser vista mediante a seguinte sistemática:

1. Avaliar as características de flexibilidade de plantas, ou propor uma relação entre a operação esperada e a requerida;
2. Determinar as condições operacionais que limitam a flexibilidade no projeto para determinar os pontos de estrangulamento ("bottlenecks"); e
3. Comparar os graus de flexibilidade estabelecidos para diferentes configurações de projeto.

No desenvolvimento de uma metodologia de "Análise de flexibilidade e operação de processos químicos", é dado enfoque as diversas técnicas de simulação, bem como uma breve descrição da planta de ácido sulfúrico, adotada como caso estudo, devido aos problemas de otimização a nível global e local, assim como pela sua importância econômica.

1.2 Organização da Tese

As diversas formas de abordar o problema, em parte e como um todo, também são apresentados no capítulo 2. No capítulo 3, descrevem-se as reações e formas de operação de reatores químicos, que constituem parte importante no contexto de plantas químicas.

Elaborado o "flowsheet" do processo, mediante técnicas de simulação não sequencial (Hyprotech, 1991), são efetuados estudos de sensibilidade paramétrica, de forma a levantar o maior número possível de causas e efeitos, submetendo o processo de ácido sulfúrico a uma sequência de perturbações programadas (capítulo 4). Através deste estudo, pode-se constatar que problemas de transporte e de controle devem ser avaliados, se a performance ótima for desejada.

A influência do consumo energético de processos químicos é referenciada no capítulo 5, através dos conceitos da metodologia "Pinch" (Linnhoff, 1984). Esta consiste na integração energética das correntes do processo de forma a buscar uma configuração

que minimize gastos de energia, sem que sejam violadas as condições operacionais, são estabelecidas então novas configurações energeticamente otimizadas.

Pontos de "estrangulamento" são verificados no processo, restringindo a operação a um campo limitado de condições de operação, que devem ser avaliados através de duas técnicas de abordagem; a local e global. A análise local no conversor de dióxido de enxofre (capítulo 6) é necessária para estabelecer uma estrutura configuracional que permita minimizar quantidades de catalisador, de maneira a obter maiores conversões, que fazem com que nível global seja possível de ser alcançada.

No capítulo 7 são apresentadas as conclusões e também algumas sugestões para a continuidade das pesquisas referentes à análise de flexibilidade, operação e otimização de processos químicos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução à simulação de processos químicos

Simulação de processos químicos tem sido matéria de grande interesse e importância através dos anos. Sua acelerada ascensão na última década, deve-se principalmente ao avanço da informática e da necessidade de uma maior compreensão das interações entre as diversas unidades do processo, de forma a atingir operações rentáveis, otimizadas e seguras para as plantas químicas. Outro fator importante para a expansão das atividades de simulação, deve-se à disponibilidade de novas técnicas de abordagem de problemas na fase de elaboração e análise de projetos em processos químicos (Husain, 1986).

Atualmente, a simulação constitui ponto vital na fase de projeto e análise de processos químicos. Muitos "softwares" tem sido utilizados para os mais diversos tipos de aplicações na engenharia química, cujos benefícios têm sido animadores como abaixo relacionado:

1. Estágio inicial do processo: o simulador é usado para o cálculo dos balanços de massa e energia, como alternativa da elaboração de um "flowsheet" de processo;
2. No estágio final do projeto: o simulador gera especificações para todas as correntes e unidades do processo;
3. A aplicação da simulação em plantas químicas, permite ajudar na evolução da performance, e de posse das especificações de projeto identificar pontos que necessitam ser melhorados;

4. Mudanças nas condições de operação podem ser simuladas, e pontos de estrangulamento na planta podem ser detectados, tornando possível a melhora da eficiência do processo (análise de sensibilidade paramétrica);
5. Possibilidade de otimizar energeticamente o processo.

Os resultados encontrados quanto a utilização de simuladores podem ser enumerados:

1. Melhorias no projeto dos equipamentos e da planta;
2. Melhor produtividade e eficiência (melhora na performance);
3. Redução significativa no tempo de execução e cálculos rotineiros;
4. Permitem melhorias no projeto, devido às técnicas usadas serem mais atualizadas, decorrente das revisões periódicas dos módulos de operação e utilitários dos simuladores, e levando a informações de saída ("outputs") mais consistentes das condições (tais como, Temperatura, pressão, composição entre outras) das correntes e unidades modulares;
5. Maior intercâmbio entre o operador do processo e o projetista, de forma a levantar maior número de informações operacionais e construtivas, possibilitando a união dos conhecimentos empíricos na análise à simulação de plantas químicas, obtendo-se melhores projetos e a operações otimizadas de processos químicos;

De uma maneira geral, a simulação de processos tem-se tornado indispensável para a análise preliminar, na elaboração de projetos, na análise de flexibilidade e otimização de processos, tanto nos novos como naqueles já existentes ("retrofit"). Isto se deve à facilidade de estudos mais detalhados, seguros e econômicos, que permitam a proposição de modificações visando um aumento na produtividade e por consequência, diminuição no custo operacional do processo. Tratando-se dos projetos, é possível obter-se antecipadamente dados de natureza econômica, tais como, custos de implementação e de fabricação, além de possibilitar o conhecimento da estabilidade da planta.

2.2 Estrutura dos Simuladores

O simuladores de processos químicos podem ser divididos segundo a sua complexidade em (Raman, 1985):

1. Simples - representação de um processo, através da utilização das equações de balanços de massa e energia, bastante simplificados (normalmente representados por um conjunto de equações lineares);
2. Detalhado - avaliação detalhada, mediante utilização de cálculos precisos das propriedades físicas, termodinâmicas e da modelagem rigorosa das operações unitárias (representadas por um conjunto de equações lineares, não-lineares e diferenciais).

A utilização de cada estrutura do simulador depende do tipo de aplicação e também da capacidade de "hardware" disponível. De uma maneira geral, para o projeto rigoroso de alguns equipamentos, deve ser utilizado simuladores que apresentem uma modelagem rigorosa das operações. Um exemplo típico de cálculo possível de ser executado com sucesso, é aquele para colunas de destilação. Por outro lado, é generalizada a falta de bons módulos de cálculo para os reatores.

No capítulo 3 são apresentadas as possíveis aproximações para representar os reatores presentes na planta de ácido sulfúrico, quando o simulador Hysim (Hyprotech, 1991) é utilizado.

A seguir é apresentada uma breve descrição das possíveis arquiteturas dos simuladores.

2.3 Arquitetura dos simuladores

2.3.1 Programa executivo

O programa executivo pode ser considerado parte principal de um simulador de processos. É o responsável pelo gerenciamento das entradas de dados, operações unitárias e orientação na execução dos cálculos da entrada e da saída dos resultados. Existem diferenças entre os programas executivos, de acordo com a técnica de simulação empregada, tais como cálculo sequencial modular, equações orientadas e simultâneo modular (Cardoso, 1991).

2.3.2 Cálculo Sequencial Modular

Consiste no cálculo das unidades, uma após a outra, obedecendo a uma hierarquia, determinada pelo programa executivo. A partir da seqüência de cálculo, ocorre a

execução dos módulos, onde as propriedades das correntes de saída de uma unidade devem ser calculadas, mediante balanços de massa, energia e momento com as informações da corrente de entrada (especificadas).

Simuladores utilizando a técnica sequencial modular são relativamente fáceis de serem desenvolvidos e sua natureza modular oferece simplicidade e uma grande capacidade de expansão. Talvez seja essa sua principal vantagem quando comparado com outras técnicas de simuladores.

As unidades modulares podem ser utilizadas em dois diferentes níveis:

1. Através de um simples balanço de energia e massa;
2. Mediante balanços de massa e energia rigorosos com uma modelagem matemática simplificada;

Considerando-se situações que envolvem simulações complexas, os simuladores que utilizam a técnica Sequencial Modular não conseguem boa representação, devido em parte ao grande número de correntes de reciclo. As dificuldades em se estabelecer uma hierarquia na ordem de cálculo, problemas de convergência e o tempo de computação, tornam sua aplicação inviável à simulação de plantas complexas. No entanto, uma das maiores desvantagens no uso de simuladores sequencial modular, está relacionado com as simulações inversas, onde o objetivo é a obtenção das características das correntes de entrada, para determinar características da corrente de saída. Neste caso são necessárias sucessivas interações, que tornam o cálculo sequencial modular inviável computacionalmente, como anteriormente abordado, devido ao grande número de iterações envolvidas (normalmente superior a 1000).

2.3.3 Equações Orientadas

Devido às limitações encontradas no procedimento sequencial modular, no que diz respeito ao tratamento das informações de entrada, saída e no gerenciamento das unidades modulares, foram desenvolvidos os procedimentos de Equações Orientadas e o Simultâneo Modular.

As equações do processo são as diferenças cruciais, isto é, elas são tratadas através de um propósito geral e a distinção entre as equações das conexões das correntes, operações unitárias, propriedades físicas e termodinâmicas desaparecem completamente. Desta forma, todo processo é representado através de uma matriz de equações algébricas, em geral, não lineares e diferenciais que podem ser resolvidas simultaneamente.

Na simulação de uma planta industrial de médio porte, milhares de equações estão envolvidas, e mediante técnicas de decomposição, as equações podem ser resolvidas em módulos. Um dos maiores problemas encontrados é a solução de grandes sistemas de

equações não lineares, que essencialmente restringem a aplicação deste procedimento para plantas muito complexas.

2.3.4 Simultâneo Modular

O cálculo simultâneo modular, apresenta as mesmas características que as do sequencial modular, diferenciando na forma com que a hierarquia de cálculo é efetuada.

Utilizando-se técnicas sequenciais modulares na elaboração do "flowsheet" de processos, determina-se a corrente de corte na primeira iteração, de forma que sejam estimadas as condições da corrente de corte, para a partir daí dar sequência ao cálculo das demais unidades envolvidas. Tendo obtido uma primeira estimativa para os valores de "input" e "output" de cada unidade, lineariza-se as equações envolvidas no "flowsheet" de forma a obter uma relação linear entre elas. As equações lineares são interconectadas e resolvidas simultaneamente, utilizando métodos matriciais para encontrar um conjunto de valores. Se em duas iterações sucessivas os valores das correntes convergirem, a simulação é finalizada. A não convergência, implica no retorno aos cálculos.

O baixo tempo de computação quando utiliza-se simuladores com técnicas de simulação Simultâneo Modular e a facilidade para se efetuar cálculos inversos, fazem com que a construção de programas executivos tendam ao Simultâneo Modular (Umeda, 1972).

2.4 Interfaces normalmente utilizadas

2.4.1 Banco de dados de propriedades

Consiste na interface feita entre o programa executivo, operações unitárias e o cálculo das propriedades termodinâmicas. Nele são armazenadas as informações referentes aos componentes, suas propriedades físicas e parâmetros termodinâmicos, como peso molecular, densidade, coeficientes do polinômio para a entalpia molar de líquidos e vapores em função da temperatura e coeficientes para estimativas de pressão de vapor em soluções ideais (exemplo, Equação de Antoine).

2.4.2 Conjunto de subrotinas para a predição de propriedades termodinâmicas, físicas e de transporte

A biblioteca de cálculo de propriedades termodinâmicas, geralmente não é acessável ao usuário. Aproximadamente 80 por cento das equações envolvidas nos simuladores, estão alocadas neste módulo (Westberg, 1979).

Quase todos os simuladores comerciais utilizam os modelos de equações cúbicas para prever as propriedades dos componentes, modelos de coeficientes de atividade (como Wilson, NRTL, UNIQUAC), métodos de contribuição de grupos, como UNIFAC, coeficientes de atividade para hidrocarbonetos (por exemplo Chao-Seader e Grayson-Streed), entre outros, que são utilizados para estimar a pressão de vapor, temperatura de bolha, orvalho, e todos os dados do equilíbrio de fase líquido-vapor.

2.4.3 Conjunto de operações unitárias

As operações unitárias estão dispostas nos simuladores através de módulos que referenciam a modelagem matemática utilizada na reprodução de sistemas físicos. Normalmente a relação entre o equipamento a ser simulado e a operação unitária correspondente, que será utilizada no simulador obedece a relação de 1 : 1.

As operações unitárias podem ser representadas por simples modelos de balanço de massa, bem como através de modelos que levam em consideração os balanços de energia e momento.

A modelagem das operações unitárias nos simuladores sequenciais e simultâneos modular são representados por módulos, identificados como unidades modulares.

2.5 Considerações gerais do processo de fabricação de ácido sulfúrico

Um grande número de publicações associadas à produção de ácido sulfúrico tem sido apresentado (Sander, 1984), relacionado ao controle de emissões gasosas, contendo principalmente compostos de dióxido de enxofre.

Alternativas de controle para redução de gases efluentes contendo dióxidos sulfurosos, relatam a conversão em subprodutos economicamente aceitáveis, por exemplo, ácido sulfúrico comercial, obtidos pelo reaproveitamento dos gases provenientes da combustão de matérias-primas combustíveis, tais como o carvão e óleos.

Pesquisas têm mostrado que o acúmulo de dióxido de enxofre na atmosfera, através de emissões poluidoras são relativamente grandes.

Entidades de controle ambiental, principalmente dos Estados Unidos e países da comunidade européia, revelam que aproximadamente 60 milhões de toneladas de resíduos industriais ricos em dióxidos de enxofre são gerados anualmente (Sander, 1984).

Felizmente, as grandes quantidades de emissões contendo dióxido de enxofre, lançados à atmosfera, são oxidados naturalmente à ácido sulfúrico e compostos similares como os sulfatos, quando na presença de vapor de água e que são removidos através das precipitações. Embora este processo natural garanta periodicamente a pureza da atmosfera,

as consequências decorrentes das precipitações são altamente agressivas ao ecossistema, constituindo em um grande problema.

Em função disto, entidades Governamentais, estão atuando energeticamente de forma a limitar os níveis de contaminações atmosféricas, pelos efluentes gasosos industriais. Esta atuação é feita mediante regulamentação que prevêem as quantidades permissíveis de contaminantes e mediante incentivos na área de desenvolvimento de tecnologias, de forma ao reaproveitamento racional, na obtenção de subprodutos potencialmente econômicos e com poder agressivo reduzido.

Um possível reaproveitamento à subprodutos, é mediante a conversão do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre, que reagindo com água, produz o ácido sulfúrico.

Dentre as possibilidades de obter o ácido sulfúrico, duas destacam-se. A primeira é mediante a fusão do enxofre sólido (obtido através da extração do minério), que a seguir sofre combustão em presença de oxigênio, formando o dióxido de enxofre. O dióxido de enxofre saturado com oxigênio é oxidado a trióxido e finalmente absorvido em água, resultando o ácido sulfúrico (Sander, 1984).

Outra forma é mediante o processamento indireto dos gases efluentes de processos metalúrgicos, onde concentrações de dióxidos favorecem a oxidação para trióxido de enxofre, que é absorvido em torres de absorção, formando o ácido sulfúrico.

Das alternativas abordadas, ambas destacam-se comercialmente. Entretanto quando ácidos mais puros são desejados, o processo que tem apresentado melhores resultados, é o mediante extração do enxofre diretamente da fonte, e a seguir o seu processamento à ácido sulfúrico concentrado (concentração acima de 98 % em H_2SO_4).

Milhões de toneladas de enxofre anualmente, na grande maioria sob forma elementar ou mista (resíduos de outros contaminantes minerais), são fundidos e oxidados primeiramente a dióxido, trióxidos de enxofre e então à ácido sulfúrico.

O ácido sulfúrico com alto grau de pureza, apresenta grande valor comercial, o que justifica a utilização do enxofre elementar em sua fabricação.

Das inúmeras fontes poluidoras com grandes quantidades de emissões contendo dióxido de enxofre lançados a atmosfera, através de gases de combustão, poucas apresentam concentração favorável, de forma a tornar esta transformação economicamente viável como alternativa à fabricação do ácido sulfúrico (Sander, 1984).

Entretanto, fontes favoráveis como a dos gases contendo sulfitos, provenientes da queima e fusão de metais não-ferrosos, tem se mostrado propícias na produção de ácido sulfúrico, particularmente através da fusão de cobre, níquel e zinco (Sander, 1984).

Do ponto de vista econômico, a necessidade de instalações adequadas para atender as exigências estabelecidas por entidades de controle ambiental podem não ser atualmente favoráveis, mas a longo prazo, com a implementação de novas tecnologias, seguramente os gases efluentes com alta carga poluidora serão fontes promissoras na obtenção de subprodutos, e também pelos benefícios decorrentes a estas transformações, com relação

a geração de energia (Cameron, 1978).

Atualmente, aproximadamente todo enxofre sólido extraído no mundo é usado na produção de ácido sulfúrico, que por sua vez é utilizado, principalmente, na fabricação de fertilizantes e reagentes.

Basicamente, todas as plantas de fabricação de ácido sulfúrico utilizam o processo de contato. A tecnologia do processo de contato é muito conhecida e algumas alterações importantes foram introduzidas desde a sua concepção, como por exemplo, a utilização do conversor em estágios com refrigeração intermediária e de colunas de absorção, introduzidas a partir de 1960 (Sander, 1984), de forma a obter maiores conversões de dióxido de enxofre. Alguns processos (a partir da combustão do enxofre sólido) têm alcançado conversões de dióxido de enxofre superiores a 99,7 %.

Plantas modernas têm mostrado extrema eficácia não só na conversão de dióxido de enxofre, mas também no aproveitamento da energia acumulada no processo devido as reações altamente exotérmicas encontradas. Alguns autores citam possibilidades de reaproveitamento, em torno de 60 % ou mais, em geração de energia (Cameron, 1978) em processos de fabricação de ácido sulfúrico e que será tratado no Capítulo 5, mediante utilização de novas técnicas de otimização energética, de maneira a buscar novas estruturas que justifiquem o estudo de otimização em processos químicos altamente integrados, com relação ao balanço de energia.

2.6 Sistemática na análise de problemas a nível local e global.

Com o advento de simuladores de processos, potencialmente rápidos e eficazes nas simulações de plantas complexas, onde existem inúmeras interações, entre correntes e unidades, as análises de informações locais foram substituídas por conclusões globais.

Mediante as análises globais, realizadas através da utilização de técnicas de simulação, é possível quantificar as interações do sistema de forma a buscar a melhor performance.

A utilização de simuladores de processos químicos no estudo do comportamento global de plantas químicas, permite identificar pontos restritivos do processo. Na grande maioria estas restrições consistem em limitações operacionais que tornam a performance global difícil de ser atingida. Portanto, nesta fase as abordagens locais tornam-se fundamentais, haja visto que mediante estudos localizados, através de modelagem, simulação e otimização individual, é possível caracterizar faixas operacionais que deverão ser extrapoladas ao processo como um todo, de modo a obter a otimização global.

Através desta sistemática, conceitos de otimização local, basicamente perdem o seu valor, quando analisadas no contexto global. Isto é, o conceito de operação otimizada a

nível local, não pode ser adotado ao sistema como um todo, de forma a caracterizá-lo como otimizado.

Entretanto, as informações a nível local são extremamente importantes na avaliação da performance global.

Neste contexto, os problemas de simulação e otimização de processos químicos, serão avaliados.

Na fase de análise de flexibilidade e operação é verificado o comportamento global onde ocorrem flutuações das condições normais de projeto. Estas flutuações são na grande maioria difíceis de serem previstas e levam a instabilidade de todo o sistema.

A abordagem global é caracterizada por estudos macroscópicos, envolvendo as interações das correntes com as unidades do processo de forma a considerar todas as possibilidades de mudanças operacionais decorrentes de perturbações internas e externas que venham a afetar a controlabilidade do processo.

Como a flexibilidade do processo de fabricação de ácido sulfúrico está basicamente amarrada ao conversor de dióxido de enxofre, operação esta limitante na performance global do sistema (decorrentes de problemas de natureza operacional que serão expostos no capítulo 6), este será tratado a nível local de forma a estabelecer o perfil de operação ótima que será posteriormente considerado na performance global do sistema.

Capítulo 3

Reatores Químicos

3.1 Introdução

Normalmente plantas químicas são constituídas basicamente de unidades de separação, refrigeração e reatores, que integrados adequadamente, permitem a operação maximizada. Nesta seção são mostradas as aproximações possíveis de serem feitas na representação de unidades de reação.

A utilização de técnicas de simulação não-sequencial, como exemplo o Hysim (Hypotech, 1991), permite a representação das unidades modulares de forma que sejam executados os cálculos de balanços de massa, energia e momento mediante informações de entrada (ou saída) e parâmetros operacionais.

No entanto a diversidade com que estes equipamentos são utilizados em processos químicos (por exemplo, reatores de leito fixo), faz com que os simuladores de processos não apresentem estruturas similares às encontradas nas aplicações industriais, e que por tanto devem ser tratados de maneira simplificada, no que se refere às informações possíveis de serem obtidas ou através de interfaces, as quais complementam os módulos, de forma que a simulação possa representar adequadamente a operação unitária. Além disso, muitos reatores químicos industriais são atípicos, de forma a permitir que os simuladores existentes tenham-no incorporado em seu ambiente de trabalho.

A metodologia apresentada baseia-se nas facilidades oferecidas pelo simulador Hysim, o "software" utilizado. As unidades modulares de reação disponíveis são apresentadas abaixo:

1. Reator estequiométrico;
2. Reator de mistura (CSTR);
3. Reator com fluxo empistonado (PRF);
4. Reator de Gibbs;
5. Reator de Equilíbrio;

Dando continuidade, são apresentados comentários breves, dos balanços, formas de utilização das unidades modulares, e os reatores utilizados na elaboração do "flowsheet" do processo de fabricação de ácido sulfúrico.

3.2 Balanço de Energia

Basicamente todos os tipos de reatores, utilizam a seguinte equação para o balanço de energia:

$$H_{ent} - H_{sai} + Q_{for} - \Delta H_{reac} = 0 \quad (3.1)$$

onde o calor de reação, ΔH_{reac} , é determinado pelas condições operacionais internas do reator, incluindo correções de entalpia para a temperatura da reação, assim como para a entalpia do gás ideal, em ambas correntes de entrada e saída, além do calor de formação das espécies envolvidas.

A simulação do reator adiabático envolve fluxo de energia nulo, isto é, não há transferência nem remoções de calor do sistema. Toda energia gerada é armazenada pela corrente de saída. Do mesmo modo o reator isotérmico garante que as temperatura de entrada (ou saída), sejam mantidas iguais. Para este caso especifica-se a temperatura de entrada e de saída, obtendo-se o fluxo de energia removido (ou fornecido). Entretanto, a manipulação da corrente de energia poderá ser efetuada de forma que seja garantida a temperatura da corrente de saída, calculada através de balanços de energia para todas as espécies envolvidas (componentes de reação).

3.3 Operações Modulares

As especificações necessárias no manuseio de reatores químicos, devem ser feitas através da conversão, baseadas em um reagente limitante de uma dada corrente de entrada (ou saída). Devem também ser fornecidas as condições de entrada (ou saída), tais como, temperatura (ou fração de vapor), pressão e fluxos. Os fluxos podem ser mássicos, volumétricos ou molares de acordo com a necessidade do usuário.

As diversas formas de utilização de reatores são decorrentes dos tipos de situações encontradas, que requerem características específicas de acordo com os tipos de reações envolvidas como por exemplo, aplicações de plantas que requerem reatores do tipo fluxo contínuo e volume constante, isto é, toda massa reagente e os produtos contidos no reator encontram-se perfeitamente misturados (CSTR).

Dentre as diversas necessidades aplicadas em processos químicos, os reatores mais utilizados são apresentados abaixo:

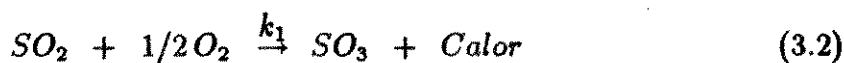
3.3.1 Reator Estequiométrico

Sua operação é conduzida mediante especificação dos coeficientes estequiométricos, atribuídos a todos os componentes envolvidos na reação e especificando-se o reagente limitante, de maneira que a solução das equações de balanços sejam resolvidas de forma a obter as condições da corrente de saída. É importante ressaltar que a especificação da condição de "input" deve ser feita quando os "outputs" forem desejados.

Em todas as formas de operação de reatores, com exceção ao "Reator de Gibbs", a estequiometria da reação deve ser fornecida para ser utilizada na busca da solução das equações de balanço, que por sua vez irão gerar as informações de entrada (ou saída, conforme critério adotado pelo usuário). O coeficiente estequiométrico é atribuído a cada componente de uma dada reação. Ele quantifica uma relação molar de reagentes a serem convertidos a produtos.

A convenção adotada para o coeficiente estequiométrico, é de sinal negativo, quando o elemento for reagente e de sinal positivo assumido-se como produto da reação. Atribuindo-se valor nulo (zero), o simulador subentende ser componente inerte e quando executa a solução das equações de balanços, não o considera, de forma que as quantidades iniciais são preservadas na reação.

Abaixo, na tabela 3.1, é ilustrado a maneira de especificar os coeficientes estequiométricos para a reação de oxidação de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre.



A tabela 3.1, relata a reação de 1 mol de dióxido de enxofre, na presença 0.5 mol de oxigênio em condições operacionais pré-definidas, produzindo 1 mol de trióxido de

Tabela 3.1: Coeficientes estequiométricos especificados para promover a reação de formação do SO₃

Componente	Coeficiente estequiométrico
SO ₂	- 1.0
O ₂	- 0.5
SO ₃	+ 1.0

enxofre.

Para a reação 3.2, é assumido como reagente limitante, o dióxido de enxofre. Além de especificar a conversão, é necessário definir o reagente limitante.

O balanço global de energia é obtido após a solução das equações de balanço material.

A entalpia das correntes de entrada e saída do reator são calculadas a partir da informação da entalpia da corrente de alimentação (ou efluente) do reator, devido a dependência existente entre as informações dos "outputs", que são calculados através dos parâmetros das correntes independentes.

A operação do reator estequiométrico, requer no mínimo um reagente e um produto, que devem ser fornecidos para a elaboração da matriz de cálculo.

3.3.2 Reator de Equilíbrio

O reator de equilíbrio assume que a corrente de saída encontra-se num estado de equilíbrio físico-químico.

A operação permite formular esquemas de reações simultâneas e sequenciais.

A composição da corrente de saída é calculada pela composição da mistura, até que toda a expressão de equilíbrio, como abaixo, seja satisfeita na temperatura de operação.

$$K_{eq,k} = \prod_{j=1}^{N_c} (\hat{a}_j)_{jk}^{\nu_{jk}} \quad (3.3)$$

Nesta expressão, $K_{eq,k}$ é a constante de equilíbrio para a reação K , ν_{jk} é o coeficiente estequiométrico para o componente j na mistura em equilíbrio. A atividade química dos componentes da mistura é obtida mediante a relação da fugacidade do componente na mistura com a do componente puro como mostrado abaixo:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad (3.4)$$

onde, \hat{f}_j , é a fugacidade do componente j na mistura e f_j^o , a fugacidade do componente puro j nas condições de reação.

Como discutido anteriormente, na utilização do Reator Estequiométrico é necessário que se especifique no mínimo um composto reagente e um produto a cada reação. A partir daí, deve-se fornecer a constante de equilíbrio (valor positivo) ou os parâmetros A e B, relacionados a constante de equilíbrio na temperatura absoluta (kelvin) do reator dispostos como a seguir:

$$\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T + T_{app}} \quad (3.5)$$

A constante de equilíbrio, especificada, ou calculada mediante os parâmetros deve ser quantitativamente adimensional. A extensão da reação é obtida através da equação:

$$\varepsilon_k = \frac{\Delta F_{jk}}{\nu_{jk} F_{t,entrada}} \quad (3.6)$$

onde, ΔF_{jk} , é a mudança da taxa de fluxo molar, ν_{jk} , coeficiente estequiométrico do componente j , na reação k , e $F_{t,entrada}$, taxa de fluxo total em razão molar da corrente de entrada.

O balanço global de energia é obtido através da expressão 3.1. Entretanto, o balanço material e de energia são calculados mediante grau de extensão da reação.

O reator de equilíbrio deve calcular o ponto de equilíbrio que satisfaça o balanço de massa, representado pelas restrições da equação estequiométrica que são especificados.

3.3.3 Reator de Gibbs

Muito similar ao reator estequiométrico, diferenciando-se somente pelo fato de não ser necessário fornecer os coeficientes estequiométricos dos reagentes. Desta forma o reator de Gibbs estima o valor da composição de equilíbrio da corrente de saída de maneira que a energia livre de Gibbs da mistura efluente seja minimizada.

O reator de gibbs determina através de balanços de energia, baseado nas informações da corrente de entrada, os valores de saída e a corrente "duty" (fornecimento ou remoção de energia na forma de calor do processo), da mesma forma que são efetuada para os outros tipos de reatores como mostrado na seção Balanço de Energia.

3.3.4 Reator de Mistura (CSTR)

O reator de mistura apresenta algumas diferenças na sua utilização quando comparado aos três tipos de reatores descritos.

Como modelo de reator cinético, devido a obtenção da conversão mediante taxas de reação, a corrente de entrada é assumida como perfeitamente misturada e as correntes de saída idênticas às da mistura reacional contida no reator.

Especifica-se o volume do reator, a constante da taxa e os coeficientes estequiométricos para cada componente envolvido na reação, com os quais são calculados os balanços. O volume do reator (ou tempo de residência), deve ser fornecido, bem como a fração de volume em que a mistura é ineficiente ("dead-space"). A fração de volume em que não é verificada mistura, é tomada como adimensional na faixa de 0 a 1. Entende-se por "dead-space" a região de estagnação de fluido, que faz com que o volume de mistura seja menor com o que realmente é usado na fase de reação.

Finalmente, deve-se especificar a expressão da taxa cinética, fator de frequência, energia de ativação (parâmetro de Arrhenius), e a ordem de reação, e a partir destes parâmetros são efetuadas as soluções de balanços de massa e energia, gerando os "outputs".

3.3.5 Reator de fluxo empistonado (PFR)

O reator de fluxo empistonado (PFR), assume que a corrente reagente que passa através do reator é homogênea em cada seção circular, variando axialmente e não ocorrendo mudanças de massa e energia ao longo do raio. Esta consideração implica na negligência da dispersão axial.

Devido às dimensões do reator, a conversão dos componentes da corrente de entrada são integradas, mediante utilização das equações diferenciais e equações de balanço de energia, sobre um elemento de comprimento de reator.

3.4 Comentários sobre os reatores utilizados na elaboração do "flowsheet" da planta de ácido sulfúrico

Os reatores são constituintes básicos no processo de fabricação de ácido sulfúrico. A fusão, combustão do enxofre e a oxidação do dióxido de enxofre, são efetuados num reator estequiométrico operado de forma "duty" e adiabática.

A elaboração do "flowsheet" de fabricação de ácido sulfúrico pode ser dividida em duas classes distintas, mesmo que as unidades modulares sejam as mesmas.

Tabela 3.2: Comparação entre os dados obtidos em experimentos e na simulação mediante utilização do Hysim (Hyprotech,1991)

Estágio do Conversor	X_{SO_2} (%)	T_{ent} (°C)	Experimental	Simulação
			T_{sai} (°C)	T_{sai} (°C)
Gás afluyente ao primeiro	74	410	601.8	621.3771
Gás afluyente ao segundo	18.4	438	485.3	451.8647
Gás afluyente ao terceiro	4.3	432	443	435.1611
Gás afluyente ao quarto	1.3	427	430.3	427.9158

A primeira classe, é caracterizada pelas reações exotérmicas, e que portanto, a forma de operação dos reatores deve ser adiabática, onde, a conservação de energia é garantida. A seguir, para as reações endotérmicas é utilizado reatores estequiométricos, operados na forma "Duty", isto é, as quantidades de energia necessárias são adicionadas ao sistema.

A operação de reatores químicos de forma "duty", é decorrente da necessidade de fornecimento de energia para a fusão do enxofre a enxofre líquido. O enxofre líquido juntamente com o oxigênio são queimados em um reator de combustão estequiométrico, operado adiabaticamente. Todo calor de combustão é transferido para a corrente efluente do reator, que sofre resfriamento através de trocadores de calor dispostos após o combustor. A seguir numa sequência de quatro reatores estequiométricos, operados adiabaticamente, é efetuada oxidação do dióxido de enxofre à trióxido de enxofre.

A validação desta metodologia é apresentada na Tabela 3.2, onde valores experimentais e simulados são avaliados, mediante manipulação da conversão de dióxido à trióxido de enxofre, de forma que não ocorram grandes variações nas temperaturas de saída e conversão, garantindo que os balanços de massa e energia efetuados no processo não sejam quantitativamente distintos aos encontrados na prática, haja visto a importância dos reatores no contexto energético global da planta.

Mesmo que diferenças entre as temperaturas encontradas na simulação e experimentos (Shereve,1977), a validação do modelo de reator usado não compromete a qualidade das análises energéticas posteriores, devido ao desconhecimento da veracidade dos dados obtidos experimentalmente, decorrente a erros, como por exemplo, imprecisão nas medidas feitas em reatores industriais.

Capítulo 4

Planta de Ácido Sulfúrico

4.1 Descrição

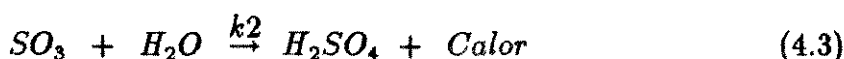
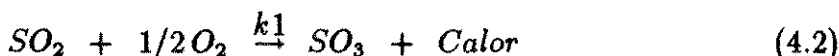
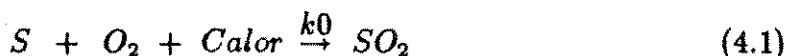
Com a crescente demanda de produtos industrializados obtidos a partir do ácido sulfúrico, tornou-se necessário um estudo mais aprofundado no "Layout" do processo de forma que uma maior produtividade fosse atingida (Sander, 1984). Dentre as principais motivações para isso, pode-se citar as exigências do mercado de produtos cada vez mais puros, além de aspectos ambientais, uma vez que os órgãos governamentais estabelecem normas mais rigorosas no que refere-se a emissões gasosas de substâncias sulfurosas, particularmente a do dióxido de enxofre, cujas consequências desastrosas ao meio ambiente são inegáveis.

Dos processos existentes, o de contato é o mais utilizado (Sander, 1984), apresentando remoções intermediárias de SO_3 , favorecendo maiores conversões e como consequência um produto final com concentrações de H_2SO_4 próximas a 99.5 %. Esse nível de conversão é dificilmente atingido, com a utilização de plantas operando com simples absorção.

Na maioria dos processos de fabricação do ácido sulfúrico, basicamente quatro etapas são importantes, sendo a elas associada a liberação de grandes quantidades de energia na forma de calor:

1. Fusão do enxofre sólido;
2. Combustão do enxofre a dióxido de enxofre;
3. Oxidação do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre; e
4. Absorção do trióxido de enxofre em ácido sulfúrico diluído com água;

As grandes quantidades de energia liberadas são decorrentes de reações altamente exotérmicas associadas, como seguem:



Restrições de natureza físico-químicas estão envolvidas e devem ser consideradas de forma a garantir a operação otimizada de cada unidade (conceito de análise local). Estas restrições operacionais deverão sempre ser levadas em consideração, quando a otimização do processo a nível global for desejada.

A operação de plantas químicas, sem um conhecimento de todas as condições das correntes, bem como dos parâmetros das operações, pode levar á violações das restrições operacionais. Isto é resultante da causa e efeito de qualquer perturbação inerente a sua operação, que serão sentidas a nível local. Um exemplo desta situação, seria a redução da conversão do dióxido a trióxido de enxofre na zona do conversor, influenciando diretamente a performance global do processo (Rinckhoff, 1982).

Uma abordagem geral de cada etapa do processo será apresentada a seguir, onde detalhes operacionais e aspectos termodinâmicos e físico-químicos das correntes serão enfatizados, a fim de se relacionar as variáveis dependentes e independentes do processo que influenciam diretamente na performance global da planta.

4.1.1 Conversão de enxofre a dióxido de enxofre

O enxofre sólido é fundido num tanque de fusão, alimentado por vapor super aquecido. A seguir, o enxofre líquido é conduzido ao reator de combustão, onde um atomizador pulveriza finamente o enxofre. Na câmara de combustão, em contato com o oxigênio proveniente da atmosfera, o dióxido de enxofre é então oxidado.

Muitas dificuldades operacionais têm sido encontradas, decorrentes das condições inadequadas de atomização do enxofre líquido. Estas causam, uma distribuição irregular entre as partículas de enxofre e oxigênio no interior do combustor, provocando arraste de enxofre e combustão incompleta, levando a sérios problemas nas operações de obtenção do trióxido de enxofre.

Quando a combustão completa do enxofre não é atingida, um procedimento usual é melhorar a atomização, o que implica em um melhor contato enxofre e oxigênio, fazendo com que quantidades maiores de dióxido de enxofre sejam obtidas. A temperatura do

Percentual de SO ₂	Temperatura em °C
8	464
9	545
10	624
11	701
12	777

Tabela 4.1: Temperaturas teóricas da combustão do enxofre líquido

enxofre no atomizador é outra variável importante, e deve ser considerada. A temperatura de atomização deve ser superior a 137 °C para promover a redução da viscosidade do enxofre. Desta forma uma melhor uniformidade na mistura enxofre e oxigênio no reator de conversão pode ser conseguida, o que possibilita a operação maximizada.

A combustão do enxofre é promovida através da reação com oxigênio, devidamente desumidificado através da lavagem em torres com ácido sulfúrico diluído. Esta forma de operação torna drasticamente diferente os processos convencionais, onde os gases provenientes de processos metalúrgicos contendo de 5 a 10 % de SO₂, em volume, são conduzidos à planta de ácido sulfúrico e convertidos à SO₃ (concepção original da planta de ácido sulfúrico, mediante oxidação do dióxido de enxofre) como forma de reduzir as emissões gasosas contendo dióxido de enxofre. Estas emissões, quando combinadas com os vapores de água da atmosfera, levam à formação de chuvas ácidas.

Na Tabela 4.1, é mostrada a composição de uma corrente efluente do combustor de dióxido de enxofre e a suas respectivas temperaturas, para diversas condições operacionais, mostrando o quanto é importante o controle na oxidação de dióxido de enxofre com relação a temperatura de operação (Rinckhoff,1982).

Os dados apresentados na Tabela 4.1, se referem à operação do combustor onde são produzidas correntes contendo dióxido de enxofre, com concentrações variadas, e suas respectivas temperaturas na saída do combustor, mantendo-se a alimentação de oxigênio na temperatura de 92 °C.

4.1.2 Trióxido de Enxofre

Das etapas de fabricação do ácido sulfúrico, a conversão a trióxido de enxofre é uma das mais importantes e requer maiores cuidados.

A conversão do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre, é normalmente processada em reatores catalíticos de leito fixo. Como esta reação exotérmica é altamente sensível à temperatura, o conversor é constituído de catalisador, distribuído em mais de um estágio

com refrigeração entre eles, e absorção intermediária.

Na ausência de catalisador, taxas de conversões relativamente baixas são obtidas, inviabilizando o processo. Catalisador a base de pentóxido de vanádio, com características estruturais uniformes, incorporado a um suporte inerte, usualmente sílica gel é empregado.

A taxa de reação é relativamente lenta em temperaturas inferiores a 417 °C, identificada como a temperatura de ignição do catalisador (Rinckhoff,1982), ou seja, onde é verificado o início da conversão de dióxido de enxofre à trióxido de enxofre. Uma vez iniciada a reação, ou a ignição, a geração de calor pela reação exotérmica é transferida ao meio reacional, e como consequência, a taxa de reação aumenta rapidamente, dentro de uma faixa de operação pré-estabelecida. A temperatura de produção limitante, é de aproximadamente 627 °C, devendo ser controlada para evitar a rápida desativação e até mesmo a calcinação do leito catalítico.

A oxidação completa do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre não é atingida, em condições normais de operação, fato este decorrente de reações inversas a formação de SO₃, e a impossibilidade de operação numa faixa superior de temperatura, onde maiores conversões são verificadas (fronteira operacional).

As restrições de operacionalidade fazem com que plantas de dupla absorção sejam potencialmente superiores às de simples absorção, que dificilmente atingem conversões maiores a 98 %. A partir destes aspectos a concepção de novos processos tem sido considerada, tal como operações com dupla absorção onde conversões próximas a 99.7 %, ou superiores podem ser atingidas. Para tanto, os conversores são projetados com remoções intermediárias de trióxido de enxofre no segundo e quarto estágio propiciando uma redução na concentração de SO₃ na corrente de retorno aos leitos intermediários, fazendo com que o equilíbrio seja estabelecido no sentido da formação de produtos.

Operações acima de 427 °C, promovem conversões de 98%, e na medida que a temperatura da corrente reagente aumenta, o efeito nas conversões é perceptível. Experimentos mostram que a 527 °C, a conversão de dióxido de enxofre é limitada em 90 % e a 627 °C, o limite é aproximadamente 70 %. Os efeitos da reação inversa é mostrado na Figura 4.1, indicando a conversão máxima.

Na Figura 4.1, são apresentadas duas curvas de equilíbrio obtidas mediante experimentos, com composições da corrente de alimentação no reator catalítico diferentes (Rinckhoff,1982).

O perfil de temperatura e conversão é diferenciado nas duas curvas (Figura 4.1). A primeira, com alimentação de 8 % de enxofre, apresenta conversões maiores de dióxido de enxofre, no entanto, as temperaturas de saída são acentuadas quando comparadas a corrente com 10 %. Isto implica em conversões maiores, mas gradientes de temperatura mais elevados, os quais devem ser controlados.

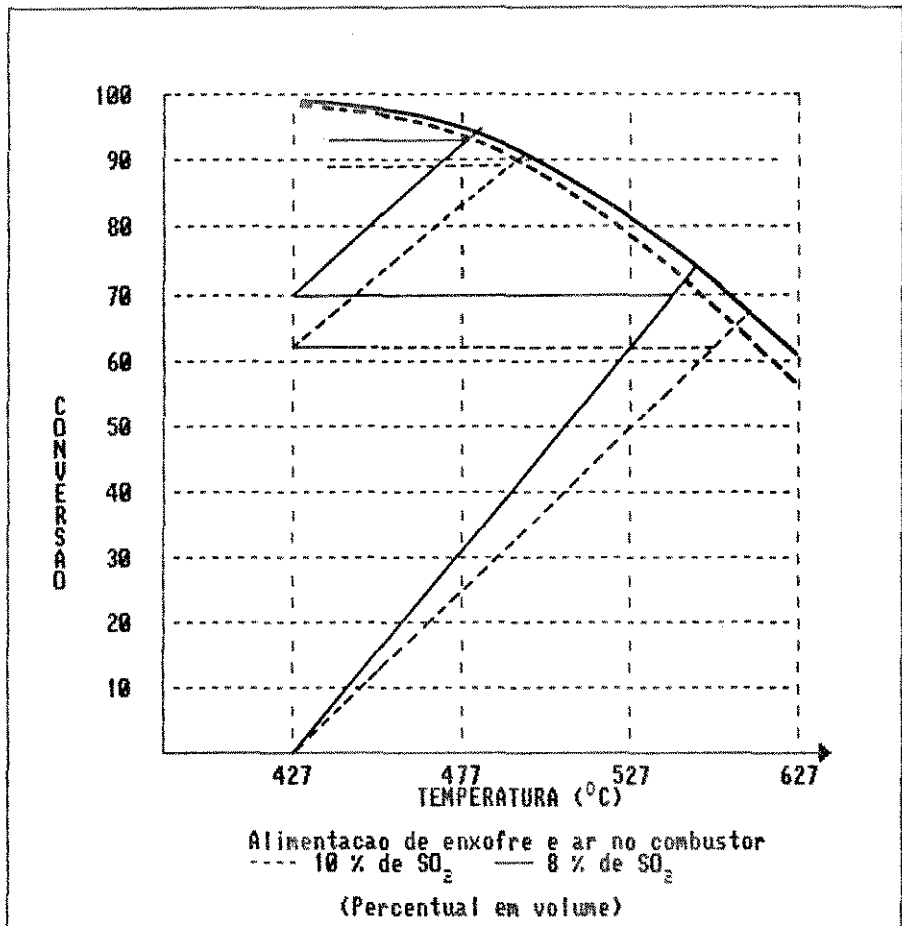
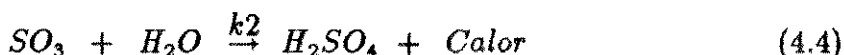


Figura 4.1: Curvas de Equilíbrio e diagrama de operação

4.1.3 Absorção do Trióxido de Enxofre

A expressão 4.4, indica a reação do trióxido de enxofre com água, cujo produto é o ácido sulfúrico. Esta reação é altamente exotérmica e conseqüentemente o monitoramento da temperatura torna-se necessário.



Admitindo-se uma massa gasosa contendo SO_3 , em contato com água, uma grande quantidade do ácido sulfúrico na forma mista (50 a 70 % de H_2SO_4) é obtida. Isto é decorrente da reação do trióxido de enxofre com vapor de água e sua posterior condensação, formando pequenas gotas de ácido, cujo baixo valor comercial é desestimulador (designação comercial, ácido sulfúrico misto). Para evitar a formação do ácido sulfúrico misto, é utilizado o ácido sulfúrico de alimentação, em uma concentração de 98 % na torre da absorção, com pequena quantidade de água, que é absorvida de forma a obter o ácido sulfúrico em concentrações superiores. A operação com H_2SO_4 98% a 98.5%, é efetuada para evitar a liberação de vapor de água (formação do ácido misto), permitindo uma absorção do trióxido de enxofre completa. A concentração do ácido circulante é aumentada pela formação de mais ácido com concentrações maiores às da corrente de alimentação, mediante a reação do trióxido de enxofre com água.

A absorção do trióxido em água resulta num aumento da temperatura e concentração do ácido sulfúrico, e deve ser controlada de forma a não exceder a 107 °C, o que implica em danos materiais nos equipamentos.

A concentração do ácido sulfúrico na saída da coluna, para uma boa absorção está na faixa de 99% à 99.5 %.

4.2 "Flowsheet" do Processo de Fabricação de H_2SO_4

4.2.1 Introdução

Nesta seção são propostas as condições das correntes e das unidades modulares do caso estudo, planta de ácido sulfúrico, mediante utilização de técnicas de simulação não sequencial.

A utilização de simuladores permite que sejam efetuados cálculos das condições de correntes e dos parâmetros das operações unitárias através de balanços de massa, momento e energia.

O emprego da metodologia simultâneo modular possibilita a representação de processos químicos e petroquímicos, com grande versatilidade com relação a interface

usuário/"software".

A seguir são apresentadas as etapas envolvidas na elaboração do "flowsheet".

4.2.2 Sistemática usada na elaboração do "flowsheet"

A construção do "flowsheet" do processo de fabricação de ácido sulfúrico pode ser dividida nas seguintes etapas:

1. Escolha do método de predição das propriedades termodinâmicas, físicas e químicas;
2. Seleção dos compostos químicos;
3. Definição das correntes do processo, mediante especificação das funções de estado, fluxos e composição;
4. Construção do diagrama de fluxo do processo, através da seleção das operações unitárias envolvidas, atribuindo a elas os parâmetros operacionais e unindo as correntes de forma que sejam feitos os cálculos das entradas (ou saídas), conforme grau de liberdade estabelecido pela hierarquia no desenvolvimento do programa executivo;

4.2.3 Predição das Propriedades

O modelo de predição das propriedades, Peng-Robinson Stryjek e Vera (PRSV) foi utilizado para o cálculo das funções de estado. Este modelo é obtido através de duas modificações da equação original de Peng-Robinson (PR), as quais permitem sua aplicação a sistemas não-ideais. Embora seja uma equação de estado relativamente nova, sua utilização tem mostrado bons resultados para a predição de curvas de pressão de vapor de componentes puros e de misturas, com maior precisão quando aplicada a sistemas operando a baixas pressões (Hyprotech, 1991).

Uma das modificações propostas por Stryjek e Vera (Hyprotech, 1991), para a equação de estado de Peng-Robinson está na expansão do " α ", termo que vem a ser função do fator de acentricidade e do parâmetro empírico, k_i , usado no ajuste da pressão de vapor do componente puro, como demonstrado abaixo:

$$\alpha_i = [1 + K_i(1 - T_r)^{0.5}]^2 \quad (4.5)$$

$$k_i = k_{0i} + k_{1i}(1 + T_{r,i})^{0.5}(0.7 - T_{r,i}) \quad (4.6)$$

$$K_{0i} = (0.378893 + 1.4897153\omega_i - 0.17131848\omega_i^2 + 0.0196554\omega_i^3) \quad (4.7)$$

Tabela 4.2: Comparação entre os resultados obtidos por PRSV e PR

Grupo de Componentes	PRSV		PR	
	Médio(%)	Máx.(%)	Médio(%)	Máx.(%)
Hydrocarbonetos	0.95	2.10	2.50	7.71
Aminas	4.66	8.56	11.39	32.11
Alcôois	3.93	8.97	19.13	74.40
Cetonas	0.91	1.90	3.51	15.19
Aldeídos	1.88	3.79	5.41	19.13
Ésteres	1.57	3.76	3.75	15.05
Ac. Carboxílicos	1.60	3.99	12.19	50.92
Halo-hydrocarbonetos	1.39	2.75	3.21	13.40
Nitrilas	0.82	1.74	5.02	14.60
Fenóis	1.13	2.61	3.61	8.66
Ésteres	1.09	2.30	3.66	12.06

onde:

K_{1i} = parâmetro característico do componente puro, e ω_i = fator acêntrico;

O termo ajustável, K_{1i} , é obtido por regressão para todos os componentes puros contidos na livreria de componentes da simulação. Resultados de testes preliminares mostram que a equação de estado de PRSV, tem apresentado melhores resultados do que a equação de PR, como ilustrado na Tabela 4.2.

A segunda modificação consiste em um novo conjunto de regras de mistura. Regras de mistura convencionais são usadas para o parâmetro volume e energia em misturas, mas o termo cruzado, a_{ij} , é modificado para permitir a forma dependente da composição. Embora duas regras de mistura diferentes sejam propostas na literatura (Stryjek, 1986), o procedimento de cálculo neste trabalho incorpora somente a expressão de Margules para o termo cruzado como a seguir:

$$a_{ij} = (a_{ii}a_{jj})^2(1.0 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}) \quad (4.8)$$

onde: $k_{ij} \neq k_{ji}$

Deve ser observado que se for utilizado $K_{ij} = K_{ji}$ a expressão original de Peng-Robinson é obtida.

4.2.4 Componentes

Uma vez selecionado o modelo de propriedades, faz-se necessário a escolha dos componentes que serão utilizados na especificação das correntes.

Uma vasta quantidade de componentes encontra-se armazenado na livreria de componentes puros. A apresentação da livreria é efetuada imediatamente após a escolha do modelo termodinâmico, sendo distribuída de forma restritiva à aplicabilidade dos métodos de predição de propriedades químicas.

No processo de fabricação de ácido sulfúrico, são utilizados sete elementos químicos, como mostrado abaixo:

1. Enxofre sólido;
2. Enxofre líquido;
3. Oxigênio;
4. Dióxido de enxofre;
5. Trióxido de enxofre;
6. Ácido sulfúrico; e
7. Água.

4.2.5 Operações unitárias

A união das correntes do processo com as operações unitárias levam à construção do flowsheet do processo. Para tanto é necessário estabelecer procedimentos de análise de forma a garantir que o sistema físico (processo), apresente uma boa representação por módulos de unidades operacionais, construídos mediante modelagem matemática, de forma a estabelecer o comportamento mais próximo possível do sistema físico.

Através destas avaliações são utilizadas as seguintes unidades modulares:

1. Reatores químicos - "Reactor";
2. Colunas de absorção - "Absorber";
3. Trocadores de calor - "Heat Exchanger" ;
4. Aquecedores e resfriadores - "Heater" e "Cooler";
5. Misturadores de Corrente - "Mixer";

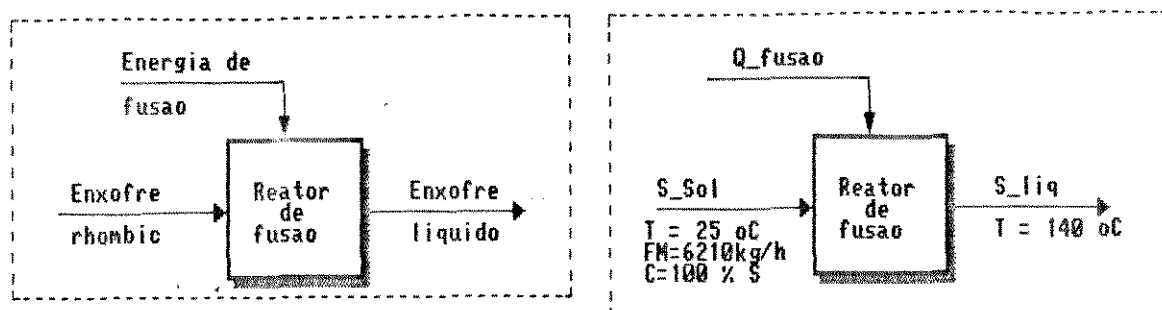


Figura 4.2: Representação da unidade de fusão de enxofre sólido

- 6. Divisores de corrente - "Tee";
- 7. Módulos de tubos - "Pipe-Segment";

4.2.6 Caso estudo

No processo de fabricação de ácido sulfúrico o enxofre sólido a temperatura ambiente (25 °C e pressão de 1 atm), é fundido mediante utilização de reator estequiométrico, operando de forma "duty" (adição de calor através da corrente energética Q-Fusão), possibilitando a mudança de fase da corrente de alimentação. Na unidade adotada (reator estequiométrico), a aproximação consiste em um tanque de fusão, onde fluxo de calor através de vapor de água permite a fusão de toda massa reagente. Neste caso não há reação química, e a utilização de reator foi um artifício adotado na elaboração do "flowsheet" do processo, como ilustrado na Figura 4.2. Para computar os balanços de massa e energia é necessário que o coeficiente estequiométrico de reagentes e produtos sejam iguais a unidade, como expressão abaixo:



Como dito anteriormente atribui-se coeficiente -1 para os reagentes e 1 para os produtos.

A representação mediante módulo independente da unidade de combustão, variáveis de estado e as correntes adotadas na simulação são apresentados na Figura 4.3.

A corrente contendo enxofre líquido é misturado com a corrente de oxigênio puro e conduzido a unidade de combustão. A combustão da mistura M(S-líq+Ar1), obtida através da mistura do enxofre líquido e oxigênio é reagida num reator estequiométrico, operando adiabaticamente. A operação adiabática do reator garante que toda energia gerada pela reação química seja transferida para corrente de saída, evitando-se perdas para o meio ambiente. O remoção do excesso de energia na corrente (especificação

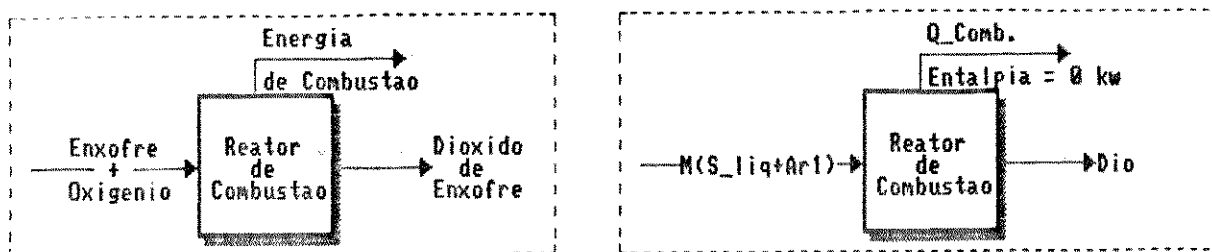


Figura 4.3: Representação da unidade de combustão de enxofre sólido

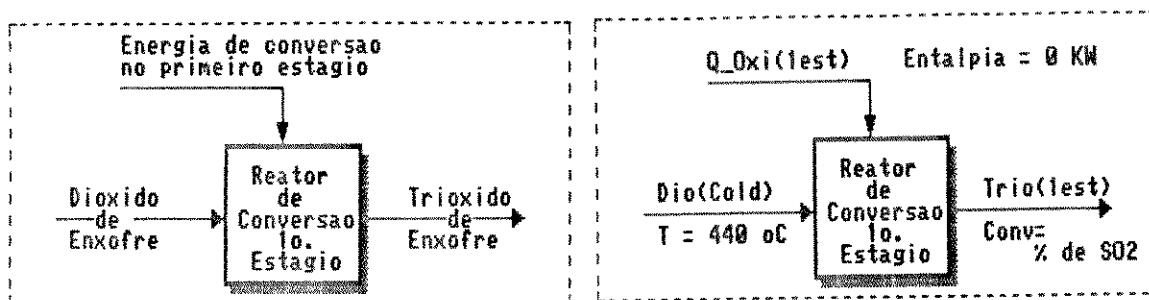


Figura 4.4: Representação da unidade de oxidação de SO₂- Leito 1

de projeto) é feita através da utilização do trocador de calor do tipo tubo-carcaça. A corrente efluente do reator de combustão, contendo uma mistura de dióxido de enxofre e oxigênio escoa internamente aos tubos e externamente escoa o refrigerante (água) responsável pela remoção do excesso de energia, até que sejam satisfeitos os balanços térmicos, através da avaliação da especificação. A corrente contendo dióxido de enxofre e oxigênio, efluente do reator, é conduzida ao conversor de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre.

A oxidação do SO₂ requer o controle da conversão e da temperatura no reator em cada estágio. Como são quatro os estágios do conversor, a sistemática utilizada é a de que cada leito constitui uma operação isolada de reator estequiométrico, juntamente com trocadores de calor intermediários em cada estágio. Na Figura 4.4, é mostrado o primeiro estágio do conversor.

No processo de contato, normalmente duas remoções intermediárias são efetuadas para permitir que o produto final seja obtido numa concentração de 99% a 99.5 % de H₂SO₄, devido a diminuição da temperatura da massa reagente que provoca o deslocamento do equilíbrio químico em direção aos produtos.

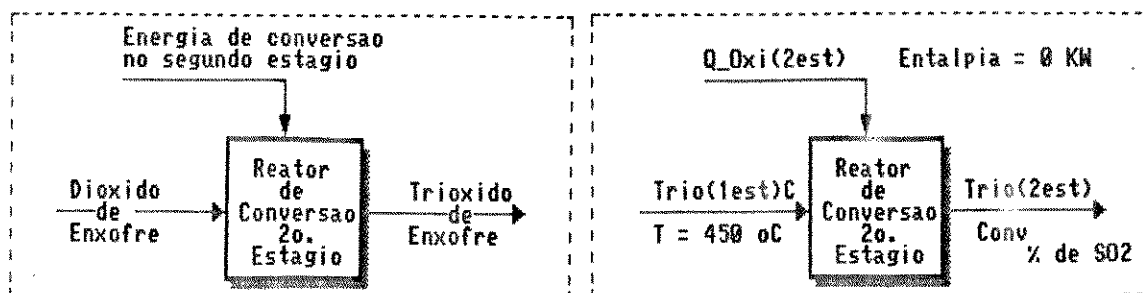


Figura 4.5: Representação da unidade de oxidação de SO₂-Leito 2

A corrente proveniente do primeiro estágio do conversor é conduzida ao trocador de calor, e após refrigeração, retorna à operação de oxidação de dióxido de enxofre, com temperatura de 450 °C como representado na Figura 4.5.

Aproximadamente 80 % do dióxido de enxofre produzido, é convertido a trióxido e através da absorção em água, obtém-se o ácido sulfúrico. O dióxido de enxofre não reagido, proveniente da coluna de absorção intermediária é aquecido a temperatura de 440 °C, mediante dois trocadores de calor em série. A operação dos dois trocadores é feita através da transferência de calor da corrente proveniente do segundo conversor para a corrente de retorno da coluna de absorção intermediária (ver Figura 4.6).

A coluna de absorção intermediária apresenta a seguinte configuração, as correntes de alimentação são conduzidas à base e ao topo, respectivamente. No topo, a coluna é alimentada com ácido sulfúrico 98%, e na base com o trióxido de enxofre.

O contato entre o trióxido e a água promove a absorção e reação, produzindo ácido sulfúrico concentrado (aproximadamente 99 %). O produto de fundo da coluna é composto de ácido sulfúrico, com concentração superior a de alimentação, e no topo a parte de dióxido de enxofre e oxigênio não reagidos é reciclada para as unidades de conversão 3 e 4.

Para efeito de aproximação dos cálculos de balanço de massa e energia na coluna de absorção com reação química (não sendo possível sua aproximação mediante unidades modulares contidas no simulador Hysim), fez-se a associação de colunas de absorção com reatores químicos. Isto permite a elaboração do "flowsheet" sem perda de qualquer informação, uma vez que as unidades do processo, para os propósitos do presente trabalho, são consideradas como "caixas pretas".

Uma alternativa para resolver este problema seria o desenvolvimento de um programa que permitisse a simulação de torres de absorção com reação química, através de interface que torna-se possível a troca das informações do "flowsheet" em estudo com algoritmos

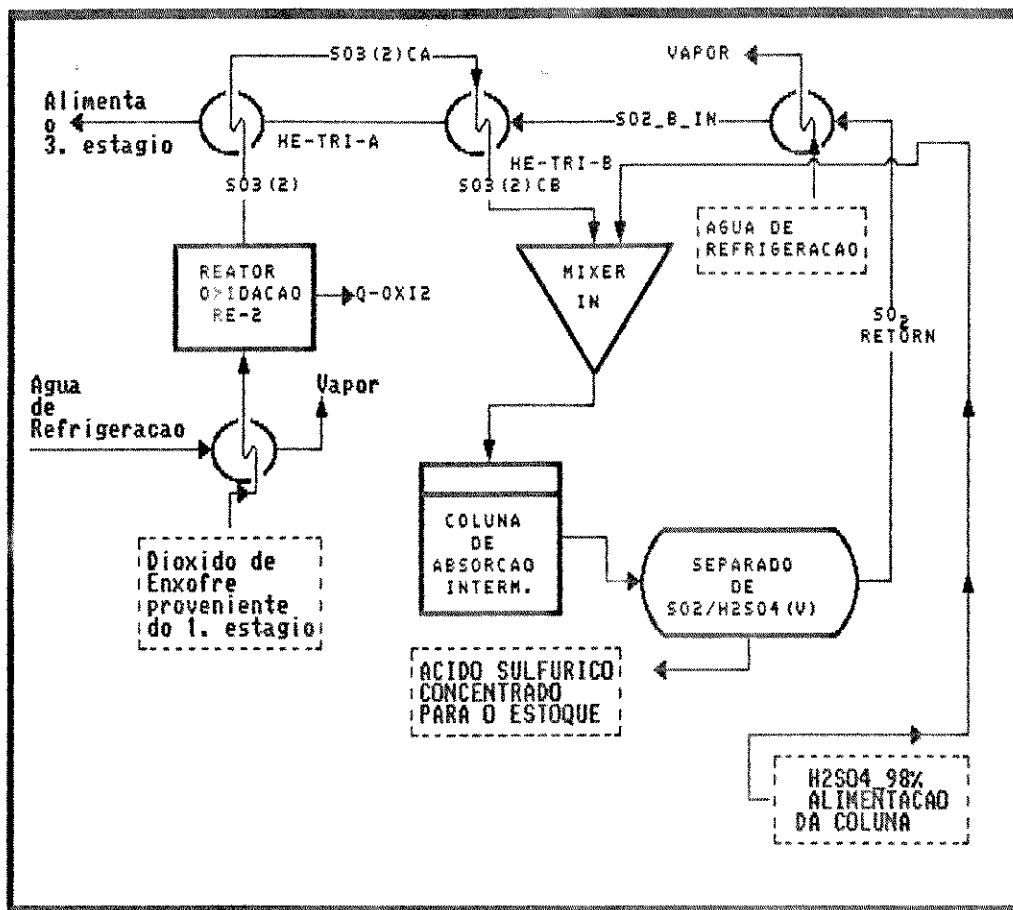


Figura 4.6: Representação da unidade de absorção intermediária

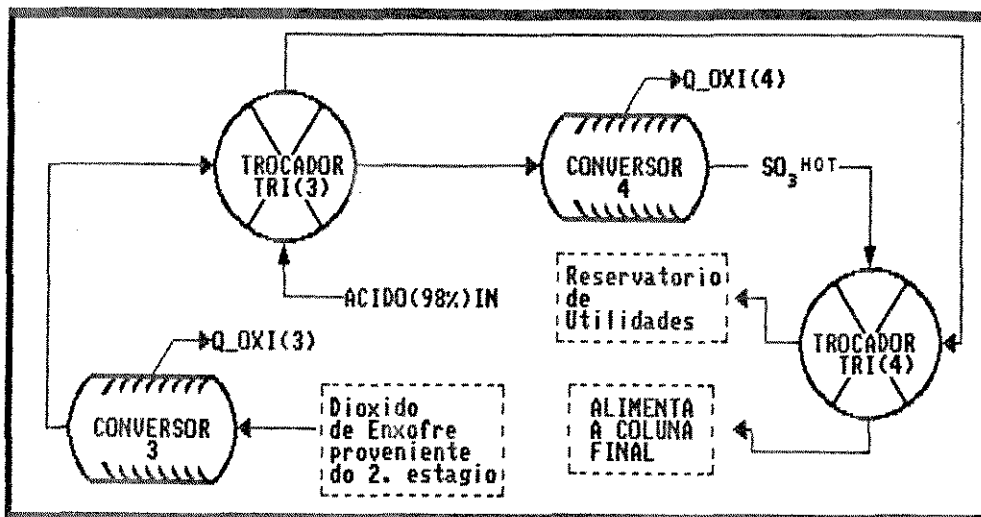


Figura 4.7: Representação da unidade de conversão de SO_2 - Leito 3 e 4

externos ao ambiente de trabalho como discutido na seção de Sugestões.

Através desta metodologia, a energia do sistema, da coluna de absorção, do reator e do separador de fases são conservadas. A aproximação efetuada é mostrada na Figura 4.6.

A corrente de reciclo contendo dióxido de enxofre e oxigênio é conduzida ao conversor de dióxido, terceiro e quarto estágio, respectivamente, com refrigeração intermediária como apresentado na Figura 4.7 e na Figura 4.8.

Na torre de absorção final é efetuada a reação do trióxido de enxofre com água proveniente do quarto estágio do conversor, como apresentado na Figura 4.8. Reator e separador fazem parte desta unidade, conforme explicado anteriormente, onde o dióxido de enxofre não convertido nos quatro estágios é lançado à atmosfera, e o ácido sulfúrico concentrado é encaminhado aos tanques de armazenagem.

4.3 Análise de sensibilidade paramétrica

4.3.1 Introdução

Plantas químicas apresentam interações entre as correntes e as unidades operacionais, que estão sujeitas a sensíveis variações na alimentação, nos reciclos, nas temperaturas, nas pressões das correntes, na atividade do catalisador, entre outras. Isto faz com que o comportamento como um todo seja alterado, levando a gastos excessivos de energia, operações instáveis, até mesmo causando falhas mecânicas e problemas de controle, comprometendo assim a qualidade do produto final.

Portanto a compreensão a nível global e local do processo químico, é indispensável

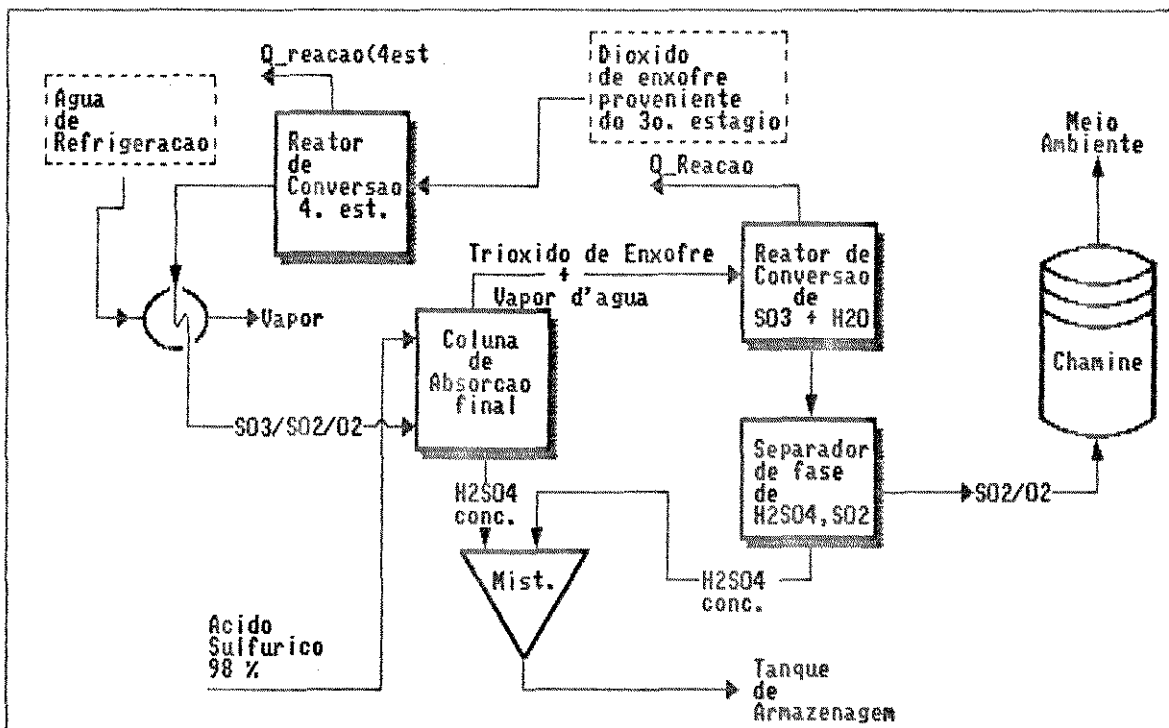


Figura 4.8: Unidade de conversão de SO₂ - Leito 4 e coluna de absorção final

na busca de projetos e situações de operações, onde a estabilidade, segurança e produtividade possam ser alcançadas (Chien, 1991).

A simulação de plantas químicas complexas constitui uma ferramenta de grande interesse no estudo da performance de processos. É possível assim considerar o grande número de correntes e parâmetros operacionais envolvidos que devem ser avaliados mediante estudo de sensibilidade paramétrica.

O intuito é coletar o maior número possível de causas e efeitos, quando o processo é submetido a perturbações que são inerentes ao projeto e à operação, de forma a estabelecer políticas de controle que façam com que o sistema apresente a melhor performance e segurança em uma ampla faixa de operação de plantas química.

Como já dito anteriormente, nesta seção, pretende-se identificar as limitações de projeto e operação da planta de ácido sulfúrico, mediante utilização de técnicas de simulação não sequencial, onde são admitidas perturbações nas vazões das correntes de alimentação.

Processos flexíveis, implicam em que os custos de implantação e operação devem ser considerados e inclusive pode ser necessário o uso de controladores de fluxo, de forma a manter as especificações de projeto através de operações controladas, mesmo que perturbações externas ou internas venham a ocorrer.

Na sistemática adotada procura-se avaliar a sensibilidade do processo para mudanças nas condições estabelecidas de projeto e especificações de matérias primas.

1. Mudança na composição das matérias primas;
2. Mudanças nas condições climáticas;
3. Violação das restrições operacionais de temperatura, pressão e fluxos especificados no projeto;
4. Operação superdimensionada ou subdimensionada dos trocadores de calor;

4.3.2 Aspectos gerais no estudo de sensibilidade paramétrica

A metodologia de análise proposta, faz uso de técnicas de simulação que permitem caracterizar perturbações, e rapidamente verificar os efeitos sob o processo, de forma a detectar pontos de estrangulamento, que restringem uma maior produção, regiões sensíveis a mudanças de temperatura e o efeito destas na performance global do processo.

De uma maneira geral, através da análise das restrições procura-se identificar os pontos críticos do processo, que limitam a performance de cada equipamento e do processo como um todo, mediante restrições de projeto ou por limitações operacionais.

A análise global de pontos críticos, identificados mediante estudo de sensibilidade paramétrica, também conduzem a estudos de análises local do processo (como apresentado no capítulo "Otimização do conversor de dióxido de enxofre"), problemas de transporte e controle quanto mudanças ambientais são verificadas.

Basicamente, a metodologia desenvolvida neste trabalho consiste nas seguintes etapas:

- Levantar as restrições de cada operação do processo;
- Perturbar as entradas de forma a verificar qual o comportamento das variáveis de projeto e do processo;
- Análise da performance energética, na presença de perturbações; e
- Identificar pontos limitantes do processo, de maneira a estabelecer relações entre as correntes e as unidades do processo.

Entre os benefícios desejados pode-se citar, a procura de um produto de maior qualidade, baixos gastos com energia, e a operação flexível e segura.

4.3.3 Restrição 1: Relação S/O₂

A corrente de alimentação do misturador de enxofre líquido e oxigênio deve ser mantida constante, de maneira que a relação do enxofre líquido e oxigênio permaneça na faixa de 0.8 a 1.2. Desta maneira é possível se alcançar uma concentração de dióxido de enxofre na faixa de 8 a 12 na câmara de combustão de enxofre.

4.3.4 Restrição 2: Temperaturas no Conversor de SO₂

Esta condição é importante no processo de fabricação de ácido sulfúrico pelo processo de dupla absorção, e deve ser avaliada isoladamente, a fim de otimizá-la a nível local e posteriormente a nível global. Como a conversão em cada estágio é controlada pela temperatura de operação no leito catalítico, a caracterização das faixas de temperatura de operação devem ser determinadas e corretamente administradas, de forma a maximizar a conversão de dióxido de enxofre. Na Tabela 4.3 (Shereve, 1977), são mostradas as características iniciais de operação, bem como as faixas de temperaturas e conversões.

4.3.5 Restrição 3: Operação dos Trocadores de Calor

Para os trocadores de calor, as restrições operacionais estão associadas à recuperação maximizada de energia. O trocador de calor deve transferir uma quantidade de energia

Tabela 4.3: Temperatura e conversão percentual em cada estágio no conversor de oxidação de dióxido de enxofre

Estágio do Conversor	Temperatura em °C	Conversão equivalente, %
Gás afluente ao primeiro estágio	410	
Gás efluente do primeiro estágio	601.8	74
Elevação de temperatura	191.8	
Gás afluente ao segundo estágio	438	
Gás efluente do segundo estágio	485.3	18.4
Elevação de temperatura	47.3	
Gás afluente ao terceiro estágio	432	
Gás efluente do terceiro estágio	443	4.3
Elevação de temperatura	11	
Gás afluente ao quarto estágio	427	
Gás efluente do segundo estágio	430.3	1.3
Elevação de temperatura	3.3	
Elevação total de temperatura	253.4	98.0

pré-definida, usando os utilitários disponíveis, tanto para o aquecimento como para a refrigeração como especificado em projeto, de forma a garantir as restrições do processo. Mantendo-se fixa a área de troca de calor, a transferência global de calor requerida é acompanhada pela variação da temperatura das correntes do processo.

4.3.6 Resultados

A partir do estudo do “flowsheet do processo de ácido sulfúrico”, admitiu-se perturbações nas vazões mássicas do enxofre sólido, e através destas alterações, posteriormente foram avaliados os efeitos. Para este estudo adotou-se a seguinte sistemática:

- Perturbações na vazão de enxofre sólido de:
 1. 10 %;
 2. 5 %;
 3. 0 % (corresponde as características de projeto das correntes e operações unitárias);
 4. -5 %;
 5. -10 %;

As observações relativas ao estudo de sensibilidade paramétrica serão apresentadas a seguir, assim como os efeitos na condição operacional em cada etapa do processo.

Nas Figuras 4.9, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 são apresentados os perfis de temperatura na entrada e na saída dos reatores de combustão de enxofre e reator de conversão de SO_2 a SO_3 , estágios 1 ao 4.

A operação do combustor de enxofre a SO_2 é apresentada na Figura 4.9.

Os efeitos nas condições operacionais decorrentes da perturbação na corrente de alimentação de enxofre sólido, na unidade de conversão do enxofre líquido atomizado com oxigênio, são diretamente dependentes de variações na vazão. Isto deve-se ao fato de que reações exotérmicas estão envolvidas.

A metodologia consiste em caracterizar perturbações que são comuns em processos químicos, como por exemplo na oscilação da composição da corrente de alimentação, devido aos mais variados tipos de matérias-primas (por exemplo de pontos de captação diferentes).

Na Figura 4.9, são mostrados os efeitos da diminuição gradual nas condições normais de operação (0 % de perturbação). Para vazões inferiores às de projeto, é verificada a diminuição da temperatura de saída da operação, causando problemas nas operações dos outros equipamentos e levando à diminuição na geração de calor. Isto implica

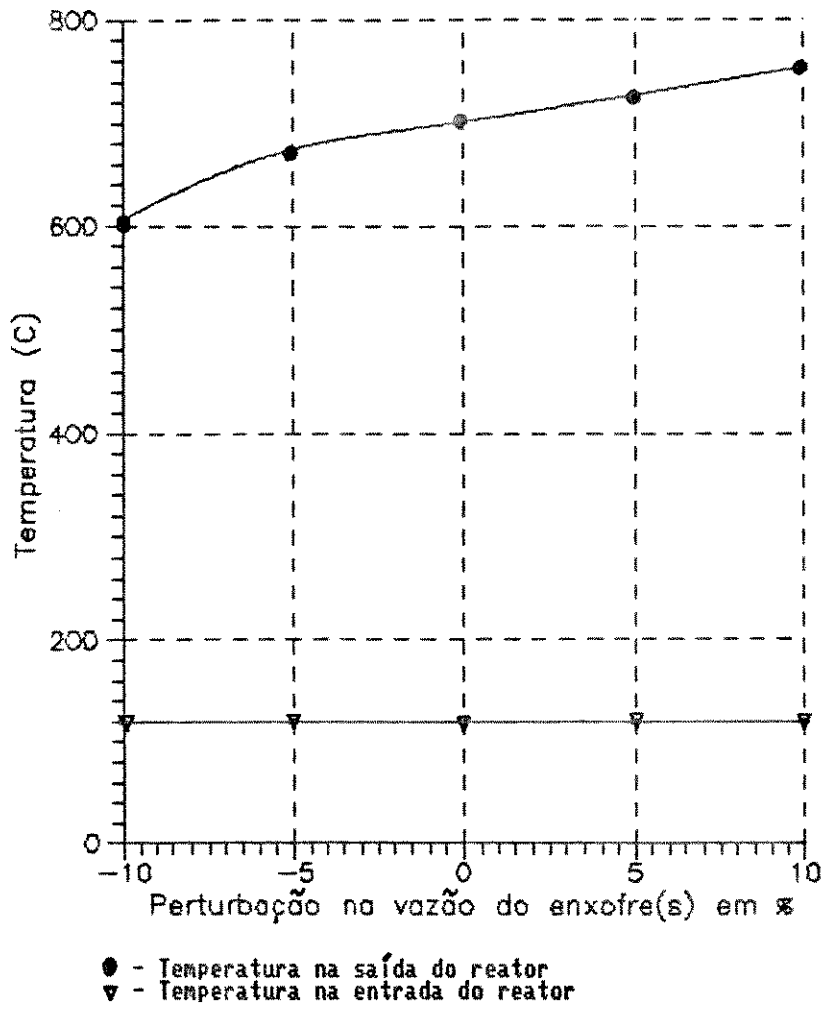


Figura 4.9: Reator de combustão de enxofre

inclusive na redução de utilidades (vapor), que deixam de ser reaproveitadas. Além do mais, a concentração do dióxido de enxofre na corrente de saída será inferior ao valor especificado em projeto (aproximadamente 10 a 11 % de SO_2), o que implica na operação subdimensionada. Com isto, a especificação do produto desejado, ácido sulfúrico 99 a 99.5 %, é possível que não seja alcançado em plantas de contato de dupla absorção.

Com taxas de alimentação superiores as de projeto (faixa de 0 a 10%) os danos de natureza física e operacional são ainda maiores, uma vez que a relação S/O_2 (que deve ser mantida na faixa de 1.0 a 1.2) é violada. Verifica-se que quantidades de enxofre líquido não são convertidas a SO_2 , no combustor, mesmo assim, a quantidade de enxofre em excesso causará um aumento significativo na concentração de SO_2 e temperatura da corrente efluente (Figura 4.9), o que levará à consequências trágicas, tais como:

1. Trocador de calor situado após o combustor estará subdimensionado em relação aos parâmetros de projeto;
2. Temperaturas acima dos valores especificados serão alcançadas na alimentação do conversor, onde as conversões de SO_2 não serão atingidas, além de provocar danos ao leito catalítico;
3. A concentração do SO_2 no conversor de dióxido de enxofre será superior ao especificado em projeto, o que acarreta em baixa taxa de SO_3 na saída de cada leito devido às altas temperaturas (reação exotérmica). Também será acelerada a desativação do catalisador e finalmente, serão obtidas concentrações de ácido sulfúrico economicamente inviáveis (pelo processo de contato com dupla absorção).

Na Figura 4.10 são mostradas as alterações nas condições de projeto do trocador de calor (área de troca fixada em projeto), que deveriam atuar de maneira a reduzir a temperatura da corrente proveniente do combustor de enxofre, de 800 °C para 390 °C. O perfil decrescente do coeficiente global de transferência de calor (UA), no trocador de dióxido de enxofre, com o aumento da perturbação é consequência da diminuição e aumento da relação de enxofre líquido e oxigênio na mistura de S/O_2 que alimenta o combustor de enxofre. O efeito da perturbação na vazão de enxofre sob a área de troca (A), pode ser observado na Figura 4.10. Para UA constante os fluxos de calor (provenientes da reação de combustão) são crescentes, o que implica na operação subdimensionada, e refrigeração inadequada.

A operação do conversor de dióxido a trióxido de enxofre, apresenta sensibilidade ainda maior do que a do combustor de enxofre, devido em parte à reação do SO_2 com O_2 , que ocorre em temperaturas elevadas, fazendo com que os efeitos inversos (reação de formação do SO_2 é favorecida) prevaleçam. A Figura 4.11 mostra os perfis de temperatura para perturbações na vazão de enxofre, no primeiro leito do conversor de dióxido de enxofre.

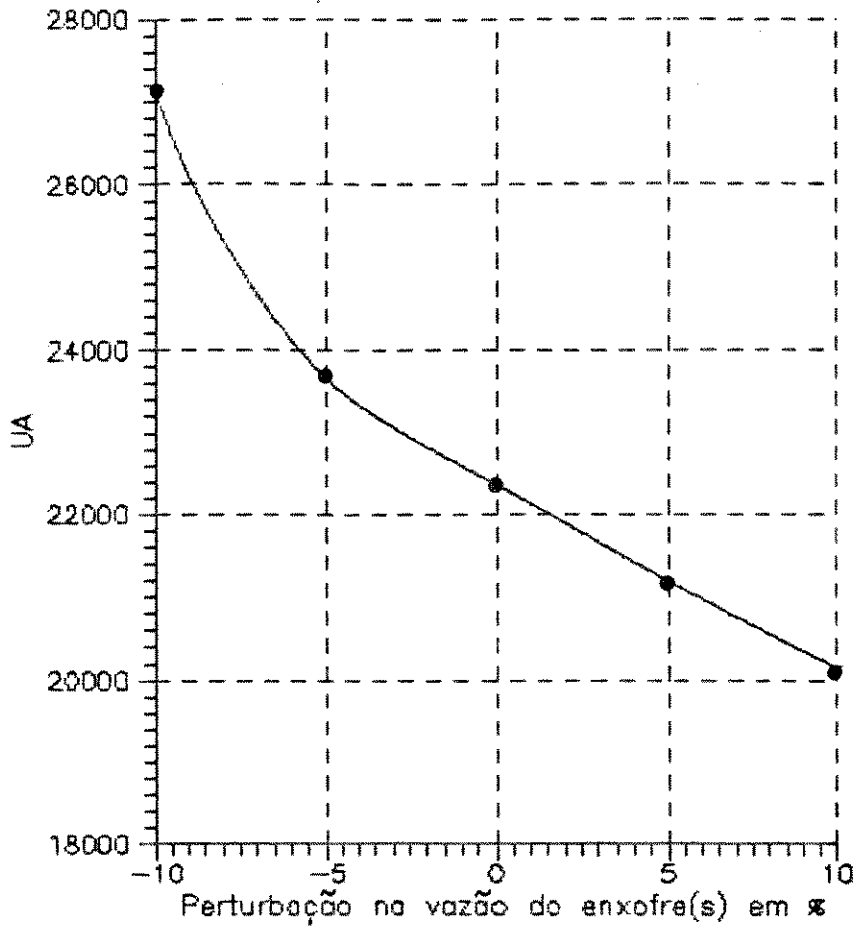


Figura 4.10: Comportamento do UA mediante perturbações na vazão de enxofre de alimentação

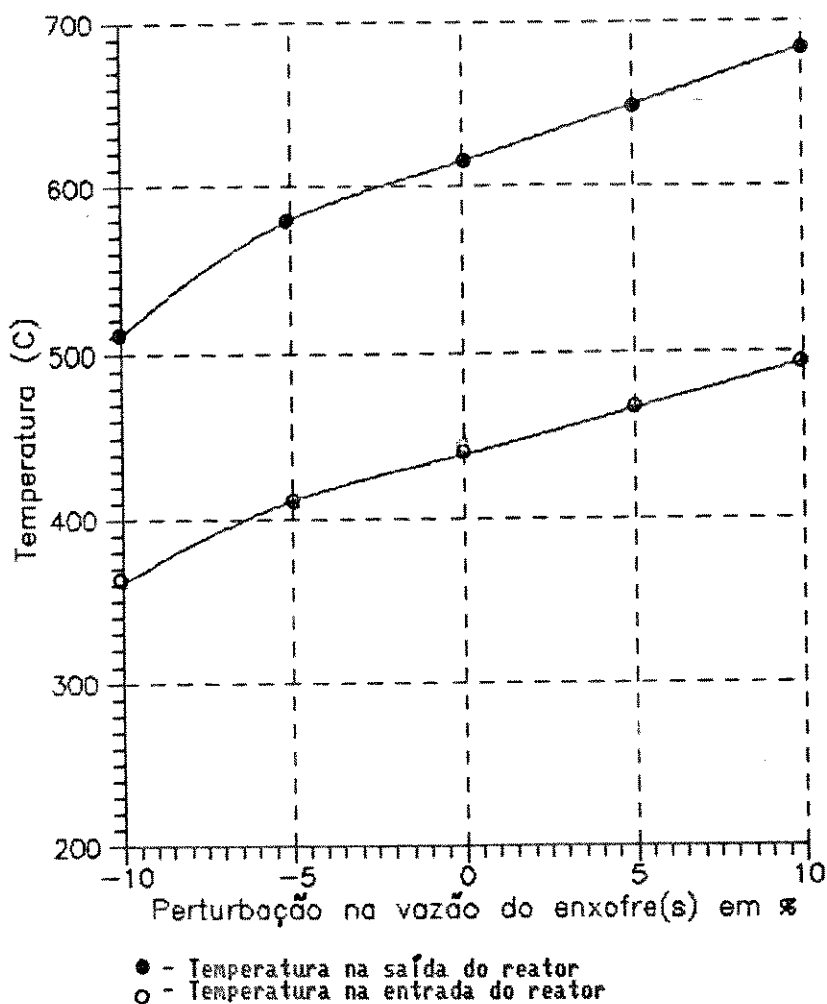
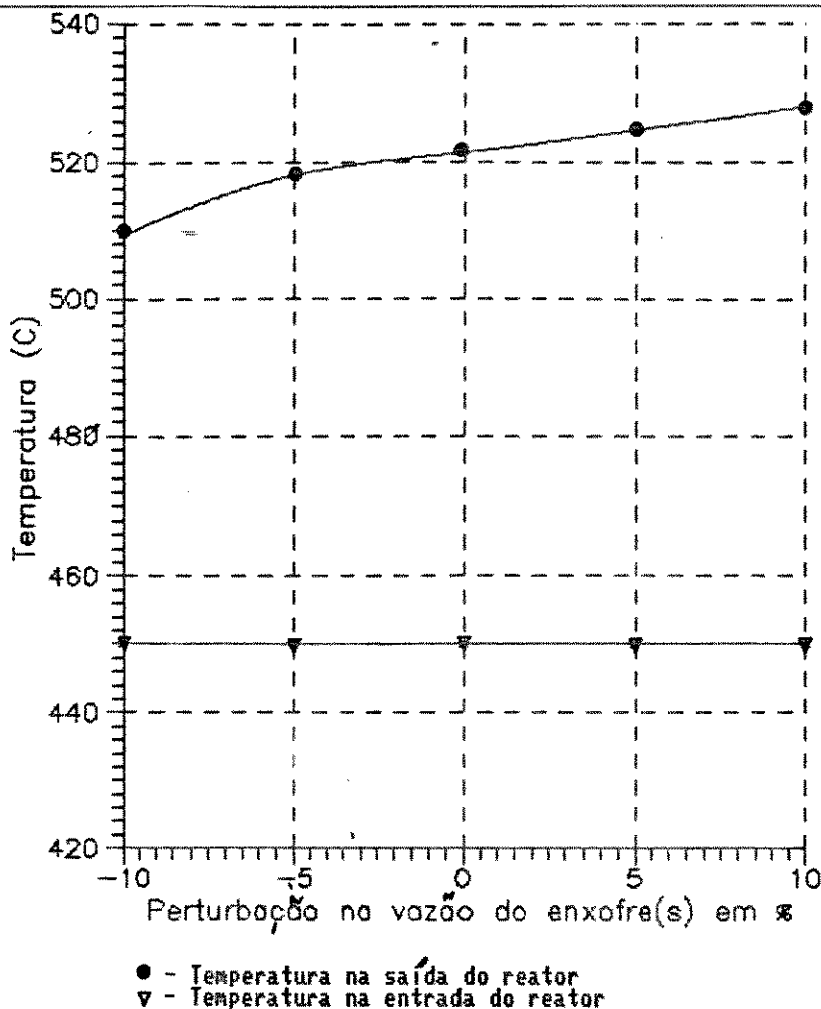


Figura 4.11: Reator de conversão de SO_2 a SO_3 - Leito 1

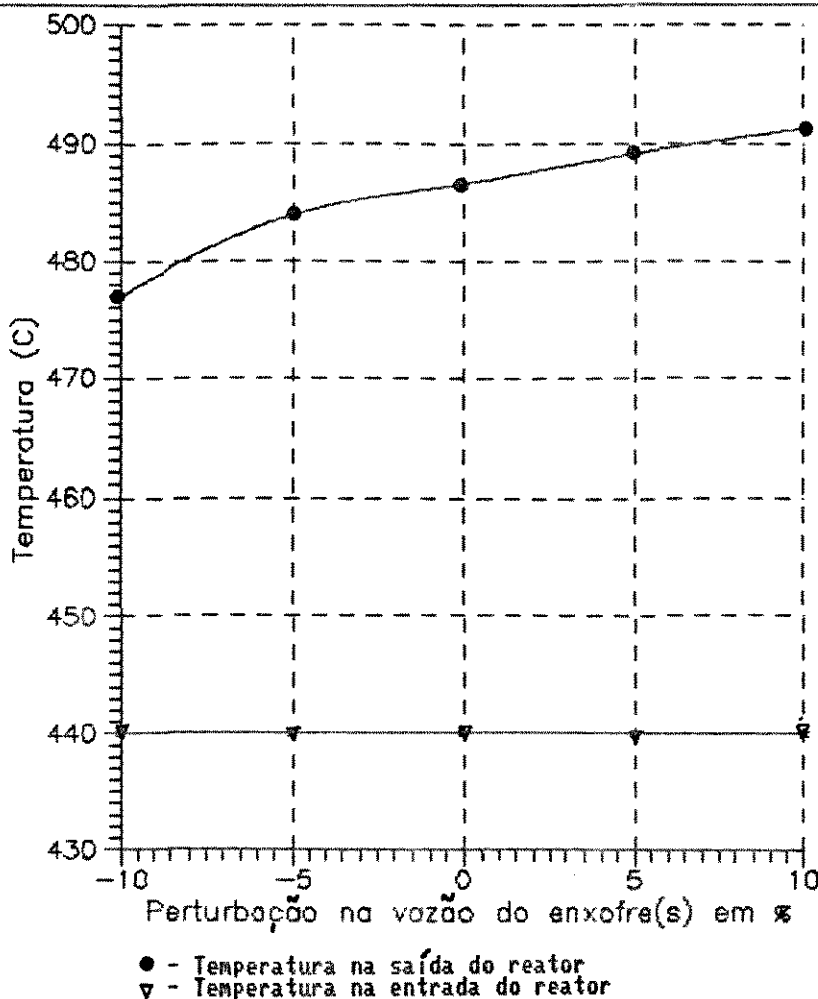
Figura 4.12: Reator de conversão de SO_2 a SO_3 - Leito 2

O perfil do segundo leito é apresentado na Figura 4.12, e a Figura 4.13 mostra o comportamento do terceiro leito.

A Figura 4.14 corresponde à operação no quarto leito do conversor catalítico de pentóxido de vanádio.

Através dos perfis de temperatura de saída do reator, para alteração na vazão mássica de enxofre sólido, é possível se constatar que mudanças nesta variável fazem com que as condições operacionais pré-estabelecidas no projeto se modifiquem, tornando economicamente inviável a fabricação de ácido sulfúrico. Isto se deve principalmente à diminuição da conversão de dióxido a trióxido, além do efeito direto na performance dos trocadores de calor junto às unidades de conversão.

As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 (curvas inferiores), mostram que a temperatura permanece constante para perturbações na vazão de enxofre, devido ao fato das temperaturas de entrada serem parâmetros conhecidos e pré-estabelecidos baseados na condição de

Figura 4.13: Reator de conversão de SO_2 a SO_3 - Leito 3

operação ótima.

A seguir, o consumo energético global do processo é analisado nos leitos catalíticos 1, 2 e 3, cujas conversões são maiores e, portanto, a geração de calor é mais acentuada. Como consequência, são mais significativos os problemas de sensibilidade relacionados com a temperatura e conversão.

A Figura 4.15 ilustra o problema da sensibilidade da conversão de SO_2 (maior no primeiro estágio). Verifica-se que uma maior geração de calor ocorre, quando oscilações na vazão de alimentação são efetuadas.

Através da Figura 4.15, pode ser observado que a energia gerada, devido à reação do dióxido a trióxido de enxofre, eleva-se com o aumento da vazão, o que de uma forma geral seria desejável. No entanto, como as restrições operacionais do conversor com relação à obtenção de trióxido de enxofre e as temperaturas de saída em cada leito estão

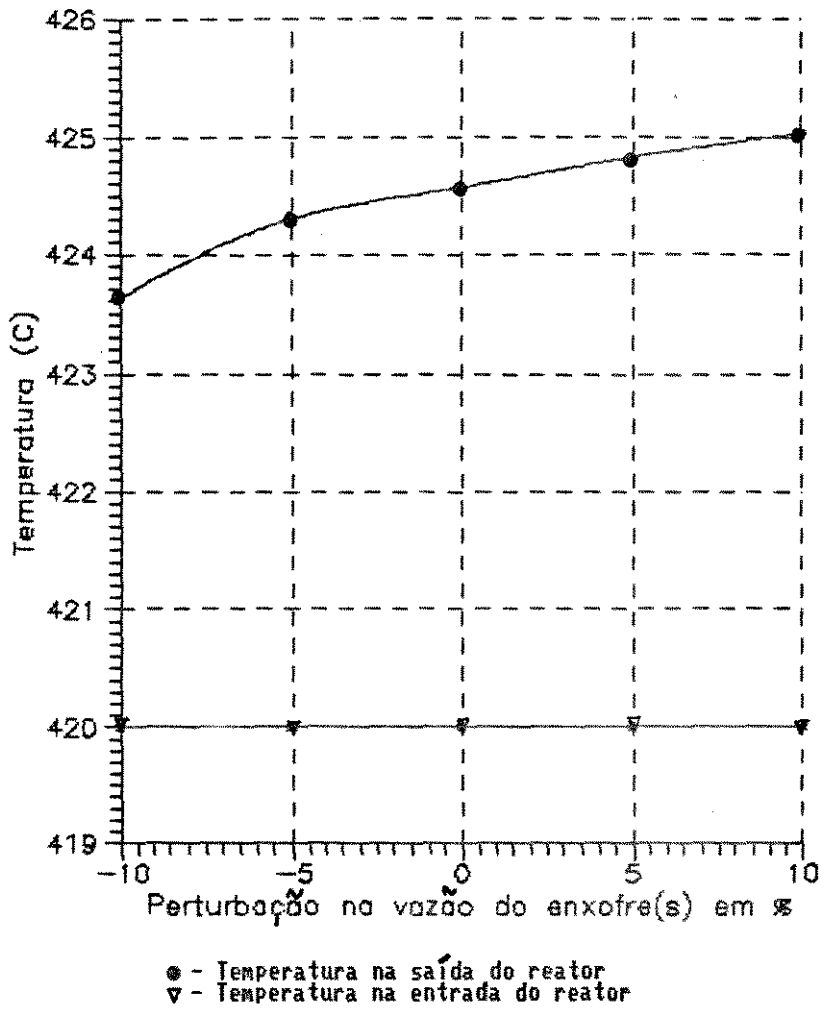


Figura 4.14: Reator de conversão de SO_2 a SO_3 - Leito 4

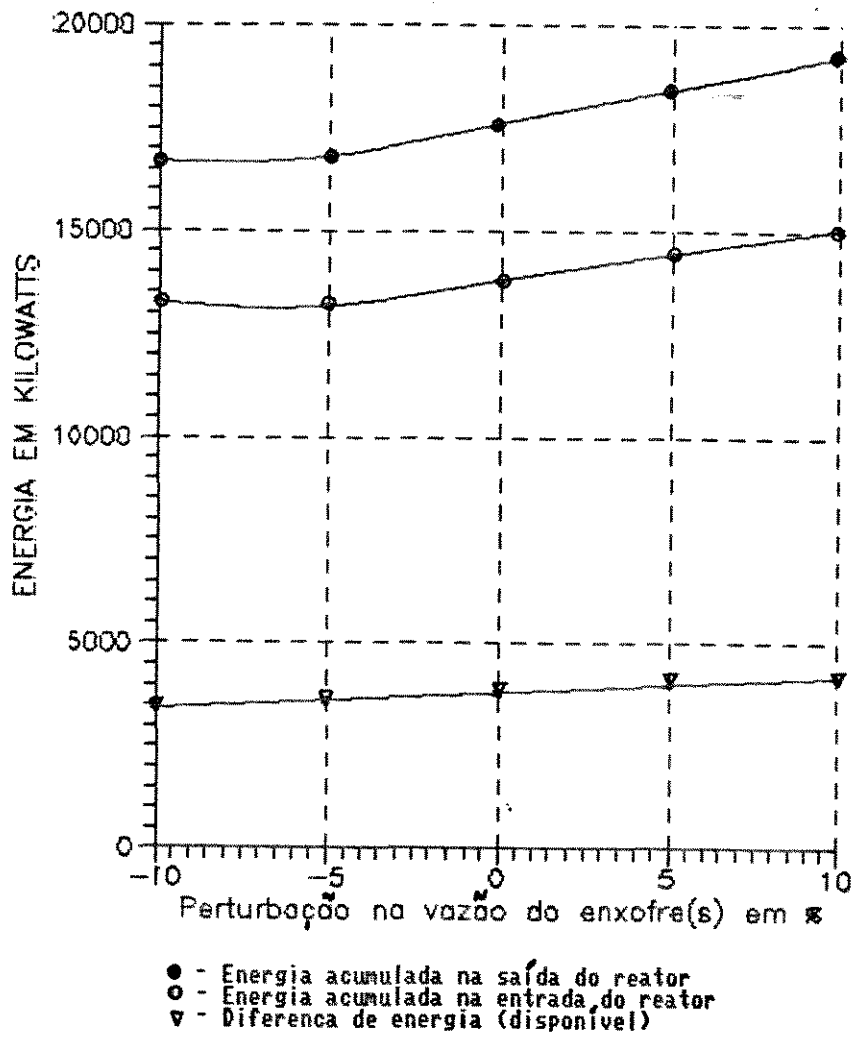


Figura 4.15: Comportamento energético do conversor de SO_2 a SO_3 -Leito 1

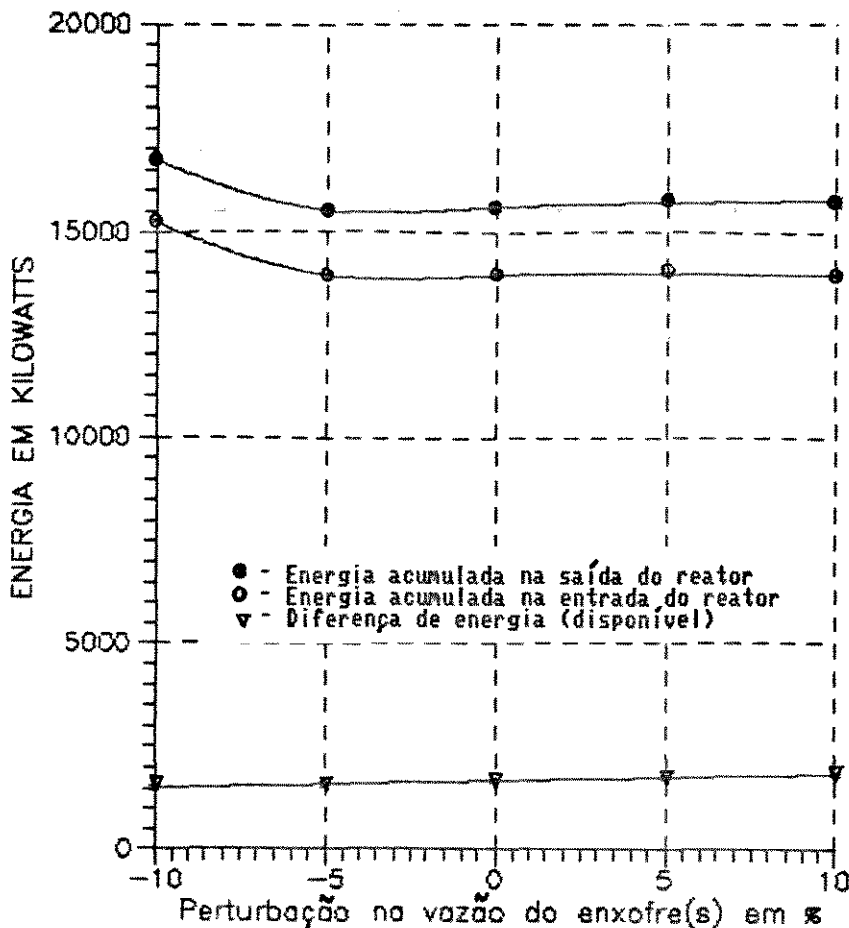


Figura 4.16: Comportamento energético do conversão de SO_2 a SO_3 - Leito 2

diretamente relacionadas com a conversão, também afetando a integridade do leito. Esta quantidade em excesso implica na redução da performance do processo de fabricação de ácido sulfúrico devido às baixas taxas de trióxido de enxofre obtidas.

A mesma análise é aplicada para os estágios 2 e 3 como mostrado nas Figuras 4.16 e na Figura 4.17.

Finalmente a análise da performance energética do processo é avaliada com respeito às perturbações nas condições de alimentação de enxofre sólido inferiores e acima das condições operacionais (perturbação 0 %) como mostrado na Figura 4.18.

Nota-se claramente que acima das condições operacionais pré-estabelecidas em projeto, a geração de energia é muito grande, decorrente das grandes temperaturas encontradas nas zonas de combustão do enxofre e dióxido de enxofre. Isto reduz a performance dos trocadores de calor, além de acarretar em problemas de segurança. A redução nas

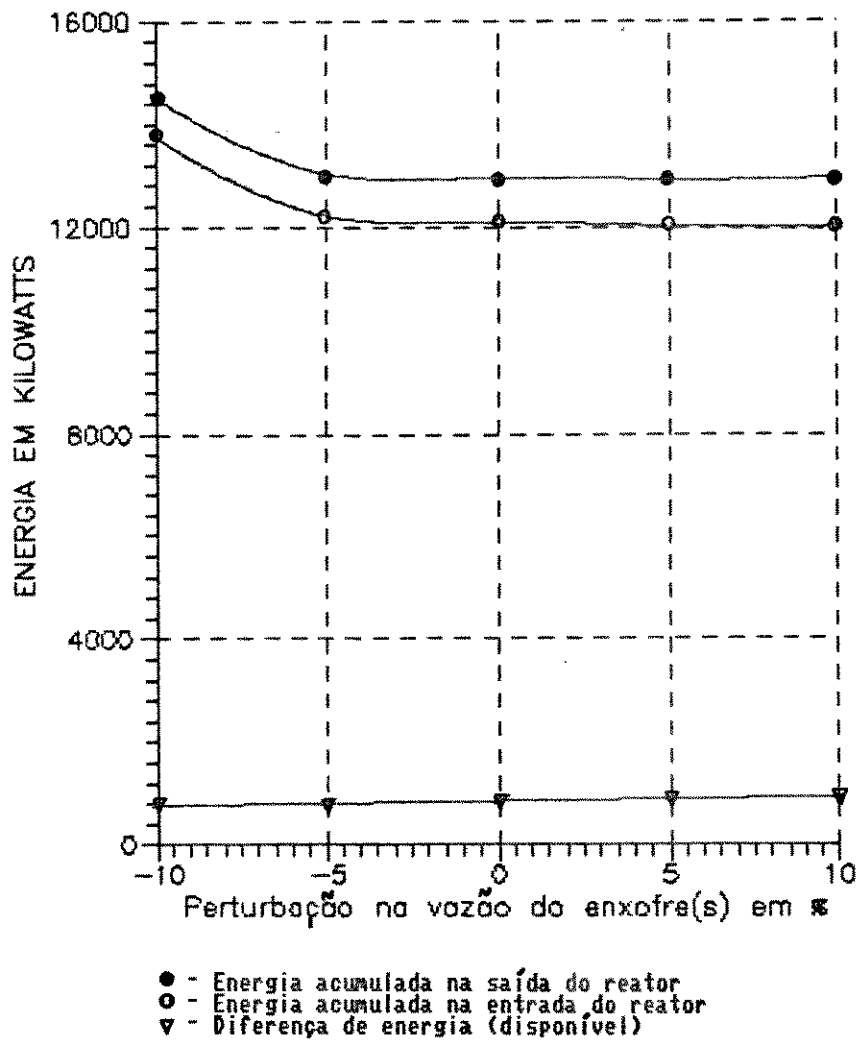


Figura 4.17: Comportamento energético Reator de conversão de SO_2 a SO_3 - Leito 3

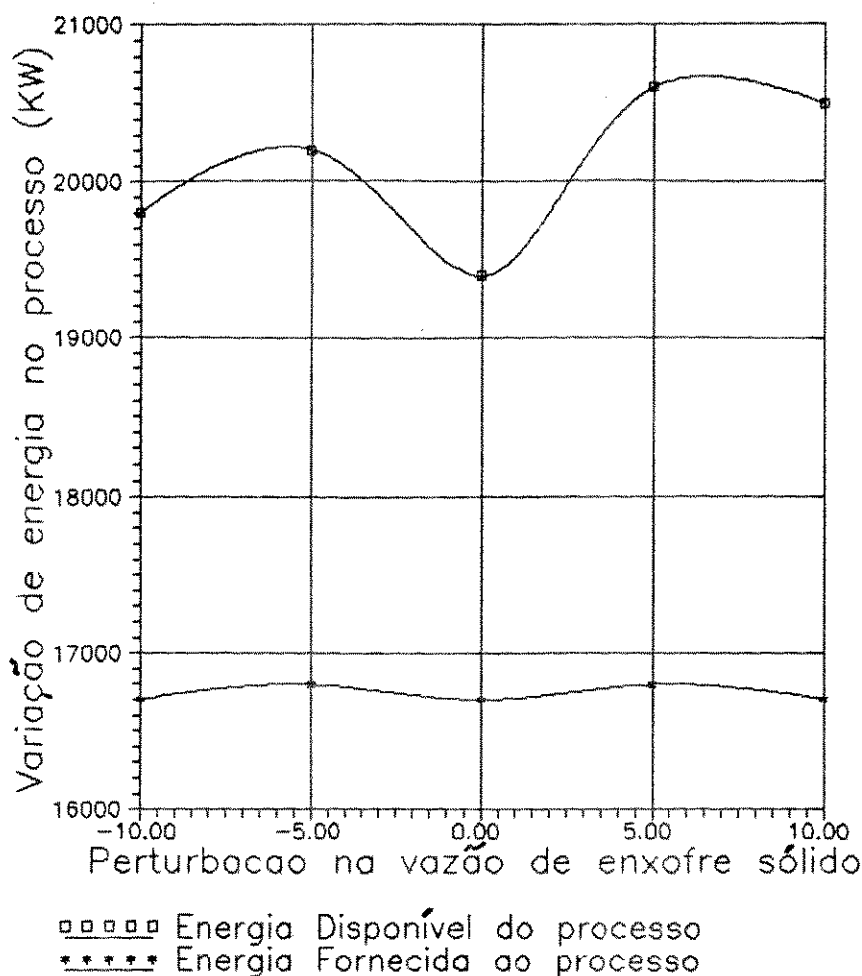


Figura 4.18: Perfil da geração energética mediante perturbações na alimentação de enxofre sólido

condições de alimentação, também causam um aumento na geração de energia, devido ao fato da relação entre enxofre e oxigênio na mistura que alimenta o combustor de enxofre serem afetadas.

Através desta análise foi possível detectar a existência de problemas de transporte (influenciando diretamente a transferência de calor) e que são importantes de serem consideradas na performance do processo através da análise detalhada.

Estudos de otimização energética devido á grande geração de energia nos vários reatores, assim como problemas de controle de vazão e temperatura devem ser investigados e tratados como um problema a nível local.

4.4 Problemas de Transporte

4.4.1 Introdução

Uma característica comum em muitas plantas químicas são as grandes quantidades de energia envolvidas no processo. A maneira pela qual elas são manipuladas podem definir a performance energética do processo.

Para encontrar a melhor maneira de otimizar energeticamente a planta, é importante identificar e entender todas as possibilidades de transferência de massa e calor envolvidas no processo.

Obviamente a utilização racional da energia de sub-produtos faz com que as perdas sejam minimizadas, de forma a reduzir o custo operacional do processo químico. Muitos trabalhos têm sido feitos em estudos de otimização onde algoritmos importantes tem sido desenvolvidos, não considerando o impacto das mudanças ambientais na performance da planta.

De fato, as mudanças na temperatura ambiente podem influenciar significativamente a quantidade de energia que deve ser usada em algumas zonas da planta (onde elevados gradientes de temperaturas são encontrados), afetando a performance de algumas unidades e portanto de todo o processo. É então importante encontrar uma sistemática que leve em consideração estes efeitos (perda de energia), os quais devem ser considerados na investigação de condições ótimas, se alta performance das operações for desejada.

Nesta seção é proposto o estudo do impacto do meio ambiente nas condições de performance da planta, levando em consideração as condições de transporte e de operação, disposição física das unidades e a flexibilidade da planta de ácido sulfúrico. Embora a abordagem do problema apresentado esteja relacionada à planta de ácido sulfúrico as conclusões gerais não podem ser tomadas como particulares, mas podem ser aplicadas a outros processos químicos.

4.4.2 Metodologia

A nova metodologia desenvolvida nesta seção considera o efeito de mudanças das condições ambientais no consumo de energia global da planta.

A sistemática utilizada é como segue:

1. Caracterização da ocorrência de queda de pressão, devido aos efeitos de fricção bem como as mudanças da energia potencial das correntes envolvidas no processo;
2. Consideração do efeito da mudança de temperatura no escoamento do fluido nos tubos;

3. Caracterização do material isolante e sua espessura mediante especificação do coeficiente de transferência e de seu efeito nas propriedades dos fluidos que circulam internamente no tubo;
4. Modelagem dos equipamentos do processo, através da consideração que cada unidade modular da planta esteja disposta no "Layout" do processo através de "Pipes". Os "Pipes" constituem módulos de cálculo, onde é possível calcular as alterações na temperatura e pressão quando sujeitas às mudanças nas condições de projeto e na definição das condições de operação, devido às mudanças nas condições ambientais (processo químico bem como as condições ambientais);

Análises locais são efetuadas em cada corrente do processo com o objetivo de avaliar as possíveis mudanças de propriedades de transporte (tais como viscosidade, velocidade, densidade e fator de fricção) , e das perdas de energia. Este estudo visa levantar os parâmetros iniciais de projeto, a partir dos quais serão efetuadas as integrações escoamento-perda de energia na busca da performance ótima do processo.

As técnicas de simulação não sequencial possibilitam um estudo global do processo, de forma a considerar todas as unidades modulares (operações unitárias) da planta conectadas com as correntes mediante interfaces com módulos utilitários como descrito a seguir:

1. "Utilitário Pipe Size": permite identificar as condições iniciais de escoamento em tubos, assumindo-se que não há variação da energia potencial (tubo horizontal), onde a queda de pressão é tomada em um comprimento de tubo contante e igual a 30,48 metros ("100 ft"). No entanto, a abordagem matemática é similar ao que será apresentado no "Operação Pipe-Segment Size".
2. A performance da operação "Pipe-Segment Size" é feita mediante predição da queda de pressão em dutos, conectados ao "Flowsheet do Processo" levando em consideração o escoamento com fluidos em uma única fase (líquido), ou fases múltiplas (líquido-líquido- gás).

Quando são considerados escoamentos multi-fases (uma fase vapor e duas fases líquidas), o volume de líquido é predito mediante regras de mistura empíricas, que são utilizadas no cálculo de uma simples pseudo-fase líquida. Para uma simples fase, a equação de Darcy é usada para a predição da queda de pressão com relação ao tamanho do tubo. Esta equação é obtida através de modificações da equação da energia mecânica, considerando os efeitos de fricção, bem como as mudanças da energia potencial no escoamento. Todos os cálculos consideraram a rugosidade relativa dos tubos (obtidos no "Diagrama de Moody") quando o cálculo do fator de fricção é considerado.

Tabela 4.4: Modelos usados para a predição da queda de pressão global

Regime de Fluxo	Modelo usado
"Slugflow"	Mandhane et al, forma modificada de Lockhart-Martinelli
Disperso	Bubble Mandhane et al, forma modificada, Lockhart-Martinelli
Anulo Misto	Lockhart-Martinelli
"Elongated Bubble"	Mandhane et al, com modificações de Lockhart-Martinelli
"Stratified"	Lockhart-Martinelli
"Wave"	Lockhart-Martinelli

Na existência de uma segunda fase líquida (vapor/líquido/líquido) o regime de fluxo é baseado no mapa de Mandhane, Gregory e Aziz (Gregory, 1978).

Na Tabela 4.4 são apresentados os tipos de regime de escoamento disponíveis, juntamente com os modelos utilizados para a predição da queda de pressão quando duas fases líquidas estão envolvidas.

Os estudos da influência do meio ambiente nas condições da planta de ácido sulfúrico são feitas mediante construção de uma malha de transporte, acoplada ao simulador "Hysim", que manuseia as propriedades termodinâmicas, físicas e de transporte de cada corrente do processo.

4.4.3 Resultados

O impacto com que as mudanças das condições ambientais tem interferido na performance global da planta será aqui avaliado.

Para tanto, foi utilizado o utilitário "pipe-size", a fim de estimar os parâmetros iniciais de escoamento de todas as correntes envolvidas na planta em estudo.

A Figura 4.19 mostra as estimativas iniciais. As estimativas iniciais apresentadas, foram obtidas mediante análise da corrente que alimenta o combustor de enxofre, designada no "flowsheet" do processo por "M(Sliq/Ar1)", que é constituída essencialmente por enxofre líquido proveniente do tanque de fusão e oxigênio captado da atmosfera. A mistura das duas correntes é efetuada através de um misturador de correntes ("Mixer"), e que deverá ser conduzida à unidade de combustão, onde será obtido o dióxido de enxofre.

Através de análises intensas efetuadas com todas as correntes do processo, como ilustrado na Figura 4.19, são estabelecidos os parâmetros iniciais de projeto que serão utilizados no decorrer deste trabalho, como segue:

1. Comprimento de cada tubo igual a 10 metros;

```

=====
: Pressure Drop Calculation for stream M(S_L/AR1)
:
: Vapour-Liquid Flow Regime -- Annular Mist
:
=====

Stream Properties
=====
Phase : Viscosity : Flowrate : Velocity : Density
:      Cp        : Lb/hr   : M/s     : Kg/m3
-----
Vapour : 0.0294 : 130920.1529 : 6.7834E+05 : 0.8213
:
:      Cp        : Ft3/hr   : M/s     : Kg/m3
-----
Liquid : 9.18E+03 : 123.2844 : 32.7488 : 1714.4808
=====

Pipe Parameters
=====
                LIQUID                ;                VAPOUR
-----
Reynolds : Friction : Press Drop : Reynolds : Friction : Press Drop
Number   : Factor   : Kpa/m      : number   : Factor   : Kpa/m
-----
37.54   : 1.70496 : 2.552E+05 : 1.16E+08 : 0.03437 : 1.058E+09
-----

Pipe Dia. : Schedule : Total Pressure Drop
mm        :          : Kpa/m
-----
6.140    : 6vn     : 1.71273E+09
=====
    
```

Figura 4.19: Cálculo da Queda de Pressão da corrente M(Sliq/Ar1) através do "Pipe-Size"

2. Diâmetro interno adotado mediante estudos do comportamento de perda de carga locais, através do utilitário "Pipe-Size" de 25,4 a 63,5 centímetros;
3. Coeficiente de transferência de calor entre 4 a 10 BTU/h°F.ft²;
4. Condições ambientais impostas entre 0°C e 25 °C.

A Figura 4.20 representa o perfil de cada corrente do processo com a sua respectiva temperatura de operação. A convenção numérica adotada para a ordenada, deve-se à facilidade com que são possíveis de serem caracterizadas as correntes do processo, sendo impraticável a representação utilizando os nomes estabelecidos na elaboração do "flowsheet" de fabricação do ácido sulfúrico.

Os vários perfis sobrepostos para cada corrente e sua respectiva temperatura são avaliados para especificações de vários coeficientes globais de transferência de calor e temperaturas ambientes como ilustrado na Figura 4.20.

Através desta metodologia, são efetuados estudos isolados do comportamento energético das correntes, quando submetidas às mudanças climáticas e às mudanças nos coeficientes de transferência de calor.

Na Figura 4.20, são apresentados intervalos com grandes diferenças de temperaturas para vários coeficientes de transferência de calor.

Nas regiões onde as correntes apresentam temperaturas mais baixas entre 25 a 225 °C, não encontramos grandes variações nos perfis de temperatura das correntes, que conseqüentemente não foram consideradas neste trabalho.

Na Figura 4.21, é mostrado o perfil de temperatura na região onde se procede a conversão do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre até a coluna de absorção intermediária. Mudanças de temperatura da ordem de 30 a 40 °C são verificadas para vários coeficientes de transferência de calor, mantendo-se a temperatura ambiente constante e igual a 25 °C.

Na análise da performance otimizada, o efeito desta elevação de temperatura poderá causar danos irreparáveis nos conversores, mais especificamente nos leitos catalíticos, além de interferir diretamente na conversão final do dióxido de enxofre e no sistema de refrigeração das correntes efluentes dos conversores e da coluna de absorção intermediária.

O intervalo entre a corrente 25 a 30, representando as correntes afluentes e efluentes da unidade de conversão de dióxido de enxofre a trióxido, estágios 3 e 4, torre de absorção final, e o aquecimento do ácido sulfúrico usados na alimentação das torres de absorção intermediária e final, respectivamente, apresentadas no "flowsheet" do processo, são mostradas na Figura 4.22.

As grandes vazões de ácido sulfúrico diluído são evidentes na região de absorção intermediária e final. Isto acarreta em maiores gradientes de temperatura, devido ao

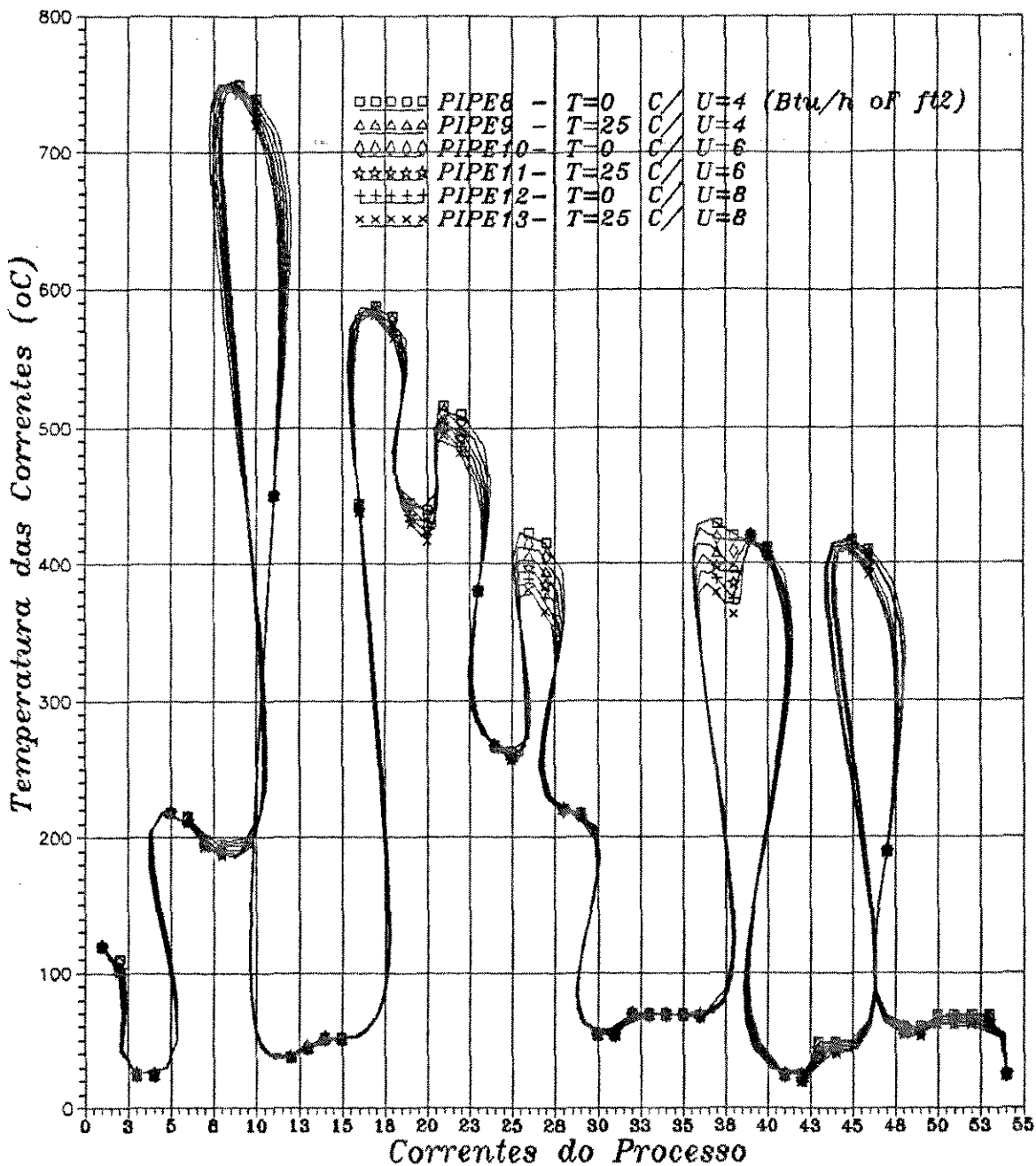


Figura 4.20: Perfil das correntes do processo e suas respectivas temperaturas para vários UA e temperaturas ambientes

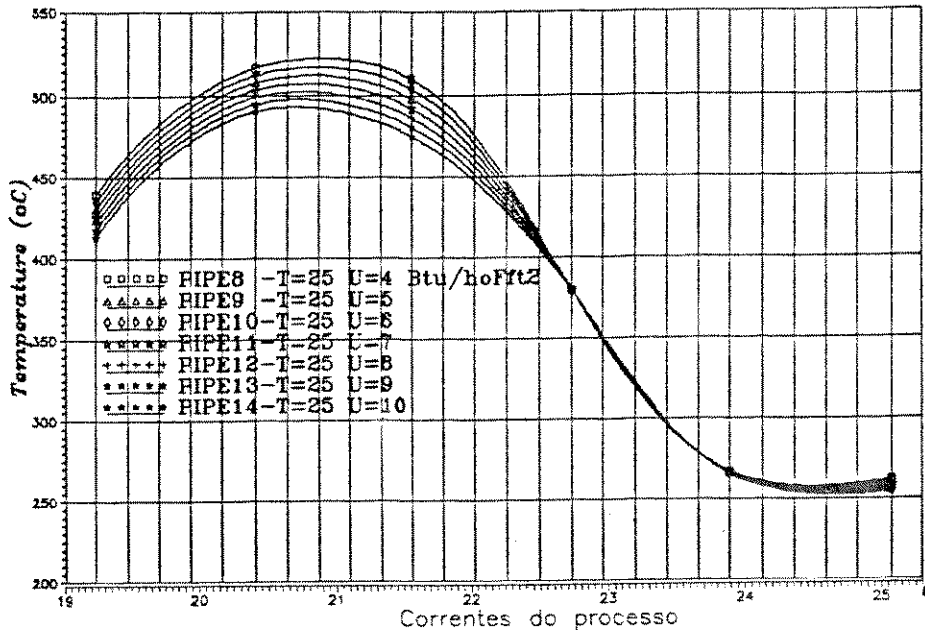


Figura 4.21: Perfil de Temperatura com vários UA e T_{amb} - Correntes de 19 a 26

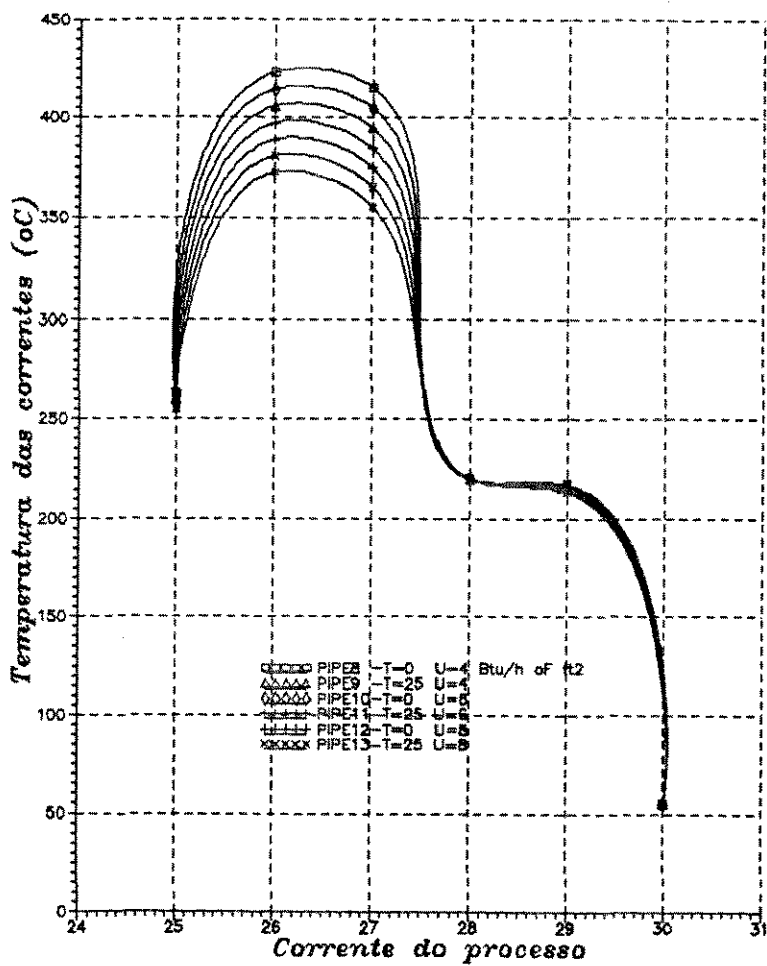


Figura 4.22: Perfil de Temperatura com vários UA e T_{amb}- Correntes de 25 a 30

termo de acúmulo (ρ_{cp}) ser maior como mostrado na Figura 4.22,

A seguir, a Figura 4.23 ilustra o intervalo correspondente às correntes 37 e 39, respectivamente.

Pode-se constatar que o gradiente de temperatura é praticamente insignificante, nos intervalos entre 35 a 37 e 40 a 43, quando analisado com as Figuras 4.21 e 4.23. Este fato é devido às baixas temperaturas das correntes, mesmo que vários coeficientes globais de transferência e temperaturas ambientes sejam especificados.

Quando altas temperaturas de operação são verificadas, como mostrado no perfil de temperatura para as correntes 45, 46 e 47 na Figura 4.24 e 37 a 39 na Figura 4.23 a variação de temperatura passa a ser significativa, à medida em que o coeficiente global de transferência e a temperatura ambiente são alterados devendo ser considerados, pelo fato dos gradientes de 20 a 30 °C serem significantes e podem vir a influenciar na performance global do processo.

Os efeitos causados pelas diferentes temperaturas ambientes, podem ser avaliados com respeito à perda global de energia em função do coeficiente global de transferência de calor como apresentado na Figura 4.25.

A perda global de energia mostra-se como uma função linear do coeficiente global de transferência de calor como era esperado, devendo ser considerada na influência da performance energética de plantas químicas. Sua análise é importante para garantir a estabilidade do processo e se a maximização energética for desejada, possibilitando o monitoramento das quantidades de utilizadas geradas, definição de características construtivas de linhas de vapor e transporte de forma a estabelecer um perfil entre os benefícios versus a flexibilidade do processo.

4.5 Problemas de Controle

4.5.1 Plantas Químicas Integradas

Plantas químicas são sistemas complexos, constituídos por um grande número de variáveis e conectadas muitas vezes de forma não linear.

Frequentemente, em muitos casos a representação analítica para sistemas industriais complexos não é possível de ser obtida diretamente. De fato, em situações práticas, alguns modelos não são precisamente conhecidos (classe de modelos e seus parâmetros), embora sua estrutura seja conhecida e entendida.

O modelo estrutural para sistemas de grande escala é construído através de uma malha de elementos ativos, que representam as restrições físicas, de controle e de medidas.

A restrição de controle é obtida através de algoritmos de controle implementados no sistema, da mesma forma como as restrições de medidas são detectadas por sensores.

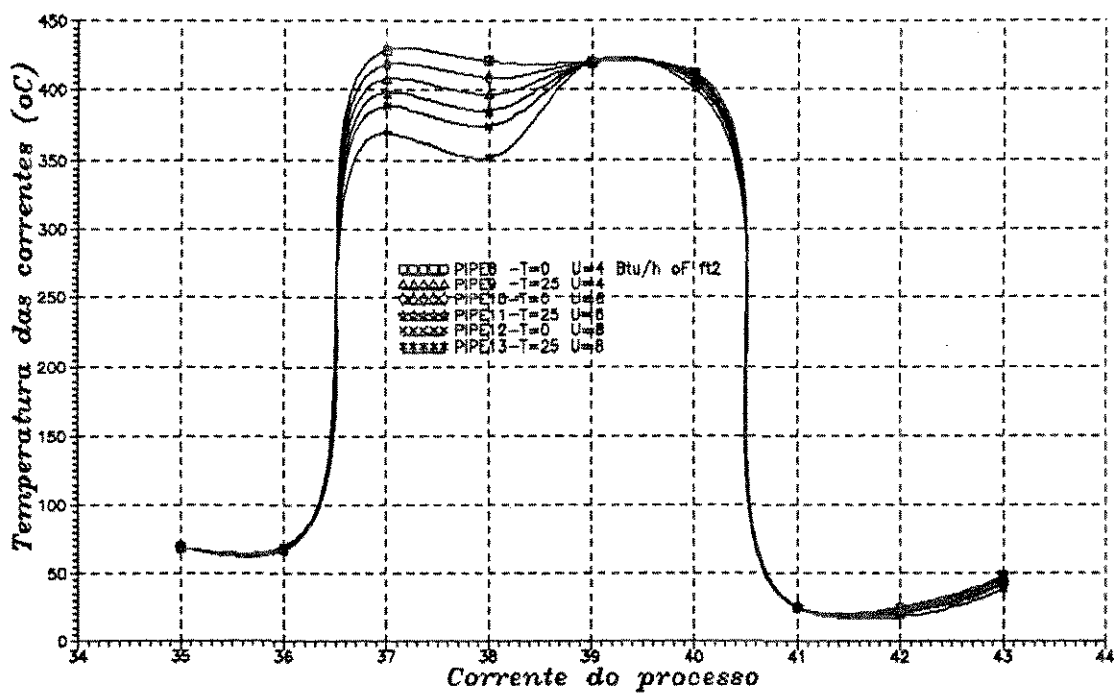


Figura 4.23: Perfil de Temperatura com vários UA e T_{amb} - Correntes de 35 a 43

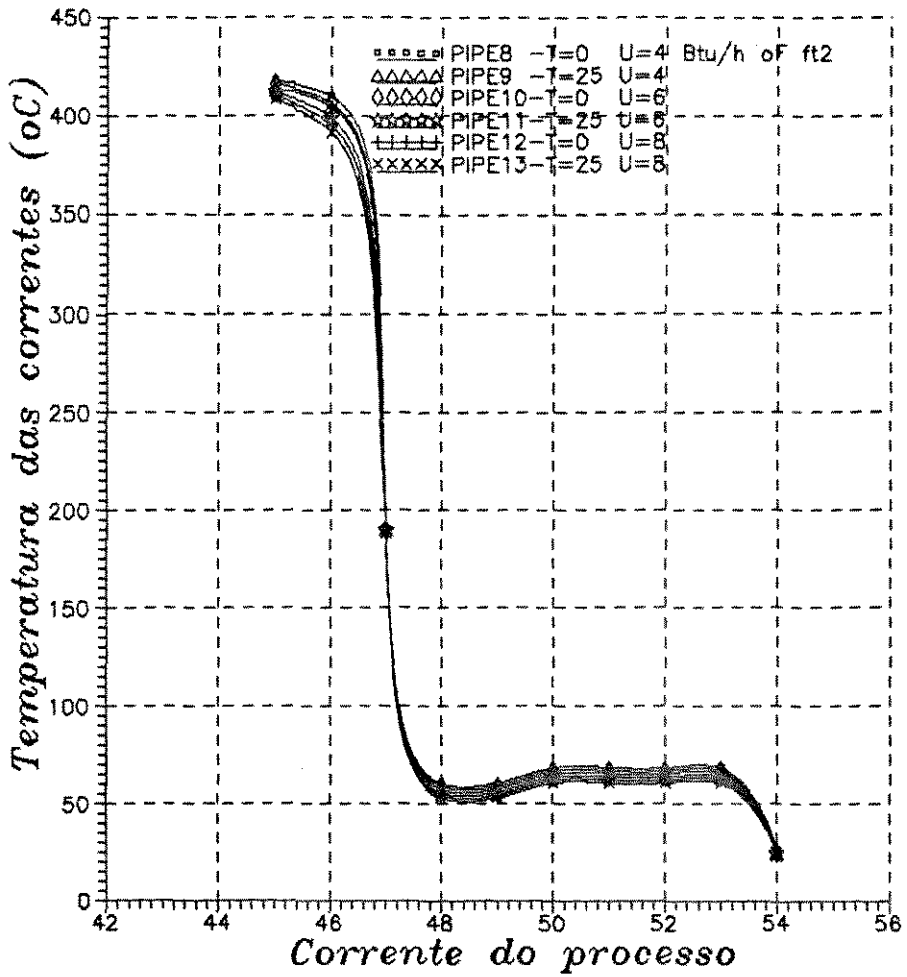


Figura 4.24: Perfil de Temperatura com vários UA e T_{amb} - Correntes de 44 a 55

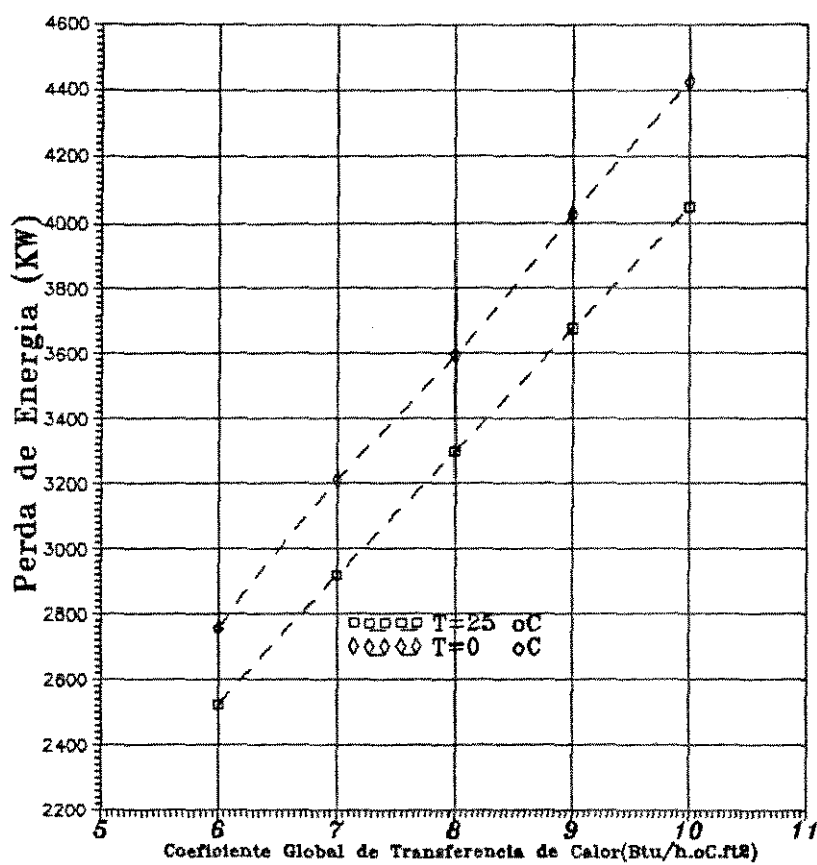


Figura 4.25: Perda de global de energia como função da temperatura ambiente

O modelo da planta, geralmente derivado de balanços de massa e/ ou energia (modelos determinísticos), expressa as limitações físicas do processo.

Cada elemento ativo corresponde a um conjunto de possíveis restrições de diferentes tipos. O sistema global pode ser representado por um conjunto de m restrições, representados como:

$$F = (f_1, f_2, \dots, f_m) \quad (4.9)$$

que são aplicadas a um conjunto de n variáveis como:

$$Y = (y_1, y_2, \dots, y_n) \quad (4.10)$$

e

$$F(y) = 0 \quad (4.11)$$

No caso de plantas químicas de grande escala, a representação matemática, geralmente complexa, é constituída de sistemas de equações não lineares. Em uma simples unidade (por exemplo uma coluna de destilação e um reator), o problema da estrutura de controle a ser definida já não é trivial, e conseqüentemente, para plantas químicas complexas, esta tarefa não é fácil de ser executada.

Sistemas complexos, normalmente integrados energeticamente, com ciclos e procedimentos não lineares, devem ser definidos adequadamente para que sejam monitorados através de controladores, considerando-se a localização dos mesmos nas zonas da planta onde falhas nos equipamentos podem levar a conseqüências desastrosas.

4.5.2 Sistemática Adotada

A presente proposta, emprega modelos estruturais, diferenciado na forma com que as equações são acopladas. Cada equipamento da planta é representado matematicamente por um conjunto de equações, obtidos a partir de balanços de massa, energia e momento, considerando-se as restrições do processo impostas pelas correntes de reciclo. Desta forma, é possível calcular para cada módulo (operação unitária) as condições de saída mediante as de entrada, pela previsão das especificações dos parâmetros do equipamento.

Algumas destas entradas podem ser alteradas por controladores do tipo "feedback", localizados nas zonas importantes da planta.

O procedimento usado neste trabalho, através de módulos adicionais para cada unidade, é derivado da aproximação relativa a cada valor de saída, por uma combinação linear de todos os valores de entrada (incluindo aqueles determinados pela ação do controle). Para uma dada entrada $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}$ de um equipamento i e entrada u_i o modelo exato é dado por:

$$y_{ij} = f_{ij}(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in}, u_i) \quad (4.12)$$

e as equações conectadas podem ser escritas:

$$y_{ij} = \sum_{k=1}^n B_{ijk} x_{ik} \quad (4.13)$$

com

$$x_{st} = y_{pq} \quad (4.14)$$

Nas equações acima, y denota os valores de saída, e B denota o coeficiente linear da equação.

Para uma dada perturbação das condições de operação nominal, o problema é formulado mediante o algoritmo de investigação de "Broyden", variando simultaneamente todos os parâmetros manipulados de entrada, até que a especificação desejada seja obtida. Para um caso geral de n equações independentes com n incógnitas, o método deve ser formulado em termos de m funções com n incógnitas. Para sistemas multivariável, o resultado para um conjunto de equações pode ser escrito como segue:

$$J_k \Delta X_k = -F_k \quad (4.15)$$

onde, J_k é a matrix quadrada jacobiana de ordem n , e ΔX_k e F_k são as colunas do vetor, como visto abaixo:

$$j_k = \begin{bmatrix} \partial f_i / \partial x_1 & \cdots & \partial f_i / \partial x_n \\ \vdots & & \vdots \\ \partial f_n / \partial x_1 & \cdots & \partial f_n / \partial x_n \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

e

$$\Delta X_k = X_{k+1} - X_k \quad (4.17)$$

com

$$X_k = [x_{1k}, x_{2k}, \cdots, x_{nk}]^T \quad (4.18)$$

onde

$$F_k = [f_{1k}, f_{2k}, \cdots, f_{nk}]^T \quad (4.19)$$

As derivadas parciais $\partial f_i / \partial x_j$, na matriz do jacobiano J_k , são geralmente calculadas somente uma vez. Em cada tentativa, os elementos da matriz inversa do jacobinano são conectados através dos valores computados da função.

Utilizando-se este procedimento, é possível encontrar, as condições operacionais, ou obter o novo valor de projeto (área do trocador de calor por exemplo), para manter a condição requerida após mudanças em alguma das variáveis e detectar a zona (ou zonas) que podem vir a resultar em falhas no processo.

4.5.3 Aplicação

As reações envolvidas no processo de fabricação de ácido sulfúrico são altamente exotérmicas, sendo que a utilização de controladores de temperatura, de fluxos volumétricos e de composição passam a ser necessários para se poder garantir as condições ótimas em cada equipamento e no processo global.

Em processos químicos são comuns oscilações nas temperaturas de entrada das correntes e nas composições das matérias primas que fatalmente influenciarão na performance global do processo. Estas oscilações devem ser evitadas ou compensadas de forma a minimizar os efeitos no processo, através da utilização de controladores distribuídos nas unidades mais importantes, definidas previamente através da análise de sensibilidade paramétrica. Estas são:

1. Misturador de enxofre líquido com oxigênio, os quais deverão ser conduzidos à combustão;
2. Trocadores de calor localizados após os reatores de combustão de enxofre, oxidação do dióxido de enxofre no primeiro leito;
3. Coluna de absorção intermediária;

Na Figura 4.26 são mostradas as localizações e os tipos de controladores instalados de forma a atuar na temperatura e nos fluxos de massa, evitando assim que ocorram falhas no processo.

O controlador 1, procura manter a relação entre o fluxo volumétrico de enxofre líquido e ar mediante um conjunto de "set points" definidos na etapa de projeto.

A variação nas condições de entrada da corrente de enxofre líquido, decorrentes da mudança de composição, das perturbações nos fluxos volumétricos (ver seção análise de sensibilidade paramétrica) e na entrada do misturador de enxofre líquido e oxigênio, devem ser rapidamente corrigidas de forma que as quantidades de enxofre líquido na corrente de saída do misturador, sejam garantidas como apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Resposta do controlador de fluxo de O₂ no misturador - controlador 1

Perturbação na vazão mássica de S ₂ Ol (kg/h)	2000	4000	6210	8000	10000
Fluxo de oxigênio no misturador em m ³ /h	14,21	28,44	44,10	56,55	70,55
Composição de saída do misturador					
Enxofre líquido	0.10994	0.10983	0.10994	0.1104	0.1105
Oxigênio	0.89006	0.89017	0.89006	0.8896	0.8894

Para as condições acima, o controlador de fluxo utilizado apresenta as seguintes características de "set point":

1. Composição = 0.1100 de enxofre líquido
2. Passo de ajuste do oxigênio de alimentação = 0.5 m₃/h

Os cálculos do controlador são efetuados mediante a imposição de uma tolerância de 1×10^{-3} com o procedimento de convergência obtido através de um algoritmo do tipo de "Broyden".

A reação de obtenção do dióxido de enxofre é altamente exotérmica e, portanto, faz-se necessário o controle de fluxo de fluido refrigerante no trocador de calor "He(Dio)" definido no diagrama de fluxo do processo, estes gradientes poderiam vir a comprometer o processo; bem como a integridade do equipamento. No que diz respeito à performance do processo, na corrente efluente do trocador as temperaturas devem ser mantidas próximas a 410 °C, condição esta para que conversões e temperaturas de saídas dos leitos catalíticos sejam respeitadas como previsto no projeto.

O controlador 2 deve atuar sobre a temperatura da corrente proveniente do reator de dióxido de enxofre, ajustando os fluxos volumétricos de fluido refrigerante no trocador de calor He(Dio) (ver Figura 4.26) . O "set point" do controlador de temperatura do refrigerante garante que a temperatura não ultrapasse os 180 °C. Assim quando o fluido refrigerante proveniente do trocador exceder a temperatura do "set point", causada pela elevação da temperatura de entrada da corrente de dióxido de enxofre, o controlador deverá corrigir "on-line" esta perturbação através da manipulação da vazão do fluido refrigerante na entrada do trocador de calor.

Na Tabela 4.6 é mostrada a resposta do controlador 2 quando perturbações nas vazões de entrada de enxofre sólido são efetuadas. É importante ressaltar que todo o processo de fabricação de ácido sulfúrico é influenciado pela corrente de alimentação do enxofre sólido.

Os parâmetros adotados para o controlador 2 são mostrados abaixo:

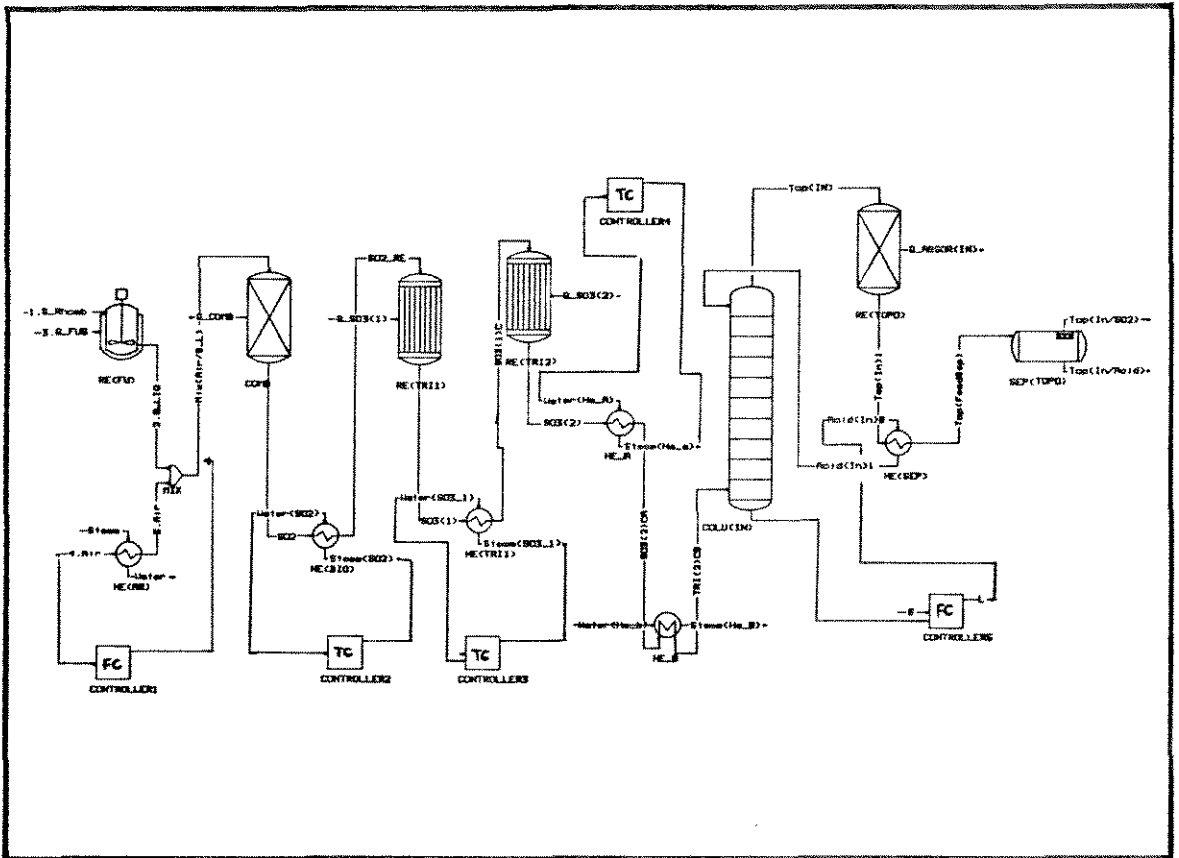


Figura 4.26: Diagrama do processo de fabricação de ácido sulfúrico com a localização dos controladores de temperatura e fluxos

Tabela 4.6: Resposta do controlador 2 na temperatura da corrente de SO₂

Perturbação na vazão mássica					
de enxofre sólido (kg/h)	2000	4000	6210	8000	10000
Temperatura do SO ₂ na entrada					
do trocador He(Dio)	986.94	986.06	986.94	990.16	991.53
Fluxo volumétrico de fluido refrigerante					
entrada do trocador em m ³ /h	3.77	7.54	11.71	15.11	18.90
Temperatura do fluido refrigerante na					
entrada do trocador em °C	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Temperatura do fluido refrigerante na					
saída do trocador em °C	179.83	180.07	180.83	180.03	180.95

1. Temperatura de saída do fluido refrigerante em °C = 180.0
2. Passo de ajuste da vazão de fluido refrigerante na entrada do trocador = 0.5 m₃/h

Para este caso a tolerância no "set point" é de 1.0 °C, sendo que o mesmo algoritmo de convergência anteriormente mencionado foi utilizado.

Nas Figuras 4.27 e 4.28 são mostrados os efeitos das perturbações na taxa de fluxo de enxofre sólido na taxa de fluxo do fluido refrigerante (fluido refrigerante na carcaça em um trocador do tipo tubo-carcaça) nas condições de projeto da planta.

Na Figura 4.27 é mostrado o perfil linear atingido quando perturbações abaixo e acima daquelas de projeto (taxa de fluxo de enxofre sólido igual a 6210 kg/h) são efetuadas. Uma conclusão importante obtida pela interpretação da Figura 4.28 é que abaixo da condição de projeto a produção de SO₃ é maior, o que faz com que temperaturas de saída dos leitos 1 e 2 sejam maiores.

A coluna de absorção intermediária tem como objetivo a conversão do trióxido de enxofre e água a ácido sulfúrico. A utilização da coluna de absorção para promover a reação entre o trióxido de enxofre e a água constituinte do ácido sulfúrico é feita mediante os seguintes módulos:

1. Coluna de Absorção;
2. Reator estequiométrico operado isotermicamente;
3. Separador de duas fases.

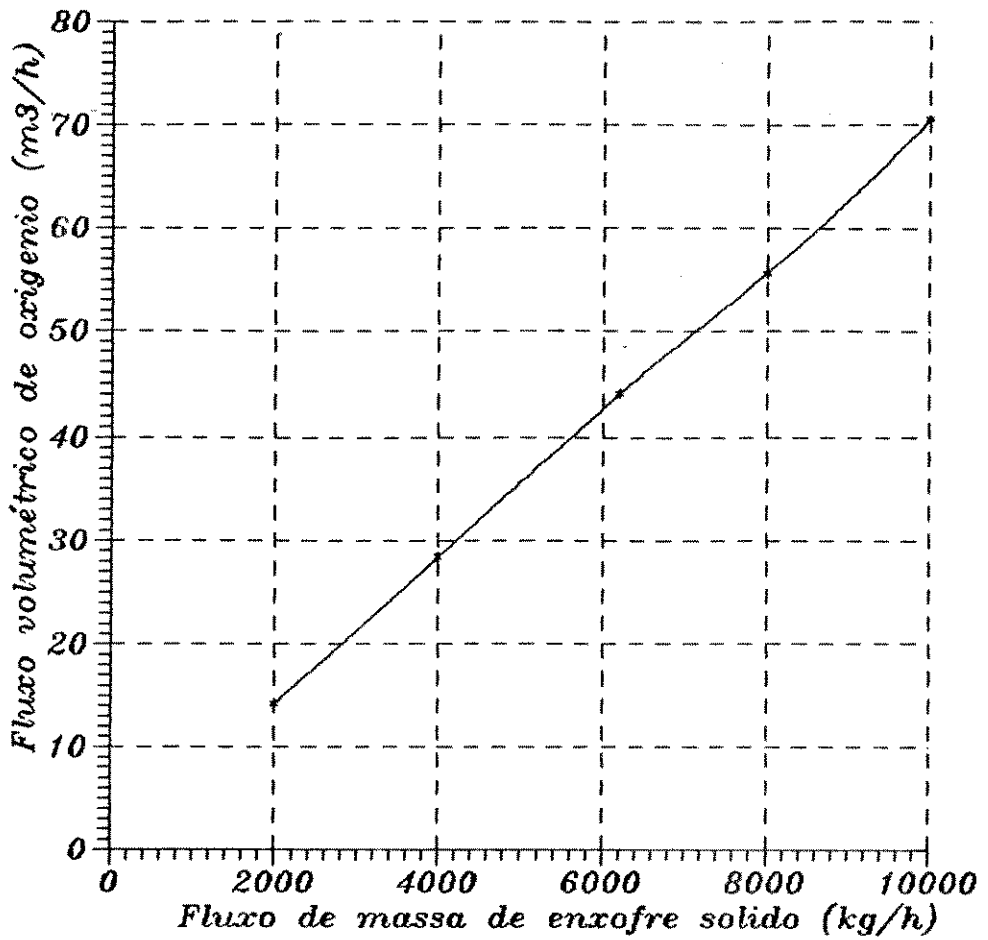


Figura 4.27: Resposta do controlador do processo com a mudança da taxa de fluxo de $S_{sólido}$

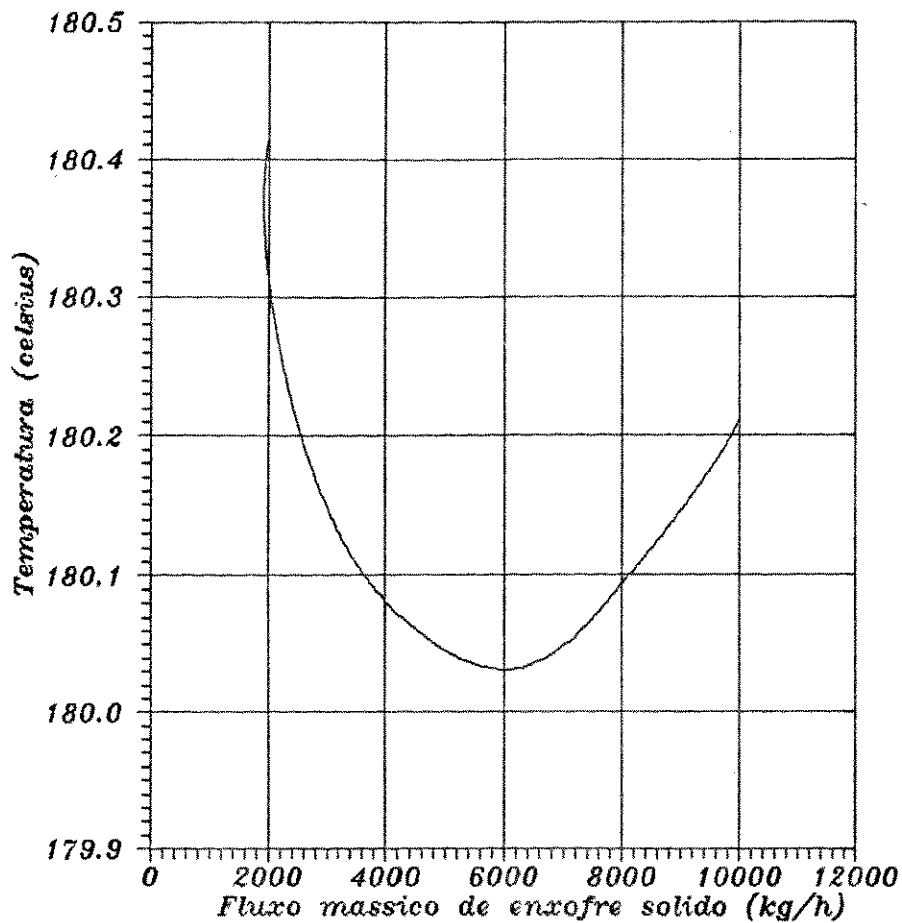


Figura 4.28: Mudanças na temperatura na saída do trocador de calor com a taxa de fluxo de S_{sol}

Tabela 4.7: Resposta do controlador de composição na coluna de absorção intermediária

Perturbação na vazão mássica de enxofre sólido (kg/h)	2000	4000	6210	8000
Fluxo de H ₂ SO ₄ na alimentação da coluna intermediária (m ³ /h)	507.34	507,34	507,34	507.34
Composição no topo da coluna				
SO ₃	0.07244	0.0764132	0.0780069	0.0793883
SO ₂	0.03843	0.0388502	0.0390907	0.0395538
O ₂	0.816697	0.8129734	0.8137955	0.8171168
Composição na base da coluna				
SO ₃	0.000048	0.0004805	0.0004893	0.0004957
H ₂ SO ₄	0.98781	0.9916092	0.9954107	0.9974974
Composição na saída do reator				
SO ₂	0.0414276	0.0418538	0.0419927	0.0422557
H ₂ SO ₄	0.0780941	0.0773113	0.0742371	0.0683088
O ₂	0.8804769	0.8758253	0.8742093	0.87293307

Este artifício é utilizado na simulação do processo de fabricação de ácido sulfúrico decorrente da limitação do software utilizado para preparação do "Flowsheet do Processo", como já discutido anteriormente. Como há a possibilidade de arraste de SO₃ na base da coluna de absorção, procede-se o controle da composição mediante o fluxo de ácido sulfúrico diluído na corrente de entrada da coluna.

O controlador de composição deverá atuar de forma que seja limitada a saída de trióxido de enxofre na base o que implica na obtenção de uma menor quantidade de ácido sulfúrico. Quando quantidades de SO₃ excedem o previsto no "set point" o controlador deverá corrigir mediante aumento da vazão de H₂SO₄ 98 %. Os resultados obtidos através desta metodologia são apresentados na Tabela 4.7, e mostram a viabilidade de sua aplicação.

4.5.4 Conclusões

É proposto um procedimento baseado em modelos estruturais acoplados ao sistema, com algoritmo de investigação do tipo de "Broyden", variando simultaneamente todos os parâmetros do controlador até que seja encontrado a especificação desejada. Os resultados apresentados mostram como é possível a identificação de falhas no processo através da mudança nas variáveis com relação aos dados de projeto.

A proposta de diagnosticar falhas em plantas químicas decorrentes das não linearidades e operações complexas deve ser avaliada mediante o uso de modelos determinísticos para se garantir a operabilidade maximizada e segurança do processo.

O efeito das condições climáticas na performance global do processo mostra claramente que mudanças normais de temperatura e coeficientes de transferência de calor (necessários na fase de definição do processo, para estabelecer um perfil de perdas de energia) levam a alterações operacionais não desejadas e difíceis de serem corrigidas, afetando diretamente a performance ótima.

A sensibilidade das correntes e das operações de processos químicos, apresentada na seção "Análise de Sensitividade Paramétrica", revela o quão importante é a necessidade de se estabelecer regiões operacionais viáveis através da identificação de problemas de nível global e local, que devem ser tratados separadamente. As falhas encontradas na operação da planta de ácido sulfúrico, quando perturbações externas foram provocadas, mostraram a necessidade de controladores de fluxo e de temperatura de modo a permitir operações flexíveis e seguras.

Capítulo 5

Otimização energética

5.1 Introdução

Existe hoje um grande incentivo para otimização energética de plantas químicas devido ao fato das mesmas serem altamente integradas com relação aos fluxos de massa, energia e dos níveis de consumo e produção de energia envolvidos.

Os vários equipamentos dos processos, normalmente incluindo reatores, separadores e trocadores de calor, são dispostos de maneira a propiciar a formação de produtos químicos específicos, sendo conectados entre si por correntes de processo.

Enquanto que os fluxos de massa seguem restrições impostas pela disposição física dos equipamentos, a qual é essencialmente determinada pelo sequenciamento das operações unitárias necessárias para a obtenção dos produtos desejados, os fluxos de energia podem ser manuseados com um grau de liberdade muito maior, com possibilidade de reciclos e utilização da energia gerada pelos equipamentos de maneira não sequencial.

Várias técnicas de otimização são possíveis de serem aplicadas, porém seus objetivos não são facilmente atingidos devido à complexidade encontrada na busca de soluções otimizadas, mesmo que critérios de performance simplificados sejam aplicados.

Estas técnicas são normalmente implementadas através da representação da planta por um modelo matemático, quase sempre simplificado, sendo feita sua incorporação em um algoritmo de otimização. As principais restrições, quanto à universalidade desta metodologia, dizem respeito às simplificações dos modelos e às limitações de solução matemática dos algoritmos (por exemplo, mínimos locais).

O objetivo deste capítulo é o de propor novas estruturas que permitam a operação energeticamente otimizada da planta de ácido sulfúrico apresentada no capítulo anterior. Para tanto, uma metodologia será desenvolvida para procurar estruturas que possuam menores gradientes de temperatura entre o aquecimento e a refrigeração, e, por consequência, uma redução no consumo global de energia do sistema.

Tabela 5.1: Resultados de aplicações na Union Carbide(1984)

Processo	Tipo Projeto	Redução de Energia (USA \$/ano)	Custo USA \$	Retorno meses
Petroquímico	Modif.	1.050.000	500.000	6
Essenc.Químico	Modif.	139.000	57.000	5
Químico	Novo	1.300.000	—	—
Petroquímica(1)	Modif.	630.000	—	?
Química organica	Modif.	1.000.000	600.000	?

Uma possível abordagem do problema é feita através da utilização dos conceitos da metodologia pinch (Linnhoff e Flower, 1978), a qual tem sido aplicada com sucesso em indústrias químicas de grande porte. Sua aplicação correta tem proporcionado uma redução entre 30 a 50 % nos custos com energia e quando utilizada em processos existentes ("retrofit"), o retorno do investimento das modificações normalmente não superam a um período de 12 meses (Uredeveld,1984).

Neste capítulo, será dado ênfase à metodologia "Pinch" aplicada ao caso estudo da planta de ácido sulfúrico que apresenta um problema global de otimização energética decorrente das grandes taxas de produção e reações altamente exotérmicas envolvidas. Assim, através de um estudo da melhor disposição dos equipamentos e da necessidade de incluir novos trocadores de calor, pretende-se propor modificações na planta de forma a tornar sua operação energética mais econômica.

5.2 Metodologia de análise

A otimização de processos químicos, com relação aos fluxos de massa e energia, é na grande maioria dos casos difícil de ser atingida, devido à complexidade do processo e às restrições das técnicas de otimização. Como mencionado acima a aplicação de procedimentos baseada na Metodologia Pinch parece ser bastante adequada para os propósitos deste trabalho.

Inúmeras aplicações com sucesso têm sido feitas deste 1982, trazendo benefícios que levam a investimentos com retorno imediato (aproximadamente 12 meses), quando comparado com as de concepção de plantas químicas (em torno de 10 anos).

Para efeito ilustrativo, é mostrado na tabela 5.1 alguns resultados de aplicações da metodologia "Pinch" na indústria química Union Carbide (USA) por Linnhoff, em 1984.

A tecnologia "Pinch" é iniciada com a análise do fluxo de calor do processo, através das curvas sobrepostas das correntes quentes e frias, em um gráfico do tipo entalpia (H)

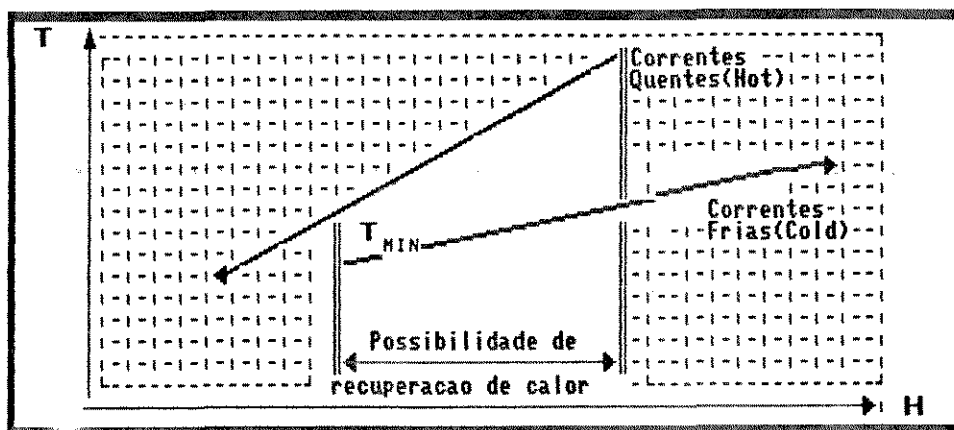


Figura 5.1: Integração de Calor tradicional através da superposição das correntes "hot" e "cold" no diagrama Entalpia versus Temperatura.

versus temperatura (T), como mostrado na Figura 5.1 (Linnhoff e Polley, 1988).

Os perfis das correntes são separados pela diferença de temperatura mínima. As correntes quentes são combinadas para a construção do perfil "hot composite" e as correntes frias são usadas para a obtenção do "cold composite".

Como resultado, é gerada a "Composite Curve" conforme mostrado na Figura 5.2, onde os perfis são todos sobrepostos para a quantidade de calor em excesso e a requerida no processo. Essencialmente, todos os fluxos de calor do processo são reduzidos em um simples quadro contra-corrente, onde a corrente quente tende a "descer" e a corrente fria a "subir" no diagrama H versus T.

Na "Composite Curve" existe um ponto de mínimo onde as correntes quentes e frias se aproximam, e que caracteriza a menor diferença de temperatura do processo. O ponto onde é verificada a menor diferença de temperatura é denominado de "Pinch", verificando-se ainda, fluxos de calor constantes e a diferença de entalpia nula.

A sobreposição das duas curvas do "Composite" determina a quantidade mínima de calor e de refrigeração requerida no processo global. Estes são denominados os alvos ("targets") do processo.

Pode ser visto na Figura 5.2 que o "Pinch" divide o processo em dois sistemas termodinâmicos separados, cada qual com um balanço de entalpia e um "utility target".

Um dos princípios da metodologia impõe que, na busca de estruturas que minimizem o consumo global de energia não ocorram transferências de calor através da região do "Pinch" (Douglas, 1988).

Na Figura 5.3, é mostrado um procedimento tradicional de utilização da primeira lei(entalia) e da segunda lei(entropia) da termodinâmica na análise de processos químicos

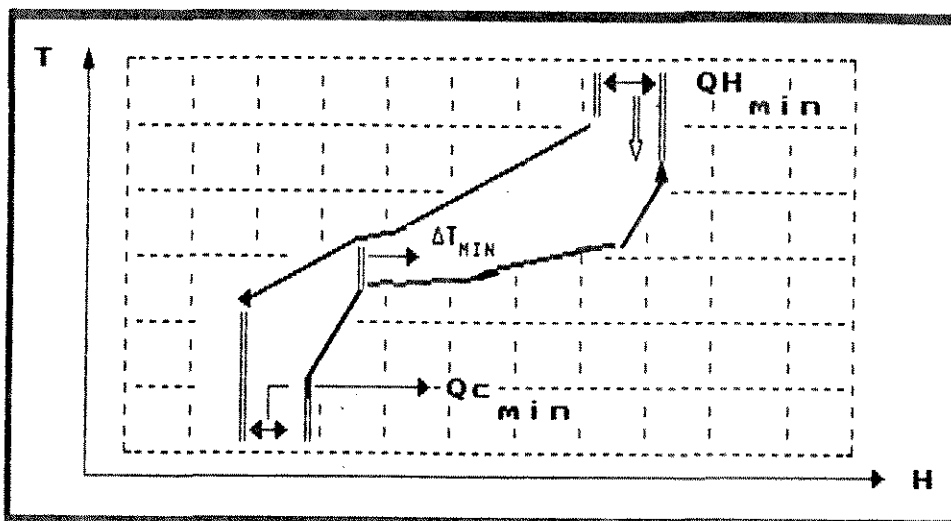


Figura 5.2: Curvas "Composite"

em regime estacionário. Em ambas situações, temperatura, pressão, composição e fluxos do processo devem ser conhecidos para utilização desta análise (Linnhoff,1983). Na análise da primeira lei, correlações de entalpia permitem calcular a mudança de entalpia (ΔH), como função da temperatura (T), pressão (p), e composição (C). Na análise da segunda lei as correlações de entropia são aplicadas para o cálculo da mudança de entropia (ΔS).

Os dois princípios fundamentais utilizados no desenvolvimento da metodologia pinch são mostrados abaixo:

1. Primeira Lei: aplicada para obter o balanço de energia de uma malha de trocadores de calor, intervalo a intervalo;
2. A segunda lei: compara a performance energética do processo atual com a performance máxima que poderia ser atingida (Exergy).

A análise da segunda lei consiste em verificar as quantidades de energia que poderiam ser utilizadas com as perdas existentes, ou seja, relaciona o potencial da planta química otimizada em relação ao processo atual. Esta perda de energia é usualmente medida na forma de ganho de entropia ou de exergy. A entropia de uma substância aumenta com a temperatura, mas diminui com a pressão. Se a exergy é sinônimo de perda, então o sistema pode vir a realizar menos trabalho se o gradiente de temperatura entre as correntes quentes e frias for minimizado. A exergy de um processo diminui com ambas as propriedades, temperatura e pressão, podendo ser ignorado o contorno, como mostrado na Figura 5.3.

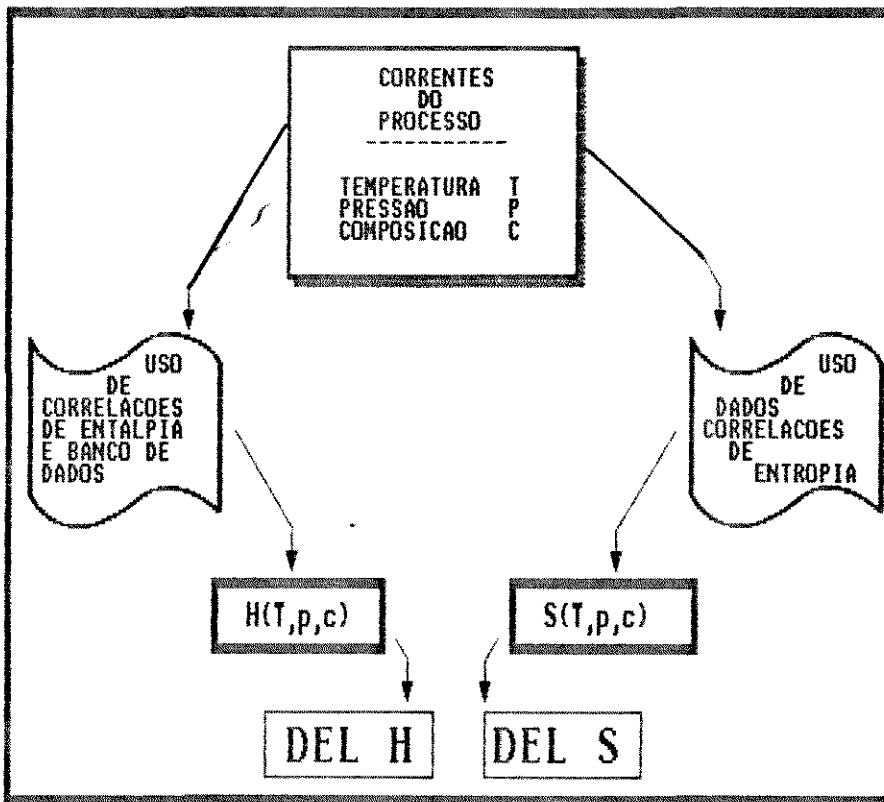


Figura 5.3: Análise tradicional entalpia e entropia do sistema

A seguir, uma breve abordagem da modelagem matemática envolvida no cálculo da entalpia e entropia de um processo químico.

O cálculo do aumento da entalpia com a temperatura é obtido através de:

$$\Delta H = m \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (5.1)$$

Para o aumento de entropia:

$$\Delta S = m \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT \quad (5.2)$$

assumindo a capacidade calorífica (c_p) constante, podemos rescrever a relação da entalpia e entropia como:

$$\frac{\Delta S}{\Delta H} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} / \int_{T_1}^{T_2} dt = \frac{\ln(T_2/T_1)}{T_2 - T_1} \quad (5.3)$$

a equação 5.3, pode ser reescrita como:

$$\frac{\ln(T_2/T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{\ln(T_1/T_2)}{T_1 - T_2} = [(\Delta T_{LM})_{1,2}]^{-1} \quad (5.4)$$

onde, $(\Delta T_{LM})_{1,2}$ é a temperatura média logaritmica de T_1 e T_2 que combinando a equação (5.3) e a equação (5.4) obtém-se uma expressão para a mudança de entropia ΔS como função da mudança da entalpia ΔH

$$\Delta S = \Delta H [(\Delta T_{LM})_{1,2}]^{-1} \quad (5.5)$$

Simplificando tem-se:

$$(\Delta T_{AM})_{1,2} \approx (\Delta T_{LM})_{1,2} \quad (5.6)$$

onde, $(\Delta T_{AM})_{1,2}$ é a diferença de temperatura média aritmética.

Tabela 5.2: Condições das correntes do processo

Corrente	Objetivo	FC_p Btu/h°F	T inicial (K)	T final(K)	$Q_{disp.}$ *10 ³ Btu/h
1	Resfriar	1000	250	120	130
2	Resfriar	4000	200	100	400
3	Aquecer	3000	90	150	-180
4	Aquecer	6000	130	190	-360

Desta forma, a expressão da entropia pode ser escrita como:

$$\Delta S \approx \Delta H [(\Delta T_{AM})_{1,2}]^{-1} \quad (5.7)$$

onde T é tomada como temperatura absoluta.

Nas equações (5.5) e (5.7), é demonstrado uma aproximação geral. Esta equação é usada para o cálculo da mudança de entropia como função da mudança da entalpia e condições de operação.

Um resumo da metodologia é apresentado na Figura 5.4.

5.2.1 Caso Estudo

O caso estudo considera um processo químico constituído de 2 correntes que necessitam de aquecimento e refrigeração respectivamente, como mostra a tabela 5.2. A finalidade de se representar as sequências de cálculo de otimização energética, utilizando-se quatro correntes de processo, deve-se à simplicidade com que podem ser efetuados os cálculos, o que não é possível de ser feito em processos com um grande número de correntes presentes (aproximadamente 60 correntes para a planta de ácido sulfúrico), devido ao grande número de interações que inviabilizariam a construção analiticamente das malhas de trocas de calor. Dentro deste prisma é que se faz necessária a utilização de algoritmos, ligados ao "flowsheet" de processos, de forma que as sequências de cálculo sejam feitas rapidamente, possibilitando análises mais apuradas.

As mudanças das estruturas na busca da otimização energética podem ser efetuadas com rapidez e segurança mediante a utilização de técnicas de simulação não sequencial.

Através de balanços de energia das correntes quentes, que necessitam ser resfriadas, e das frias, que serão aquecidas, é mostrado que o processo apresenta uma demanda

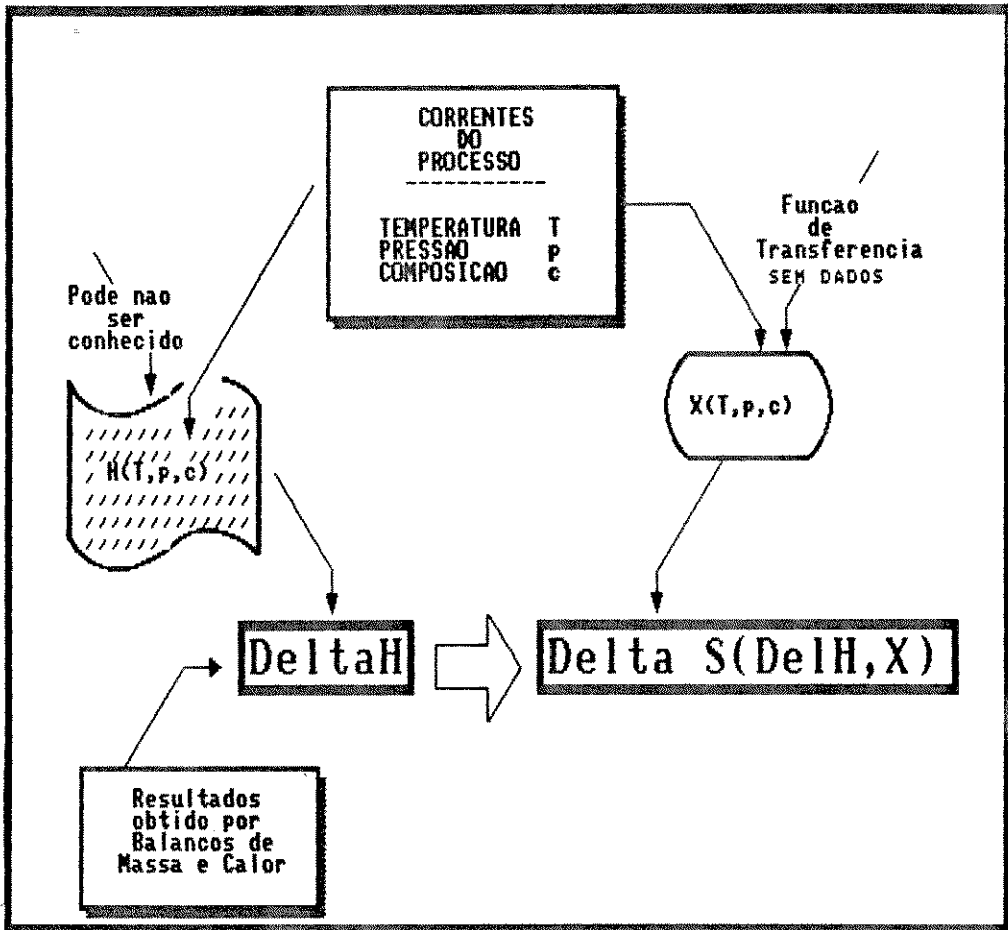


Figura 5.4: Análise da segunda lei com relação a primeira através de função de transferência

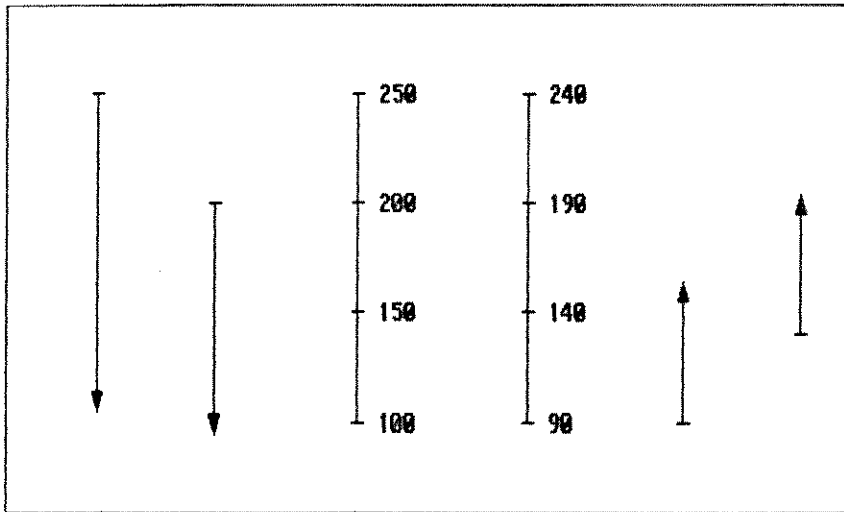


Figura 5.5: Escala de temperatura das correntes quentes e frias do processo.

de 10.000 Btu/h de utilidades para garantir que as restrições acima expostas sejam satisfeitas.

Para as condições de um processo qualquer, como as apresentadas na tabela 5.2, são representados graficamente duas escalas de temperaturas (escala de temperatura para as correntes quentes e frias, respectivamente).

A representação em escala das temperaturas correspondentes às correntes quentes e frias é mostrado na Figura 5.5.

Mediante escalas de temperatura (correntes quentes ↓ e frias ↑), neste caso é verificado uma diferença de temperatura entre as correntes quentes e frias de 10°F, a partir daí são traçados intervalos de temperatura para a construção da malha de transferência de calor do processo.

Cada intervalo da malha (ponto onde a temperatura de uma corrente é inicial ou final), é representado por segmentos das correntes quentes e frias. Estas são manipuladas de forma a obter os balanços de energia em toda sua extensão da malha, para que na sequência proceda-se a análise da necessidade e/ou disponibilidade de energia no sistema.

Esta metodologia permite a elaboração do diagrama de mudança de entalpia versus temperatura, de forma que todos os intervalos sejam considerados. O resultado obtido é mostrado na Figura 5.6, denominada de curva de composição do processo.

Definida a malha de troca de calor, especifica-se cada intervalo da malha como um sistema de transferência de calor, onde partes de correntes quentes e frias estão envolvidas no cálculo da disponibilidade de energia em cada intervalo. O objetivo é encontrar a demanda ou carência global do sistema, sendo que as quantidades locais

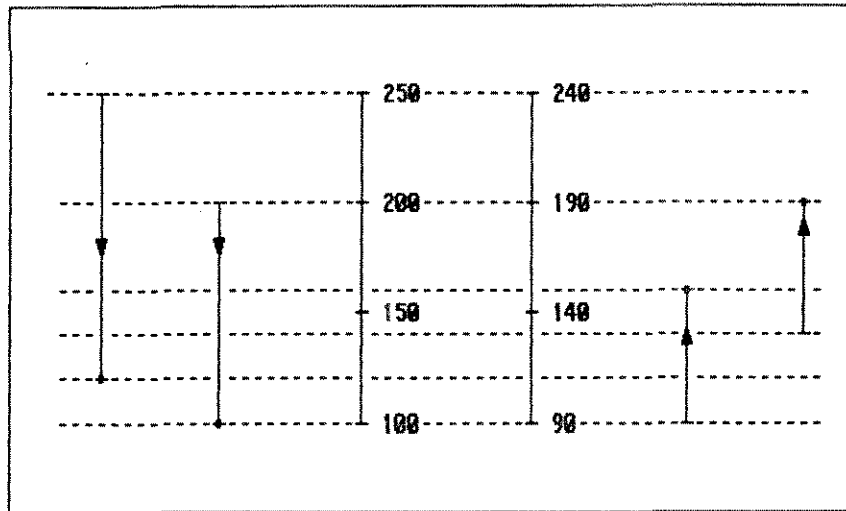


Figura 5.6: Intervalos de temperatura das correntes quentes e frias do processo.

(intervalo da malha) e globais de energia disponível e/ou necessária são dadas por:

$$Q_i = [\sum (FC_p)_{quente,i} - \sum (FC_p)_{fria,i}] \Delta T_i \quad i = 1, \dots, N \quad (5.8)$$

onde N representa o número de correntes de amarração do processo.

Os balanços de energia efetuados em todo o sistema mediante a equação 5.8 resultam na Figura 5.7.

Através da Figura 5.7, podem ser verificadas transferências de energia de intervalos que apresentam disponibilidade de energia das correntes correspondentes ao intervalo com temperaturas entre 200 a 250 °F, para o intervalo com temperaturas menores (tais como de 160 a 200 °F).

Estas mesmas informações podem ser mostradas pela construção da Figura 5.7, onde à esquerda tem-se o bloco "hot utility" e a direita o "cold utility".

Na malha de transferência (Figura 5.8) são encontrados intervalos com disponibilidade de energia. Esta energia deve ser alocada para regiões da planta que as necessite, como mostrado na Figura 5.9.

A remoção e o fornecimento de energia são conseguidos mediante utilitários, que serão agregados ao processo, como por exemplo, aquecedores e resfriadores.

Através desta analogia, é possível identificar a existência de dois sub-sistemas termodinâmicos, com diferença de temperatura de 10 °F (como mostrado na Figura 5.9).

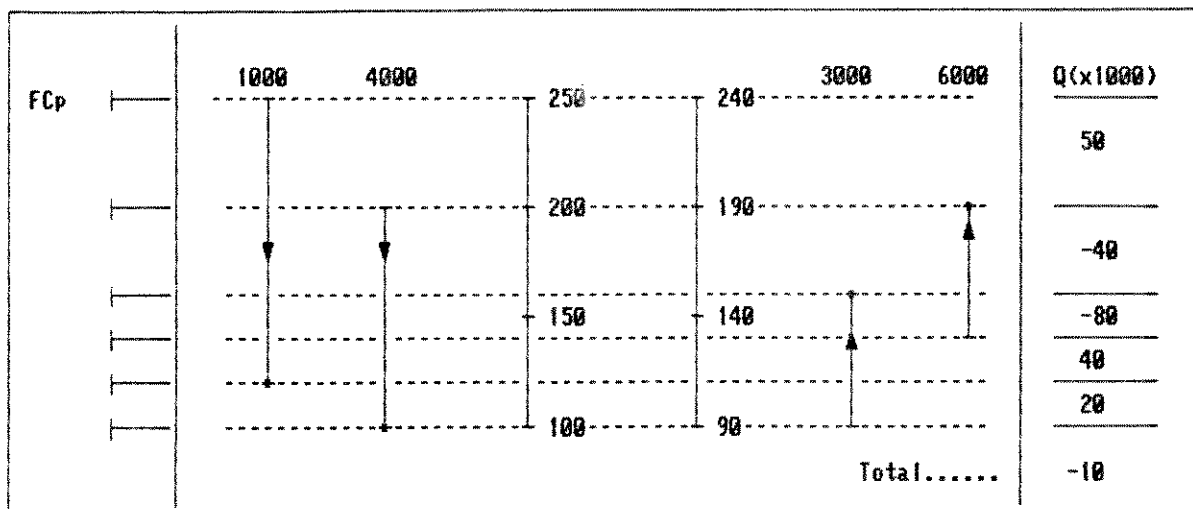


Figura 5.7: Malha de transferência de calor

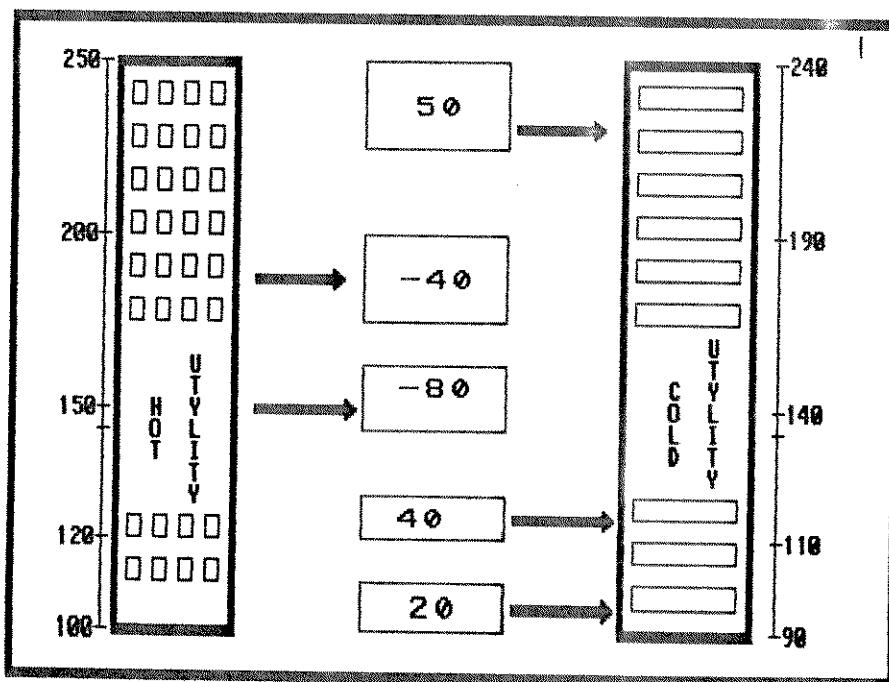


Figura 5.8: Transferência de calor em cada intervalo de temperatura

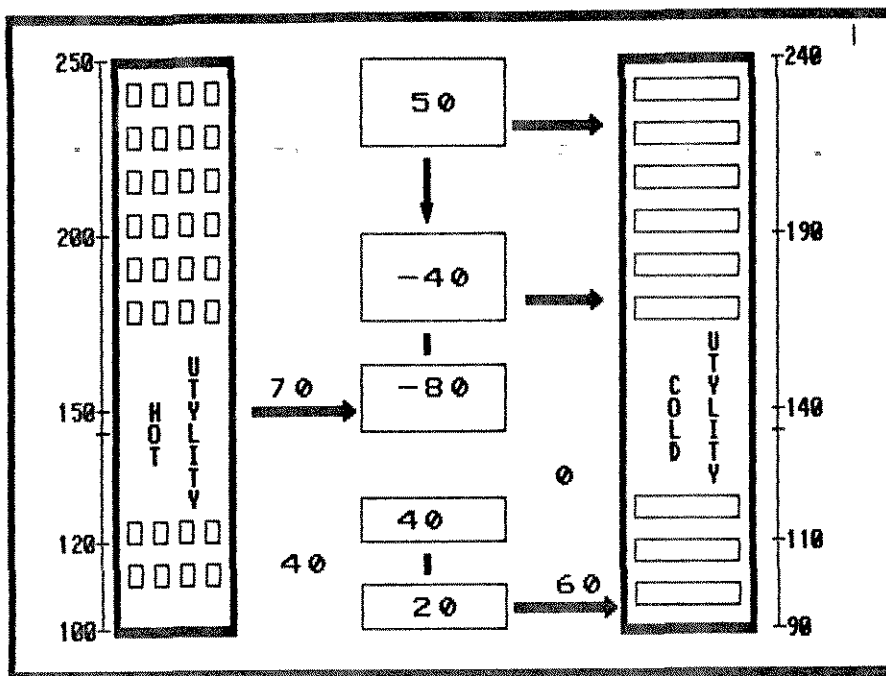


Figura 5.9: Troca de Calor no sistema

A região que separa os dois sistemas termodinâmicos é denominada de "Pinch", caracterizada pela transferência de calor constante, como já discutido anteriormente.

Da mesma maneira, mudanças de energia intervalo à intervalo são utilizadas no cálculo do acúmulo de entalpia em cada ponto da malha. Assume-se que a mudança de entalpia no início da malha de transferência (ponto onde está situada a corrente de menor temperatura) seja zero, decorrente da não ocorrência de acúmulo de energia. A partir deste ponto são efetuados cálculos sucessivos em cada intervalo de temperatura, até que o último intervalo seja alcançado.

Como resultado, é gerado a "Process Composite Curve", como ilustrado na Figura 5.10, que é a representação da entalpia acumulada em cada intervalo da malha graficado para a temperatura respectiva da malha.

Na Figura 5.10, é mostrado que para satisfazer as condições de operação do processo, como apresentado na Tabela 5.2, são necessários $Q_{forn} = 60.000$ Btu/h. Esta energia é usada para aquecer as correntes frias e $Q_{remoc.} = 70.000$ Btu/h que deverá ser retirado a fim de resfriar as correntes quentes.

Num ponto interno da malha de transferência, cujas temperaturas são iguais a $T_{hot} = 140$ e $T_{cold} = 130$ °F das correntes quentes e frias respectivamente, nas duas escalas como apresentado na Figura 5.5, ocorre um ponto de mínimo. Este é o ponto no

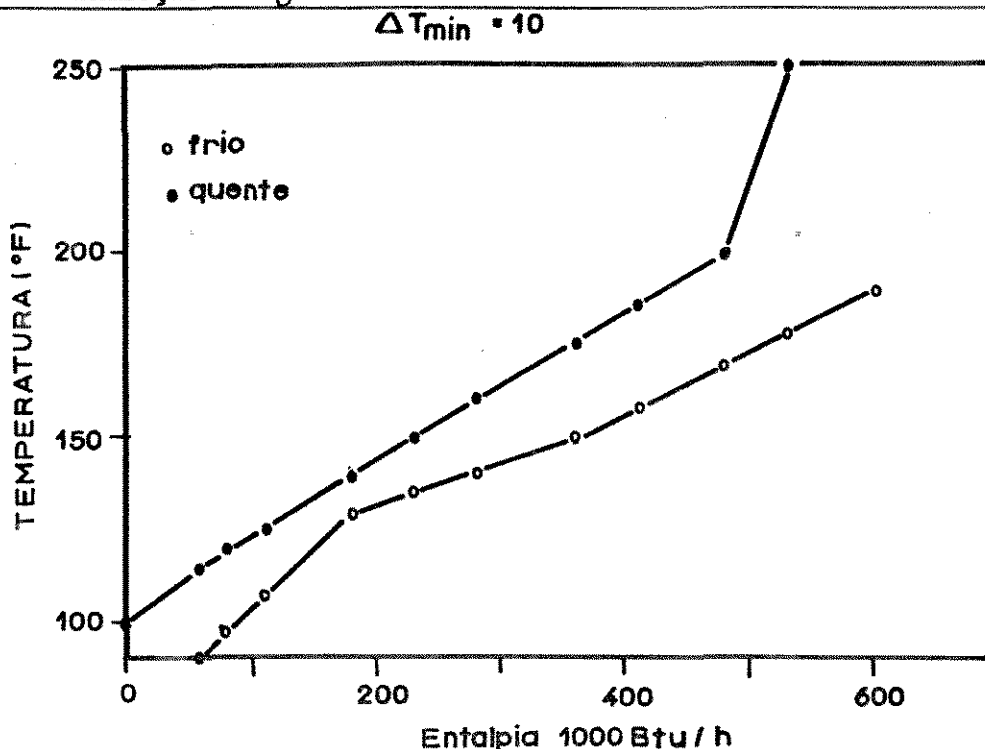


Figura 5.10: Diagrama de entalpia versus temperatura - "Process Composite Curve"

diagrama de entalpia versus temperatura que as correntes quentes e frias se aproximam, e que mudanças de entalpia não são verificadas ($H_{hot} - H_{cold} = 0.0$).

Dando sequência à metodologia, é tomado o valor da mudança de entalpia na temperatura de 90°F (corrente fria) como 60.000 Btu/h e extrapolado para 110.000 Btu/h. Desta forma, refaz-se todos os cálculos do acúmulo de entalpia para os intervalos da malha para as correntes frias, tendo como resultado a Figura 5.11.

Mediante os dados da "Process Composite Curve" Figura 5.10, é gerada a Figura 5.12, que representa a "Grand Composite Curve". Sua elaboração é feita mediante as condições do ponto "Pinch", como mostrado na Figura 5.10, onde mudanças de entalpia são nulas. Para este caso, em particular, toma-se inicialmente temperatura como média e igual a 135 °F.

O procedimento de cálculo deve ser repetido para novas temperaturas médias, por exemplo 155 °F (Figura 5.11), permitindo o cálculo do fluxo de calor, no caso entre o intervalo 180 a 190 °F é de 80 Btu/h. Cálculos similares são feitos para as temperaturas de 195 e 245 °F.

Os fluxos de calor nestes pontos (acima do pinch) são graficados em um diagrama entalpia versus temperatura, como mostrado na Figura 5.12. De forma análoga é construída a curva abaixo do pinch, que representa a composição das correntes frias.

A curva mostrada na Figura 5.12, demonstra claramente que as quantidades mínimas

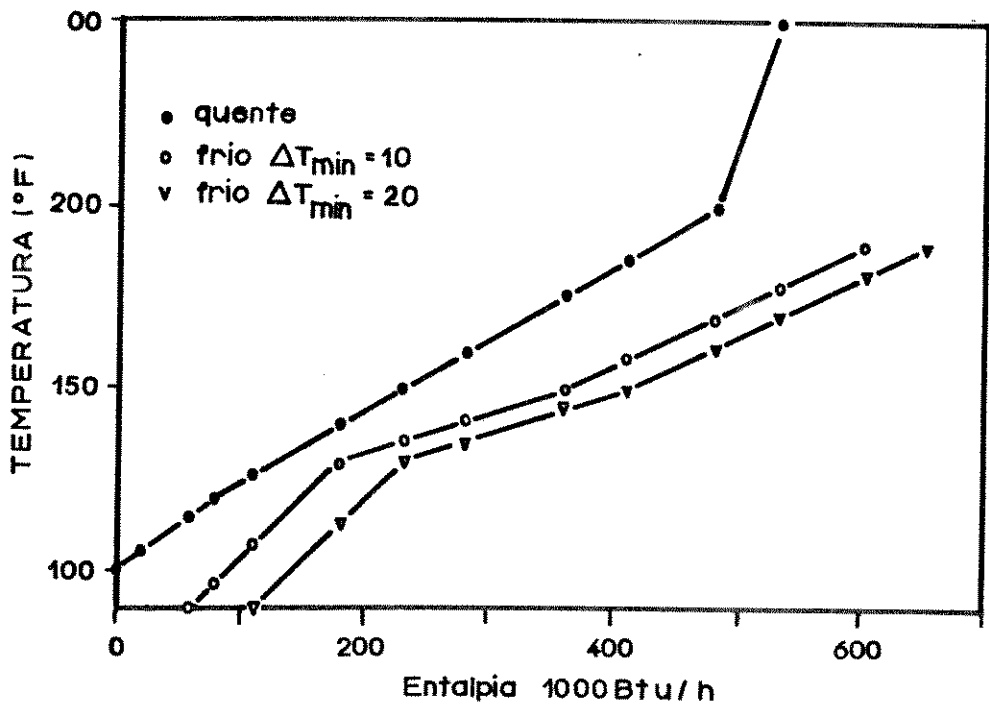


Figura 5.11: Diagrama de entalpia versus temperatura modificado - "Composite curve"

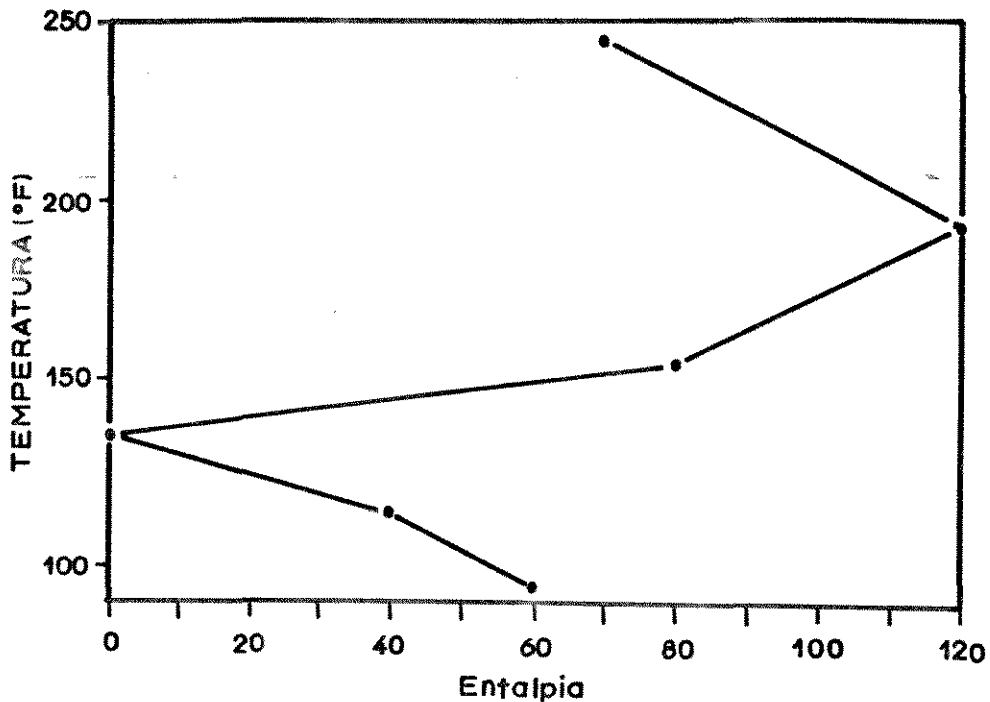


Figura 5.12: Diagrama de entalpia versus temperatura - "Grand Composite curve"

de calor e refrigeração requeridas são $Q_h=70.000$ Btu/h e $Q_c=60.000$ Btu/h, respectivamente. A curva "Grand Composite" é particularmente utilizada para avaliar o perfil de calor no estudo de integração energética, a fim de obter-se as estruturas otimizadas mediante a inserção de novos trocadores de calor.

A seguir, o problema de integração energética e do "design" de uma planta de ácido sulfúrico é considerado.

5.3 Consumo energético e "design" da planta de H_2SO_4

A utilização de técnicas de simulação não sequencial (por exemplo, Hysim), bem como de otimização energética, são imprescindíveis para a busca de estruturas otimizadas. Isto porque a composição das correntes dos processos com as unidades requerem trabalho intenso de análises e de simulações na busca de estruturas que sejam maximizadas energeticamente.

Como discutido anteriormente, isto pode ser obtido através da geração e análise das curvas "Process Composite Curve" e "Grand Composite Curve" para cada proposta de

modificação da planta.

As seguintes etapas serão seguidas no trabalho de otimização energética da planta.

1. Construção do "Flowsheet Composite, Process Composite e Grand Composite curve", como abordado na seção "Metodologia Pinch".
2. Conhecidos os perfis de Entalpia e Temperatura do processo, faz-se um estudo das correntes e operações unitárias, e a partir daí adotam-se modificações necessárias.
3. Finalmente, são avaliados os benefícios decorrentes das modificações.

A configuração original do processo de fabricação de ácido sulfúrico considerado é mostrado na Figura 5.13

Através da aplicação da "Pinch Technology", são mostradas as curvas de composição das correntes do processo, através das Figuras 5.14 e 5.15, respectivamente.

Na Figura 5.14, observa-se a existência de um $\Delta T_{min} = 26.7$ °C na composição das correntes frias ("Sink") e quentes ("Source") do processo, e algumas modificações são possíveis de serem efetuadas, como mostrado abaixo:

1. Recuperação de energia das correntes quentes, acima do ponto "Pinch".
2. Refrigeração abaixo do ponto "Pinch".

Na "Grand Composite Curve" é mostrado que, acima do ponto "Pinch" são possíveis de serem feitas inclusões de novos trocadores de calor, nas zonas onde a geração e consumo são verificados, como abordado abaixo:

1. Após o reator de combustão do enxofre líquido em presença de ar, para obter o dióxido de enxofre. Com esta modificação (adição de dois trocadores de calor), gradientes de temperaturas mais baixos são obtidos e como consequência um maior aproveitamento da energia gerada.
2. Na operação de conversão de dióxido de enxofre a trióxido (quatro estágios), uma grande geração de calor é verificada, de forma que é necessário refrigeração para garantir que as temperaturas de entrada em cada estágio sejam preservadas. Com a adição de trocadores de calor na operação intermediária em cada leito é possível de ser efetuado uma recuperação maior de energia, sem que as condições operacionais sejam infringidas.

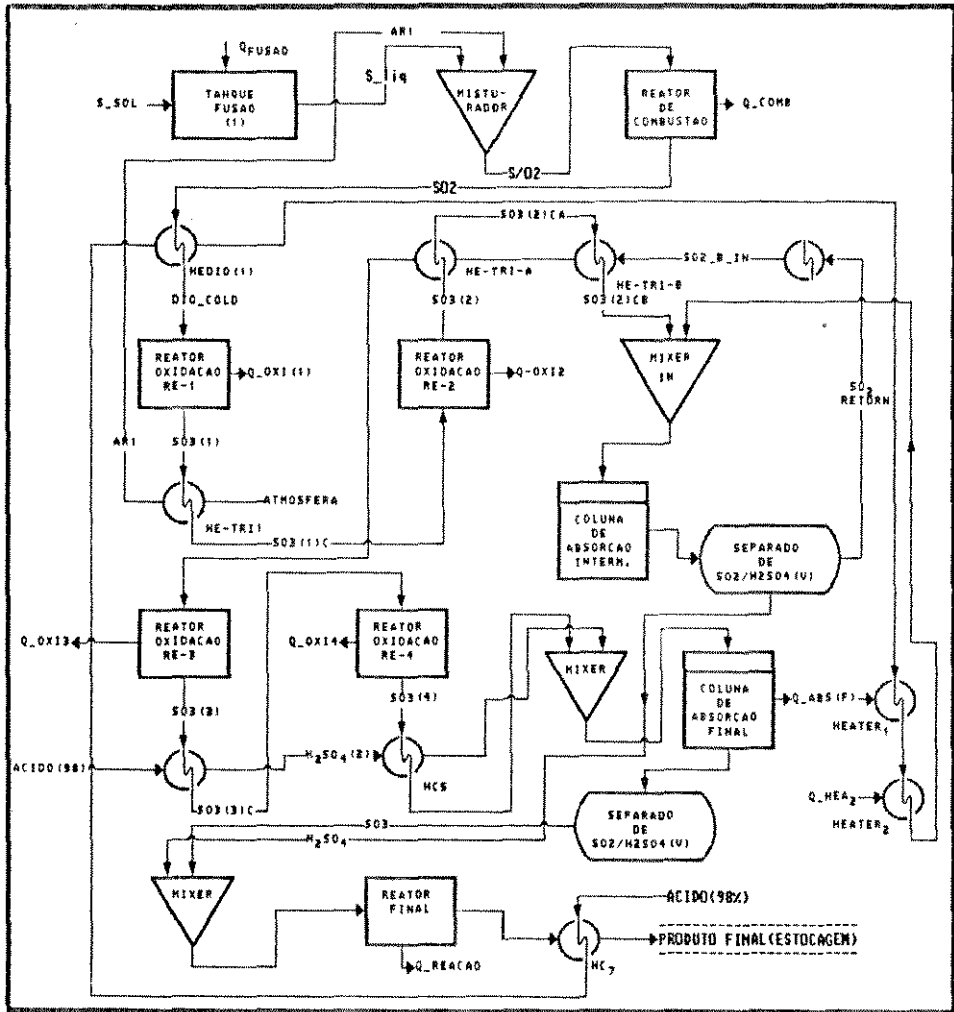


Figura 5.13: Planta de ácido sulfúrico original

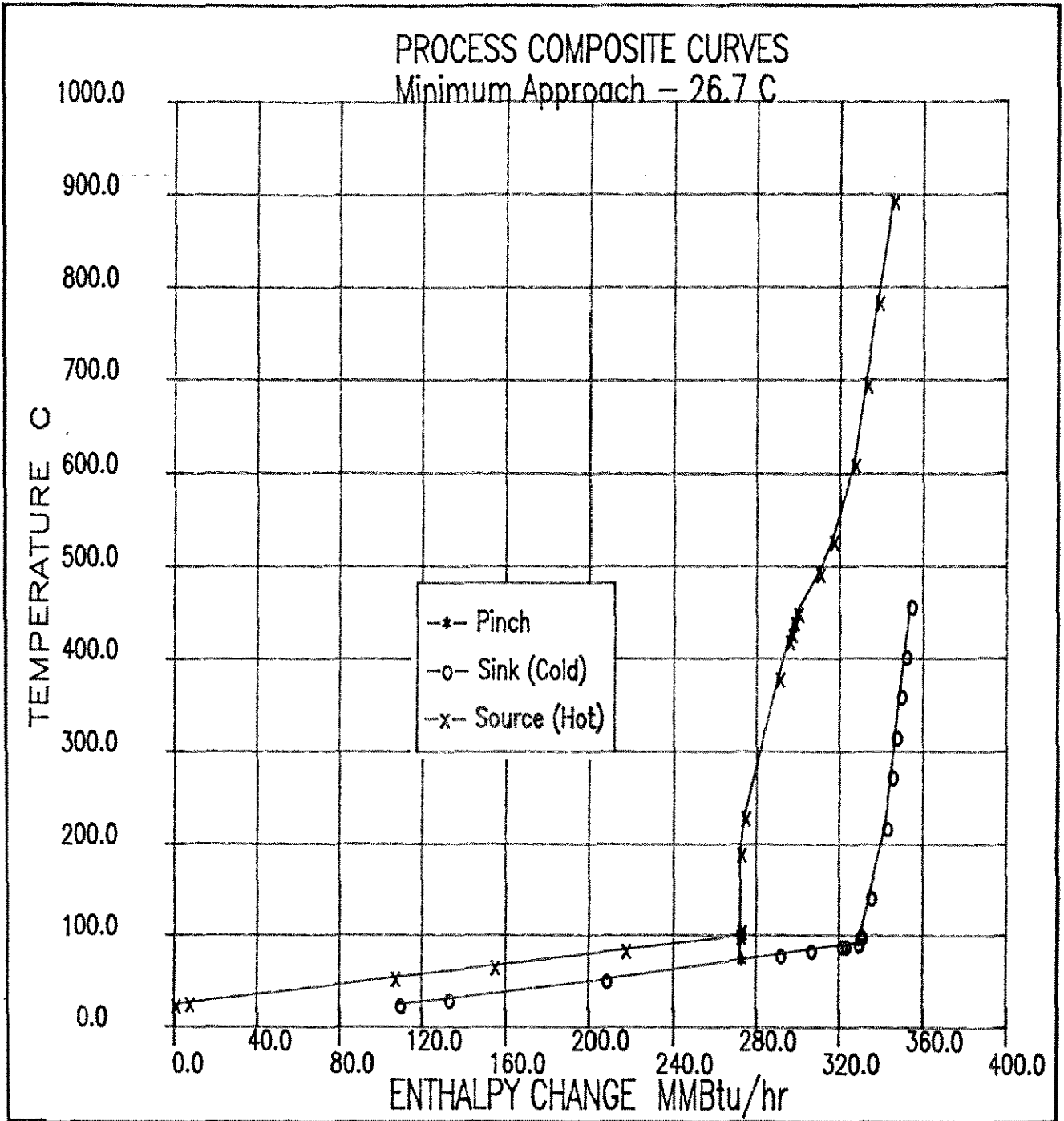


Figura 5.14: Composite Curve original

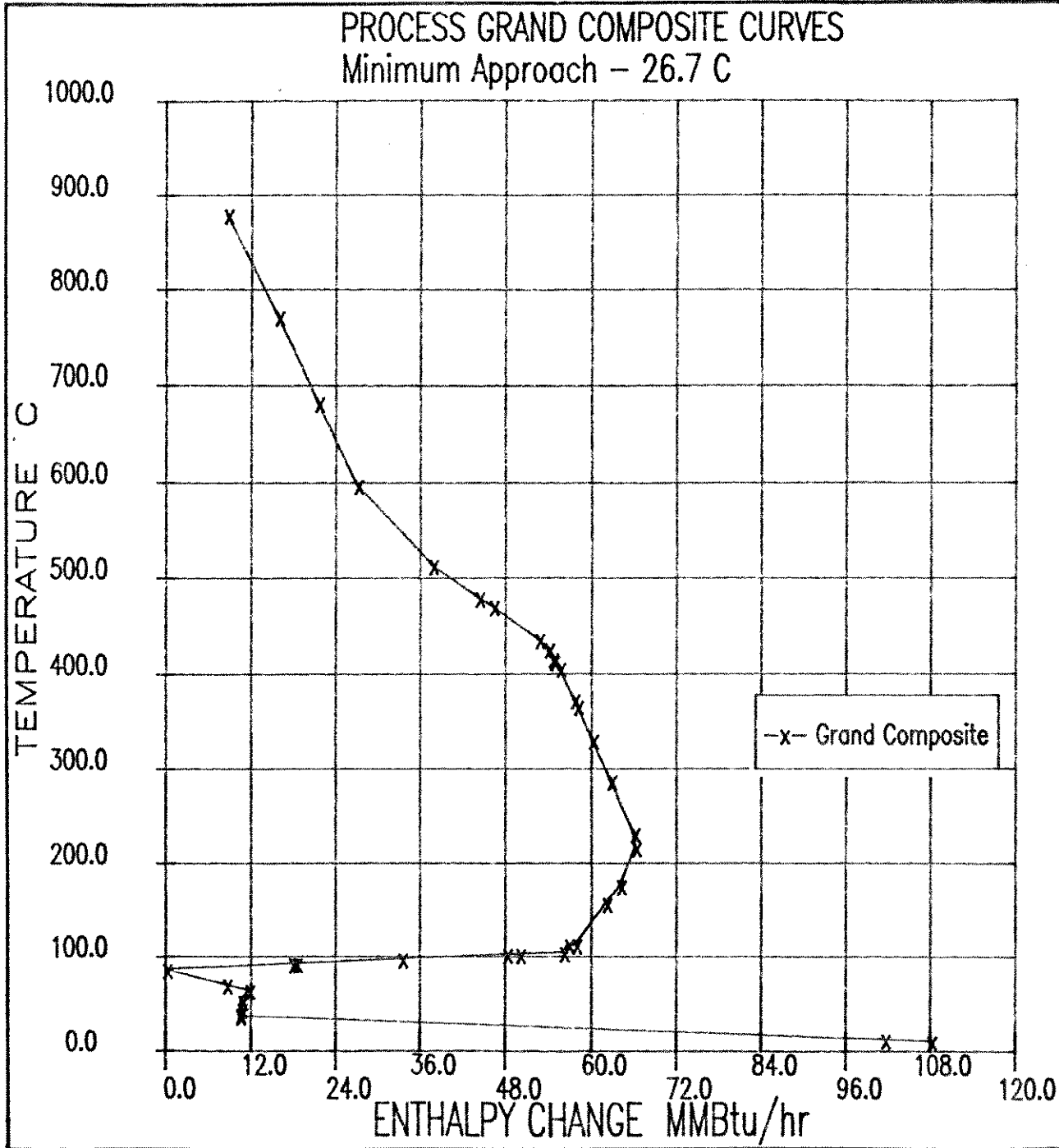


Figura 5.15: Grand Composite original

3. O ácido sulfúrico proveniente dos tanques de armazenagem é conduzido às torres de absorção intermediária e final, sendo aquecido mediante trocadores de calor. Com o redirecionamento da corrente efluente do reator de conversão final, com a energia gerada na absorção de trióxido de enxofre e a energia da corrente efluente da operação de combustão de dióxido de enxofre é possível garantir as especificações de energia em cada unidade, a fim de se conseguir um reaproveitamento energético maior, o que leva à operação maximizada da planta.

Estas modificações surgiram de extensivas análises baseadas nos diagramas de entalpia versus temperatura, como mostrado na Figura 5.14 e 5.15, com a configuração final da planta de ácido sulfúrico e apresentada na Figura 5.16.

Como instrumento de análise, são utilizadas as curvas "Process Composite Curve" e "Grand Composite Curve".

Na Figura 5.14 é mostrado o comportamento das correntes do processo de fabricação de ácido sulfúrico.

Acima do "Pinch" verifica-se a necessidade da inclusão de trocadores de calor, permitindo, desta forma, a diminuição dos gradientes de temperatura das correntes do processo e propiciando um maior reaproveitamento de energia.

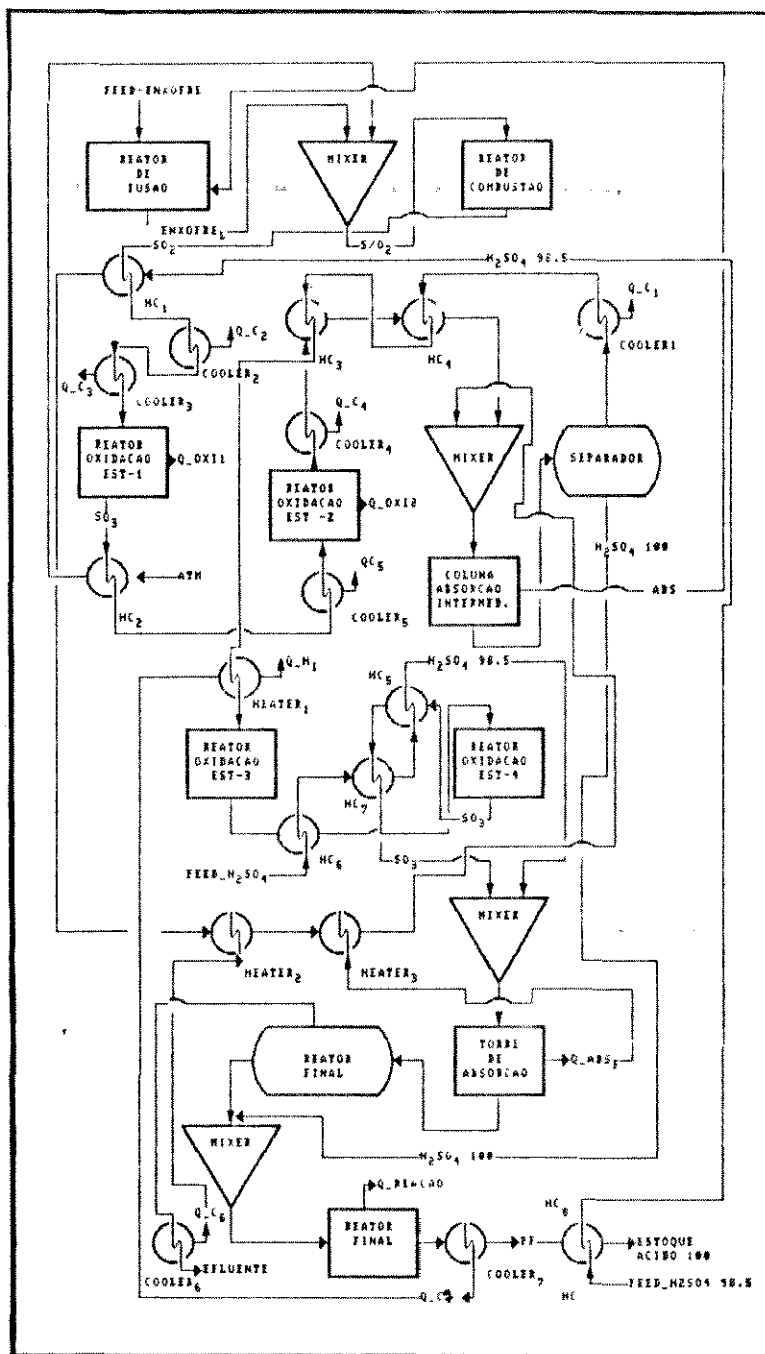


Figura 5.16: Planta de ácido sulfúrico modificada através da análise do "Pinch Technology"

Tabela 5.3: Análise do Process Composite da planta de ácido sulfúrico original

Análise do Pinch	Processo
Aproximação da temperatura mínima	26.6826 °C
Temperatura do Pinch na composição das correntes quentes	100.4987 °C
Temperatura do Pinch na composição das correntes frias	73.8161°C
Temperatura de aproximação das correntes quentes e frias	20.4987°C
Temperatura média no Pinch	87.15747°C
Mudança de entalpia no Pinch	79696.2197 KW
Utilitários de refrigeração em KW	-31655.3600
Utilitários de aquecimento(KW)	509.6989

A tabela 5.3 mostra as condições da configuração proposta.

A Tabela 5.3 e a Figura 5.17 revelam que a geração de "utility" decorrentes das reações exotérmicas envolvidas, e a demanda de "utility" para a fusão do enxofre sólido bem como aquecimento do ácido sulfúrico de alimentação das torres de absorção, devem ser maximizadas. O objetivo é obter uma maior quantidade de "hot utility".

Isto pode ser conseguido através das seguintes modificações no "Layout" da Planta Original, mediante análise da Figura 5.15 :

1. Adição de trocadores de calor após a combustão do enxofre;
2. Adição de trocadores de calor nas operações de conversão de calor, nos quatro estágios;
3. A corrente de ácido sulfúrico 98 %, proveniente dos tanques de armazenagem, que alimenta as torres de absorção intermediária e final é redefinida quanto ao percurso nas unidades de trocas, como mostrado na Figura 5.16;

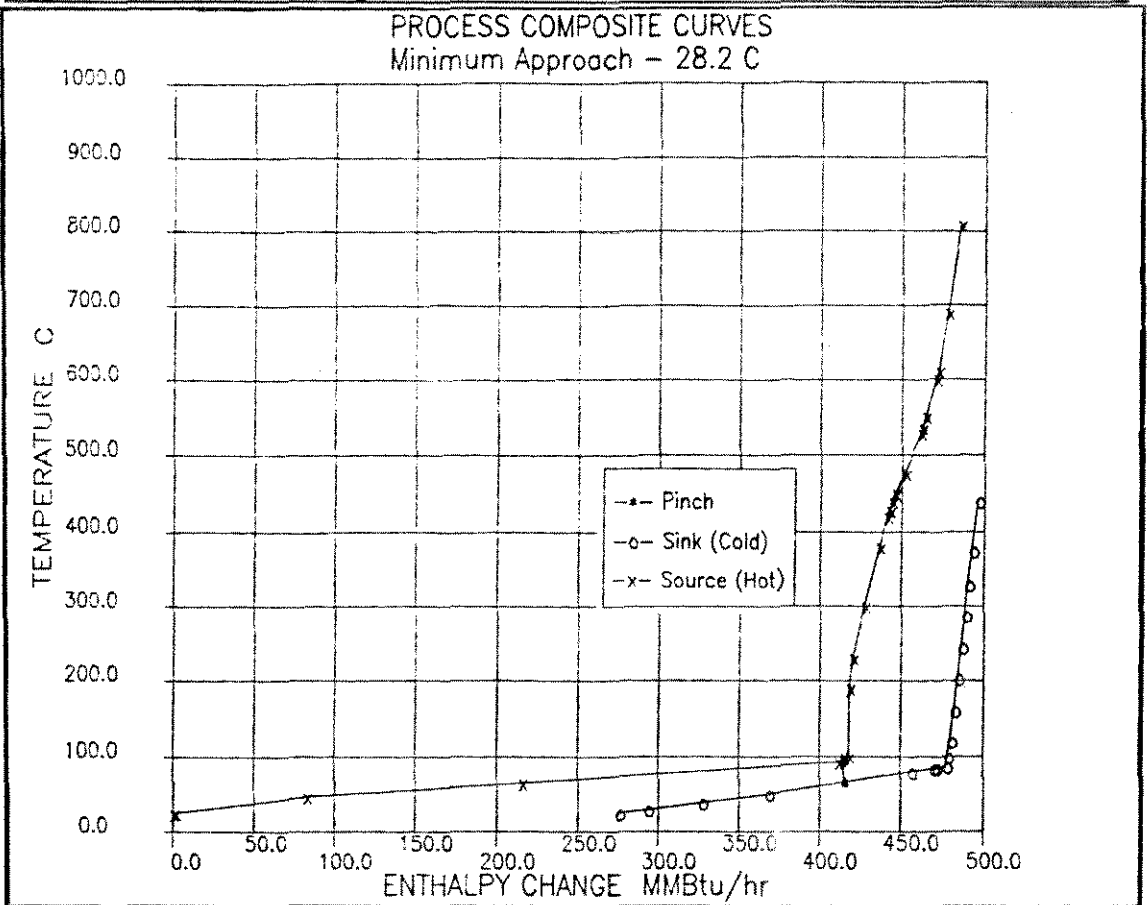


Figura 5.17: Process composite curve -intermediário

Estas modificações propostas trazem benefícios em termos do consumo energético da planta, como pode ser observado nas Figuras 5.17 e 5.18, quando comparada com as curvas obtidas a partir da configuração original. No entanto, existem possibilidades de melhorar a otimização do processo.

Com o reordenamento das correntes e inclusão de 7 trocadores de calor obtém-se uma geração de utilidades aproximadamente 3 vezes maior que a configuração do processo original, como mostrado nas Figuras 5.19("Process Composite Curves") e 5.20("Grand Composite Curve").

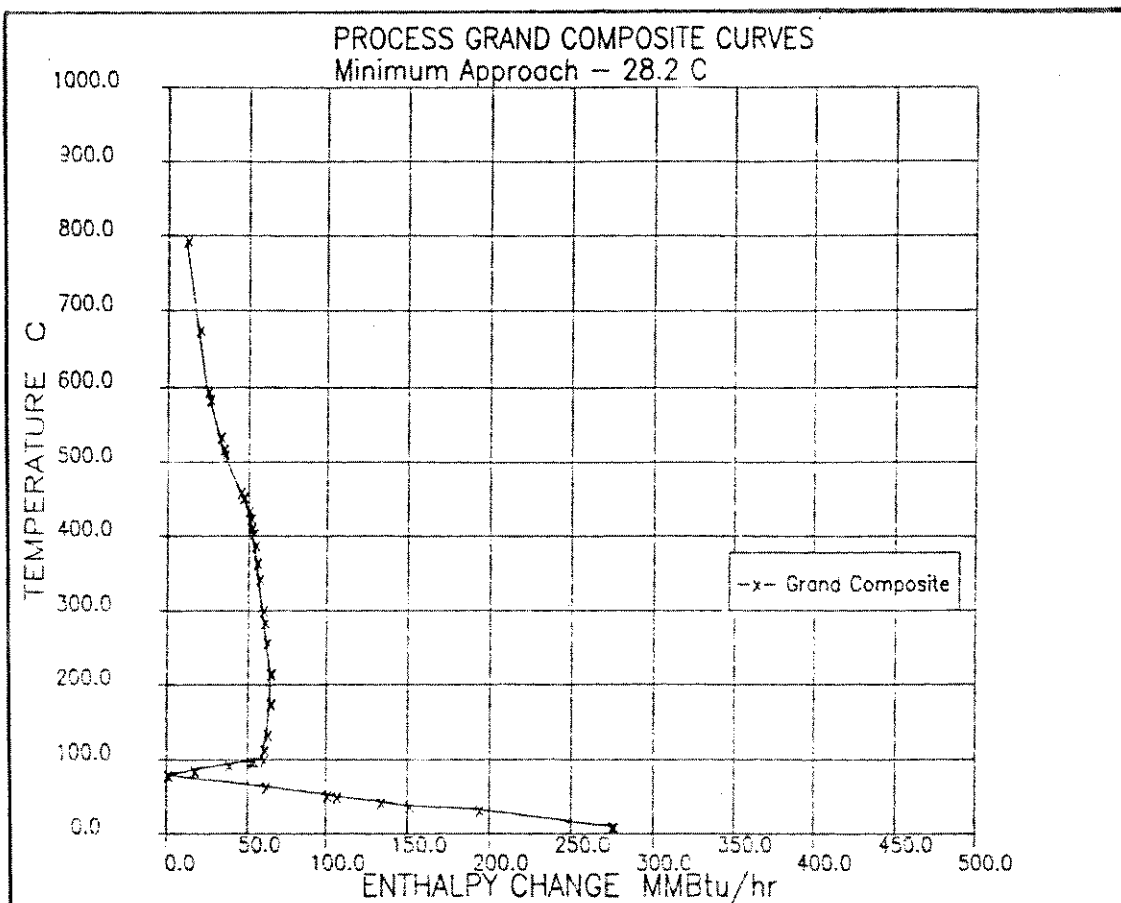


Figura 5.18: Grand Composite Curve - intermediário

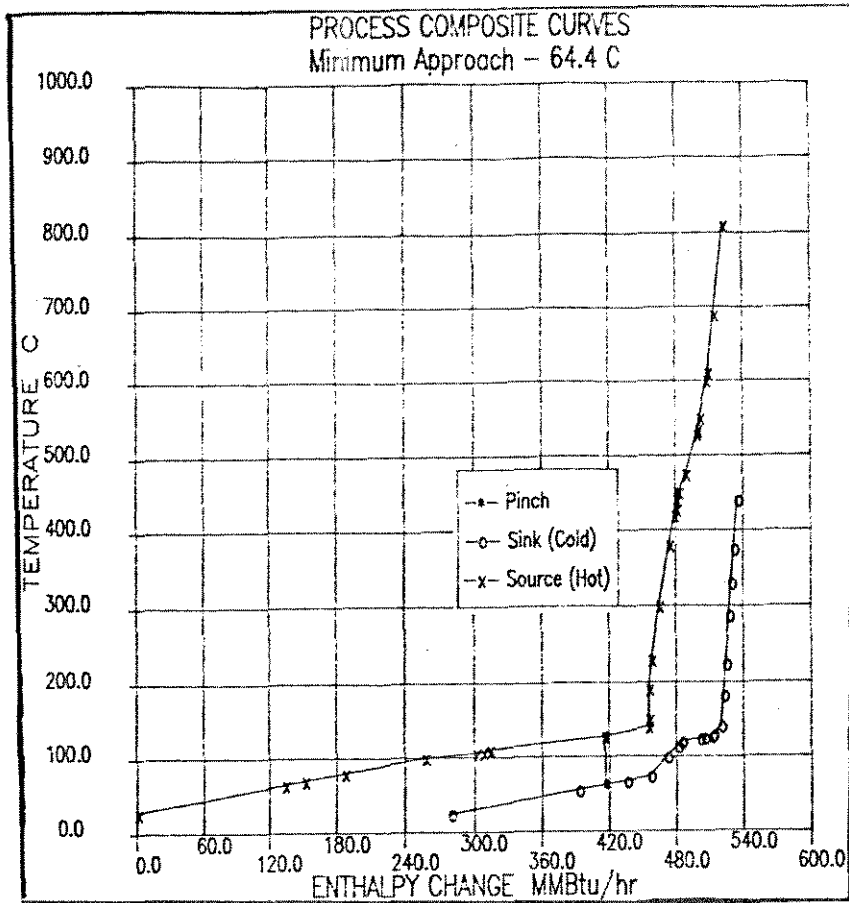


Figura 5.19: "Process Composite Curve" - Final

Na medida em que os trocadores de calor são adicionados na planta de ácido sulfúrico a mudança de entalpia das correntes do processo tendem a diminuir e aumentar, acima e abaixo do ponto "Pinch", respectivamente, o que representa um melhor reaproveitamento das correntes quentes, maximizando a geração de utilidade.

Na Tabela 5.3 são mostradas as condições do processo otimizado.

Na Tabela 5.5 são apresentadas as condições da planta original e modificada bem como as vantagens do ponto de vista energético após a aplicação da metodologia "Pinch" para a otimização energética da planta de ácido sulfúrico.

5.4 Conclusões

Demonstra-se a possibilidade e a viabilidade de modificação de estruturas de plantas químicas, de modo a trazer benefícios em termos de consumo e geração de energia. A metodologia de análise empregada é de grande potencial (ver tabela 5.5) no sentido de orientar as modificações que levem a uma operação otimizada do ponto de vista de economia de energia.

Apesar das plantas químicas apresentarem comportamento complexo, não linearida-

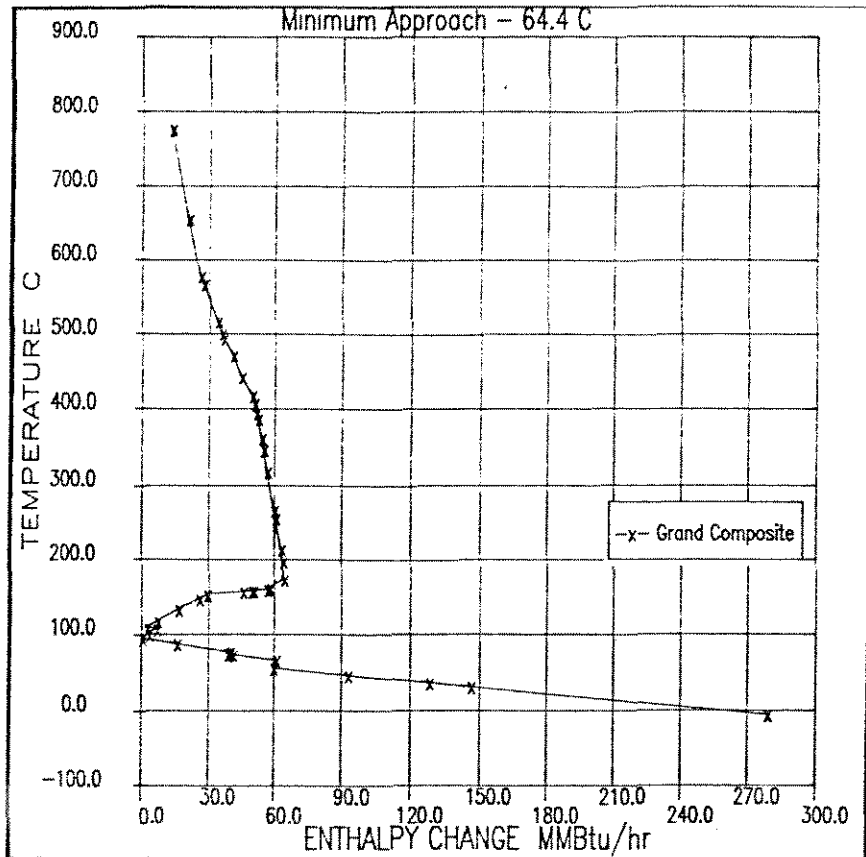


Figura 5.20: "Grand Composite Curve" - Final

Tabela 5.4: Análise do "Process Composite" da planta de ácido sulfúrico modificada

Análise do Pinch	Processo Modificado
Aproximação da temperatura mínima	64.3942 °C
Temperatura do Pinch na composição das correntes quentes	127.3172 °C
Temperatura do Pinch na composição das correntes frias	62.9229°C
Temperatura de aproximação das correntes quentes e frias	3.18067°C
Temperatura média no Pinch	95.1200°C
Mudança de entalpia no Pinch (Kw)	121825.7305
Utilitários de refrigeração (KW)	-81602.4671
Utilitários de aquecimento (KW)	3706.7160

Tabela 5.5: Resultados após aplicação da metodologia Pinch

Planta	Original	Modificada
Número de trocadores de calor)	11	18
Cold Utility requerido(KW)	31655.4	81602.5
Hot Utility requerido(KW)	2509	3706
Minimum Temperature Approach(°C)	26.7	64.4
Source Composite Pinch°C)	100.5	127.3
Sink Composite Pinch°C)	73.8	62.9
Entalp Change at Pinch(KW)	79696	121825

des e serem altamente integradas, foi mostrado ser possível desenvolver uma metodologia de análise que é útil, tanto na fase preliminar de projeto de maneira a verificar a viabilidade de implementação da planta (aspectos econômicos e operacionais), assim como nos casos de plantas já existentes ("retrofit"), cujo estudo pode trazer grandes benefícios (como abordado neste capítulo).

Estas técnicas passam a ser extremamente importantes a nível de decisão de projetos concorrentes, especialmente quando processos otimizados e seguros são requeridos.

A metodologia global para a otimização de processos químicos, vista neste capítulo, depende da performance operacional de equipamentos chaves da planta. Para o caso da planta de ácido sulfúrico, o reator de conversão de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre pode ser considerado como a parte central do processo. No capítulo seguinte será tratado o problema de otimização a nível local.

Capítulo 6

Otimização do Conversor de SO_2 a SO_3

6.1 Introdução

De uma maneira geral, a otimização de processos pode ser feita através de:

1. Análise Global;
2. Análise Pontual (ou local);

A análise global do processo de produção de ácido sulfúrico foi considerada no Capítulo 5. A ênfase nesta parte do trabalho é com relação á otimização local, no caso do reator conversor de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre.

A otimização deste conversor de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre constitui um problema difícil de ser resolvido devido ao número de parâmetros envolvidos, assim como pelas não linearidades presentes. No entanto, é um problema de grande importância, devido ao fato de sua operação constituir um ponto de estrangulamento no processo.

Os incentivos para a otimização deste reator vão desde os aspectos econômicos até considerações ambientais. Do ponto de vista econômico, deseja-se maximizar as conversões com quantidades mínimas de catalisador. Aspectos ambientais referem-se ao fato de que emissões de SO_2 podem trazer danos irreparáveis ao meio ambiente.

Apesar do grande número de trabalhos de simulação e otimização deste reator terem sido publicados, como mostrado por Latour(1979) não existe congruência dos resultados. Ainda, parece não ter sido avaliado com o devido cuidado porquê do número de quatro estágios para estes reatores. Obviamente, este pode ser um parâmetro importante na otimização do reator.

Nos processos industriais, a otimização normalmente é feita mediante manipulação das variáveis independentes, até que a forma ótima seja encontrada. Quando muitas variáveis estão envolvidas e o sistema apresenta comportamento complexo, a otimização sem problemas de mínimos locais é difícil de ser obtida.

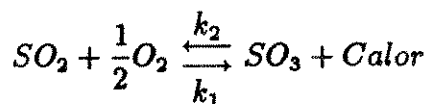
A utilização de algoritmos de otimização tem trazido benefícios na busca de perfis ótimos de operação, projeto e controle, tanto em processos globais como locais.

O uso de técnicas de otimização, que consistem-se em buscar a operação ótima de processos, não diretamente acoplados ao algoritmo de otimização ("off-line"), tem-se mostrado muito mais simples quando comparado às otimizações ("on-line"). As otimizações "off-line" são muito utilizadas em processos envolvendo módulos independentes, porém não restritas somente a estes (vários módulos numa malha de otimização). Em contra partida a otimização em tempo real ("on-line") está intimamente ligada ao processo. Este tipo de otimização é muito importante, quando existe a necessidade de operações periódicas (plantas multi-funcionais).

A abordagem que é proposta consiste em otimizar "off-line" o reator de conversão de SO_2 à SO_3 , com o objetivo de se encontrar as condições ótimas de operação (mediante utilização de algoritmo de simulação), cujo objetivo é levantar os parâmetros operacionais e otimizá-los com relação à conversão/temperatura/comprimento do leito.

6.2 Problema Geral

O projeto e a operação da planta de ácido sulfúrico pelo processo de contato é constituído basicamente, da reação de oxidação do SO_2 na fase gasosa em presença do V_2O_5 como catalisador, conforme apresentado abaixo:



Considerações termodinâmicas e estequiométricas estão envolvidas na maximização de SO_3 . A decisão, no entanto, é otimizar o equilíbrio, onde o estado de equilíbrio da reação de oxidação é submetido ao "stress" (operação na região crítica onde as maiores conversões são obtidas). O "stress" pode ser obtido mediante o aumento na temperatura, pressão e concentração.

Dentre as possíveis opções de se conseguir uma menor relação SO_2/SO_3 , pode-se enumerar quatro técnicas distintas, onde o alvo é obter o ponto que represente a operação maximizada (maior conversão de SO_2 com o menor volume de catalisador) segundo Donovan (1978):

1. Remoção de Calor

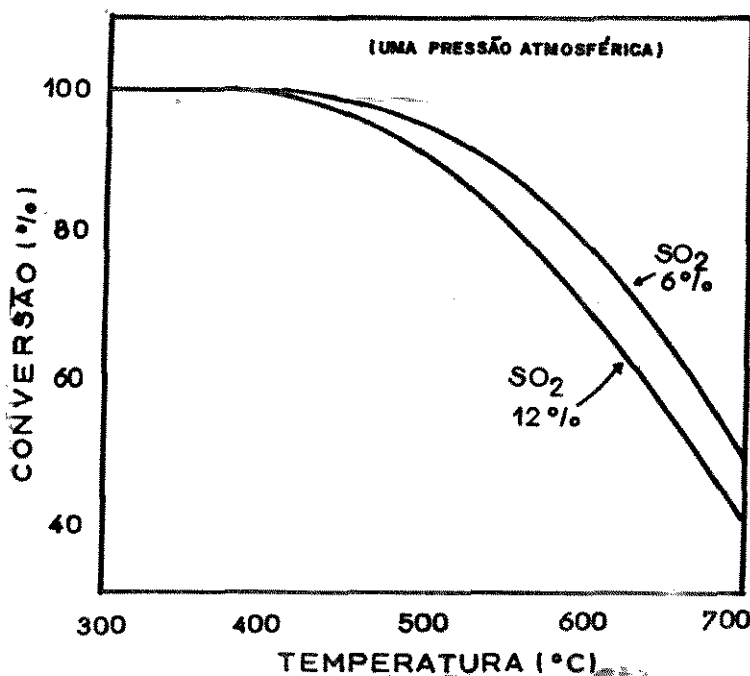


Figura 6.1: Curvas de equilíbrio para conversão do SO_2

Sendo a formação de SO_3 uma reação exotérmica, a constante de equilíbrio torna-se menos favorável com o aumento da temperatura, o que implica numa baixa taxa de conversão de SO_2 a SO_3 . Isto é bem caracterizado na Figura 6.1, cujas situações avaliadas quantificam os efeitos de percentuais de dióxido de enxofre diferentes na corrente de alimentação do conversor de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre. Percebe-se no comportamento global que a temperatura e conversão de dióxido de enxofre são afetadas. Quanto menor a quantidade de dióxido de enxofre na corrente de alimentação do conversor, maiores gradientes de temperatura e conversões são atingidos. Ao contrário, percentuais maiores de dióxido de enxofre na alimentação implicam em temperaturas de saída (em cada estágio) menores, que levam a conversões finais menores, o que não é desejado.

A reação na fase gasosa é estabelecida mediante operação adiabática, numa série de múltiplos leitos fixos no conversor, conforme mostrado na figura 6.2.

O diagrama dos reatores industriais de conversão de SO_2 a SO_3 , com quatro leitos e refrigeração intermediária, é mostrado na figura 6.3.

Utilizando-se múltiplos passes, técnica "stair-stepping" (Doering, 1988), é possível

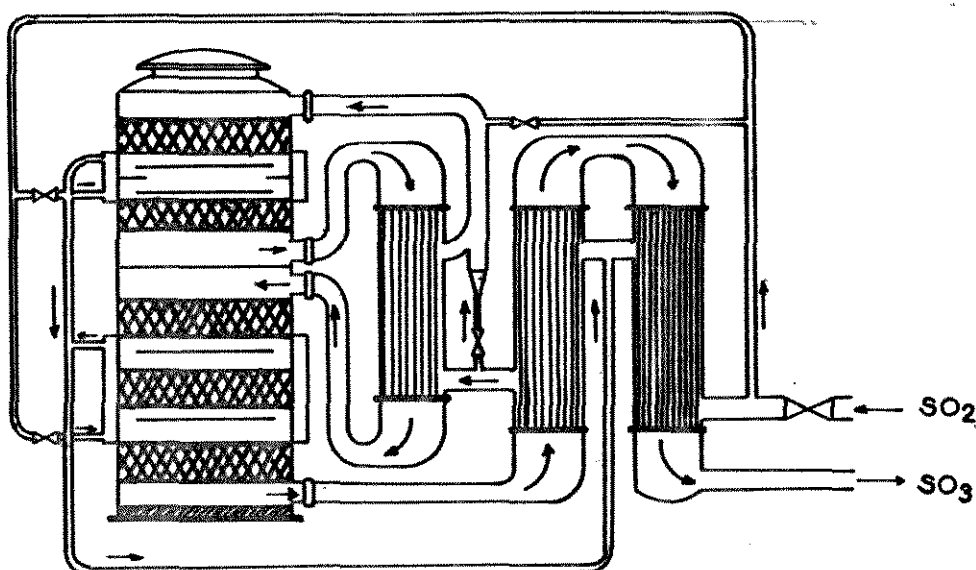


Figura 6.2: Distribuição dos leitos ao longo do reator de conversão

de ser controlada a geração de calor para garantir as restrições de operação.

Mediante esta técnica, é possível alcançar uma maior conversão para um dado volume de catalisador (a menor massa possível deve ser utilizada).

2. Aumento na relação O_2/SO_2

O aumento na vazão do oxigênio favorece a formação de SO_3 , bem como provoca uma queda da temperatura do leito, garantindo, desta forma, a integridade da atividade do catalisador, bem como um deslocamento do equilíbrio da reação no sentido dos produtos.

3. Remoção do SO_3

Conversões de 99.7 % são obtidas quando o SO_3 é removido através dos leitos

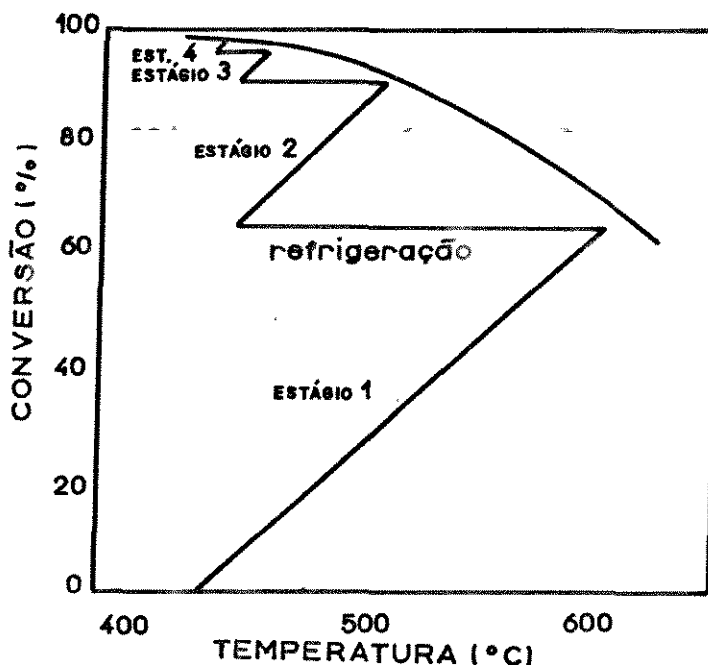


Figura 6.3: Diagrama de estágio do reator de conversão do SO_2

(processo de dupla absorção), quando comparado ao de absorção simples (98.5 %).

Os resultados obtidos têm sido bons com respeito a operação otimizada mediante múltiplos estágios com refrigeração intermediária. Portanto, existe um incentivo para o projeto de reatores na forma de múltiplos estágios com refrigeração intermediária e uma vez que a operação otimizada seja alcançada, a performance global do processo pode ser muito boa.

Na figura 6.4 é mostrada a relação entre a curva de equilíbrio para o processo de simples e dupla absorção. Através desta figura, é visível que operações com dupla absorção têm proporcionado níveis de conversão mais altos.

4. Aumento da Pressão de operação

O sistema apresentado opera com relações estequiométricas de um e meio moles de reagente para produzir 1 mol de produto. Quando submetido a pressões maiores, o contato intermolecular dos reagentes favorece o deslocamento do equilíbrio para a formação dos produtos.

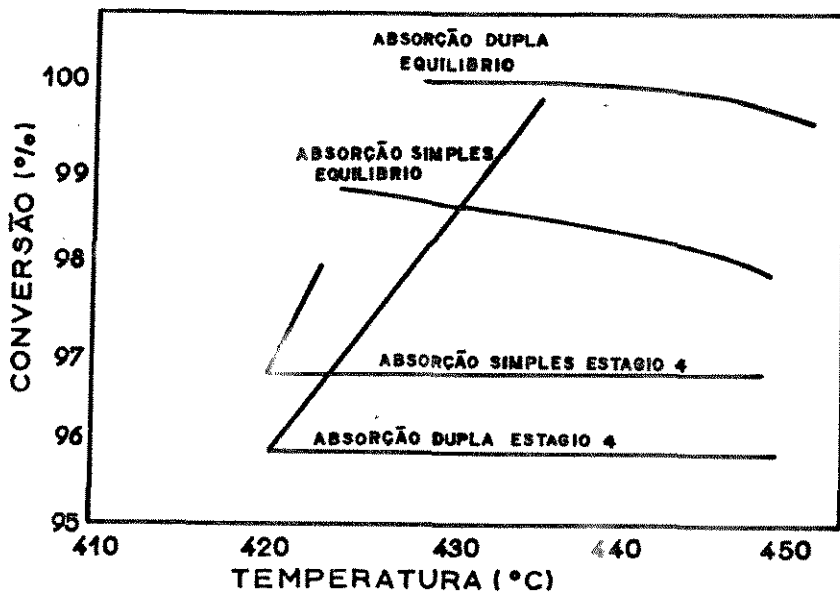


Figura 6.4: Diagrama de equilíbrio comparativo entre simples e dupla absorção

5. Seletividade do Catalisador

O catalisador de pentóxido de vanádio tem baixa taxa de reação em temperaturas inferiores a 380 °C, mas à medida que é submetido a temperaturas superiores, sua atividade aumenta bruscamente. Portanto, a operação otimizada requer um balanço entre os efeitos opostos à sensibilidade da taxa de reação (atividade do catalisador) e a sensibilidade do equilíbrio com a temperatura.

Conforme exposto anteriormente, o problema de otimização do reator de conversão pode ser feito de várias maneiras. A metodologia considerada neste trabalho consiste em formular o problema de otimização do reator levando em conta:

1. Seletividade do Catalisador
2. Remoção do trióxido de enxofre

Com estas duas possibilidades, o problema de otimização do reator de conversão de SO_2 a SO_3 será analisado mediante a aplicação de um algoritmo de otimização conveniente.

6.3 Modelagem Matemática

A conversão do SO_2 a SO_3 é promovida mediante catalisador de pentóxido de vanádio com suporte de sílica gel. Como abordado na seção anterior, a reação é altamente exotérmica, sendo portanto necessário o projeto de um reator multi-estágio para poder garantir fisicamente as condições de temperatura.

A modelagem matemática, que será utilizada para a elaboração do algoritmo de simulação, consiste na utilização dos balanços de massa e energia, sendo assumidas as seguintes hipóteses simplificadoras:

1. Modelo unidimensional, onde os perfis radiais são desprezados. Esta hipótese é plenamente justificável, principalmente devido ao fato de que os estágios operam de maneira adiabática;
2. Estado estacionário;
3. Modelo de fluxo empistonado ("plug flow");
4. Perda de carga ao longo do leito desprezível, quando comparada a pressão de operação;

5. Modelo pseudo-homogêneo, onde é assumido que os estados (temperatura e composição) do fluido e do catalisador (sólido) são aproximadamente iguais, ao longo do comprimento do reator.
6. Dispersão axial e radial são negligenciadas;

As equações básicas que descrevem o fenômeno físico com estas simplificações são:

- Balanço de massa para os reagentes e produtos;

$$\frac{d(u_s C_A)}{dz} = r_A \rho_B \quad (6.1)$$

- Balanço de energia para os reagentes e produtos;

$$u_s \rho_g c_p \frac{d(T)}{dz} = (-\Delta H) r_A \rho_B \quad (6.2)$$

com condições iniciais;

- $z=0$
- $C_A = C_{A0}$
- $T=T_0$

sendo u_s , ρ_g e c_p propriedades mantidas constantes;

onde

u_s - velocidade espacial;

C_A - concentração do componente A;

ρ_g - massa específica dos reagentes e produtos;

c_p - capacidade calorífica dos reagentes e produtos;

$(-\Delta H)$ - entalpia da reação;

r_A - taxa de reação por unidade de volume do reator;

ρ_B - massa específica dos produtos;

T - temperatura dos reagentes e produtos no reator;

T_0 - temperatura inicial dos reagentes;

C_{A0} - concentração inicial do reagente A;

Z - comprimento do reator;

6.3.1 Equação da taxa de reação

Muitas publicações têm sido apresentadas para representar a reação de SO_2 a SO_3 . Dentre muitos, os trabalhos mais expressivos são Hill(1977), Mars(1964), Glueck(1968), Kadlec(1968), Collina(1971) e Doering(1988).

A equação da taxa da reação Hill (1977), é largamente utilizada e será considerada neste trabalho:

$$r_A = \frac{k_1 p_{O_2} p_{SO_2} \left(1 - \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} p_{O_2} K_p}\right)}{22.414(1 + k_2 p_{SO_2} + k_3 p_{SO_3})^2}$$

sendo,

$$r_A = \text{kmol}SO_2 / Kg_{cat}h$$

$$k_1 = \exp\left(12.160 - \frac{5473}{T}\right)$$

$$k_2 = \exp\left(-9.953 + \frac{8619}{T}\right)$$

$$k_3 = \exp\left(-71.745 + \frac{52596}{T}\right)$$

$$K_p = \exp\left(\frac{11300}{T} - 10.68\right)$$

6.4 Simulação e Otimização

6.4.1 Introdução

Como já mencionado anteriormente, os reatores de conversão de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre constituem parte vital na fabricação de ácido sulfúrico e de sua operação otimizada dependerá a performance de todo o processo. A simulação é a ferramenta mais adequada para estudos desta natureza.

A simulação será feita mediante a solução dos balanços de massa e energia, levando-se em consideração as restrições do processo, a fim de se obter uma configuração inicial do reator que deverá ser utilizada para sua otimização.

Quatro estágios de conversão com refrigerações intermediárias são consideradas, de modo a obter maior conversão e conseqüentemente um produto final de maior pureza.

Um critério usual para o projeto ótimo do reator é minimizar a quantidade de catalisador que corresponda a maior conversão, partindo-se de condições de alimentação pré-definidas. Esta tarefa não é fácil de ser obtida devido às não-linearidades e multivariabilidade do sistema.

pré-definidas. Esta tarefa não é fácil de ser obtida devido às não-linearidades e multivariabilidade do sistema.

O problema de otimização exige elaboração da função objetivo, que tem como finalidade a minimização da quantidade de catalisador dada pela somatória dos leitos envolvidos conforme equação abaixo:

$$F_{ob} = \frac{X_f}{\sum_{i=1}^K (L_i)} \quad i = 1, \dots, 4 \quad (6.3)$$

sendo,

X_f = conversão final;

L_i = comprimento do leito no estágio i ;

Na busca da solução ótima é utilizado um algoritmo de otimização, que é um procedimento que gera a partir de um ponto x^o , uma sequência infinita de x^k que converge para uma solução ótima.

O algoritmo de otimização considerado neste trabalho é o de complex, proposto por Box (1965).

A seguir será apresentado o Método de Complex de otimização.

6.4.2 Método de Complex

O método consiste na busca sequencial da melhor condição, respeitando a função objetivo. O método de Complex tem apresentado bons resultados para problemas de otimização envolvendo funções objetivos não-lineares com restrições de desigualdade.

O problema de otimização pode ser estabelecido da seguinte forma:

Procura-se maximizar a função:

$$F(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (6.4)$$

sujeita às seguintes restrições:

$$(x_i)_{inf} \leq x_i \leq (x_i)_{sup} \quad i = 1, 2, \dots, k$$

onde:

- (x_i) = Variáveis controláveis;
- $(x_i)_{inf}$ = Limite inferior de cada variável x_i ;
- $(x_i)_{sup}$ = Limite superior de cada variável x_i ;
- K = Número de variáveis controláveis;

6.4.3 Algoritmo de Otimização

1. Um "Complex" original de $k \geq k + 1$ pontos é gerado através de um ponto inicial possível (ponto que satisfaz as restrições) e $k-1$ pontos adicionais gerados por números randômicos e restrições para cada uma das variáveis independentes:

$$x_{i,j} = (x_i)_{inf} + r_{i,j}[(x_i)_{sup} - (x_i)_{inf}] \quad i = 1, 2, \dots, j \quad k = 1, 2, \dots, j - 1 \quad (6.5)$$

onde:

j = número de pontos do complex;

$x_{i,j}$ = pontos do complex;

$r_{i,j}$ = números randômicos contínuos no intervalo $[0,1]$;

2. Os pontos selecionados devem satisfazer ambas restrições explícitas e implícitas. Se alguma das restrições explícitas for violada, o ponto é movido a uma pequena distância δ para o interior do limite violado. Se a restrição implícita (ponto obtido) é violado, o ponto é movido para a posição correspondente a metade da distância do centróide dos pontos remanescentes.

$$x_{i,j}(new) = x_{i,j}(old) + \frac{\bar{x}_{i,c}}{2} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (6.6)$$

onde:

$x_{i,j}(\text{new})$ = novo valor da variável;

$x_{i,j}(\text{old})$ = valor imediatamente anterior da variável;

sendo $\bar{x}_{i,c}$ as coordenadas do centróide dos pontos remanescentes definido por:

$$\bar{x}_{i,c} = \frac{1}{k-1} \left[\sum_{j=1}^k (x_{i,j} - x_{i,j}(\text{old})) \right] \quad (6.7)$$

Este processo é repetido até que todas as restrições sejam satisfeitas.

3. A função objetivo é avaliada em cada ponto. O ponto que apresentar o menor valor da função objetivo é trocado pelo ponto correspondente a sua imagem e é dada por:

$$x_{i,j}(\text{new}) = \gamma(\bar{x}_{i,c} - x_{i,j}(\text{old})) + \bar{x}_{i,c} \quad (6.8)$$

onde γ assume o valor de 1,3 como recomendação de Box (1965).

4. Se o ponto obtido através da etapa 3) persistir apresentando o menor valor da função, ele é então movido até a metade da distância do centróide conforme apresentado na etapa 2;
5. O novo ponto é testado sobre as restrições e ajustado de maneira que as mesmas não sejam violadas;
6. A convergência é assumida quando os pontos do "Complex" estiverem próximos, de forma a fornecer a mesma função objetivo com relação ao valor de tolerância especificado;

Na figura 6.5 é mostrado o diagrama de blocos do algoritmo de complex:

O algoritmo de simulação que representa o sistema físico e o algoritmo de otimização que gerencia os resultados da simulação a fim de maximizar a operação com respeito a conversão versus volume de catalisador é apresentado em diagrama 6.6. Estes algoritmos estão inseridos em um programa codificado em fortran 77, desenvolvido neste trabalho.

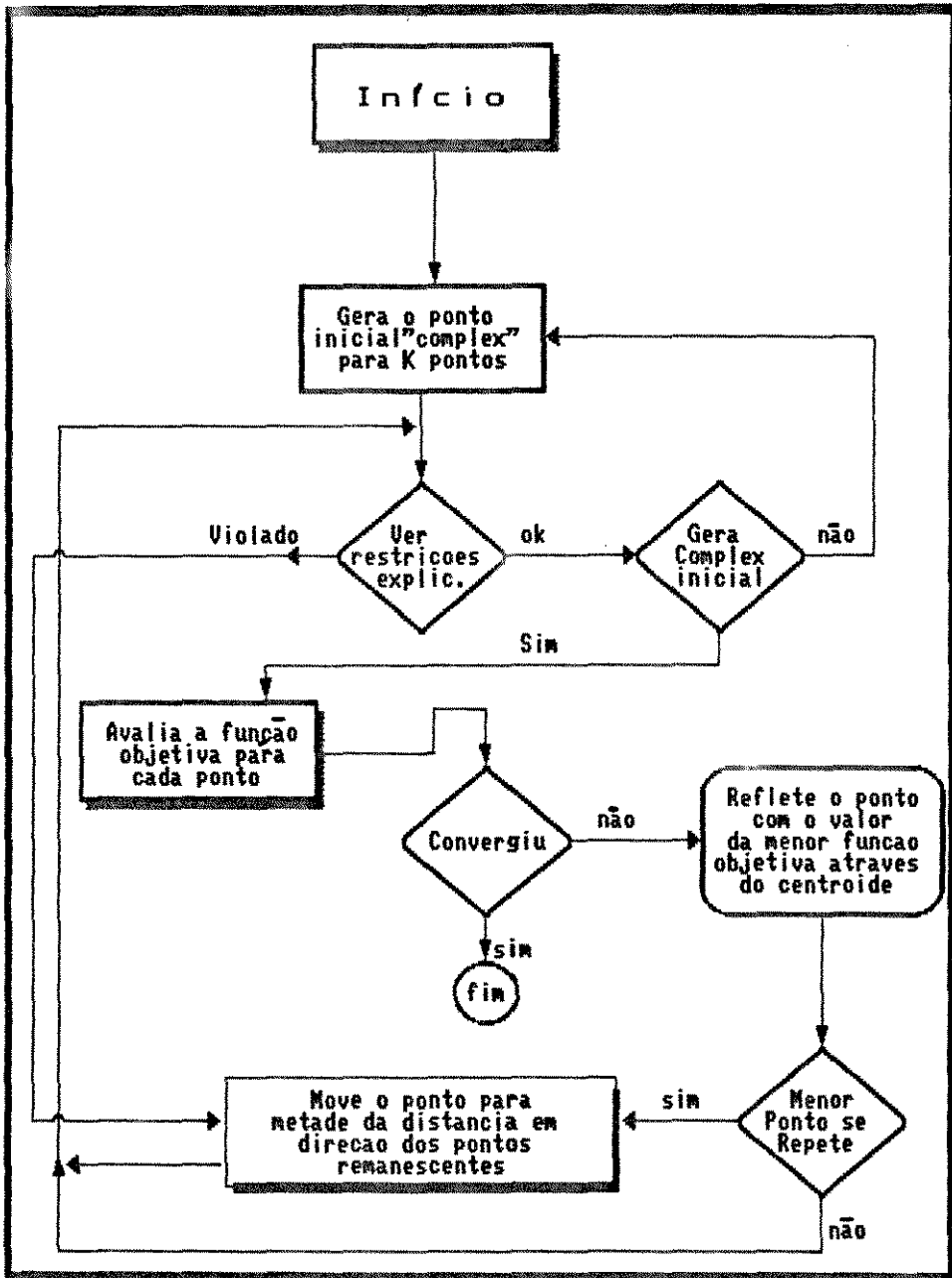


Figura 6.5: Algoritmo de Complex

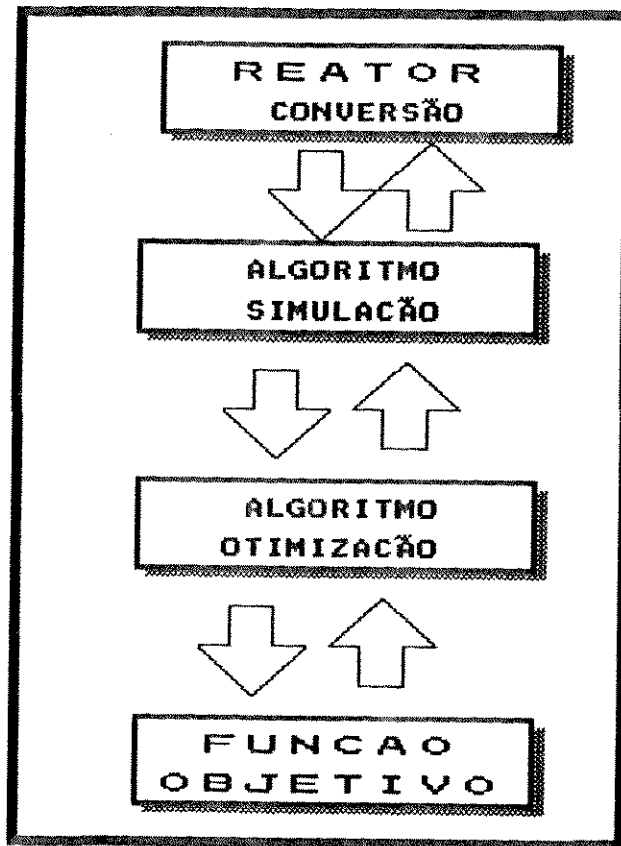


Figura 6.6: Integração entre o algoritmo de otimização, simulação e a função objetivo

Tabela 6.1: Configuração inicial do reator de conversão

Condições iniciais	°C
Temperatura da corrente de Alimentação	370.00
Temperatura na saída do 1º estágio	497.00
Temperatura na saída do 2º estágio	427.00
Temperatura na saída do 3º estágio	387.00
Temperatura na saída do 4º estágio	372.00
Fração convertida de SO ₂	0.867

6.5 Resultados

O problema em estabelecer o perfil ótimo de conversão relacionado ao gasto de catalisador, sem a violação dos limites da temperatura nos estágios de conversão, só é possível de ser atingido mediante a utilização de técnicas de simulação, acopladas a algoritmos de otimização.

Através do algoritmo de simulação do reator de conversão, algoritmo responsável pela caracterização fenomenológica do comportamento do reator, são avaliadas diversas possibilidades de operação, através da construção de perfis de temperatura, conversão e comprimento do reator, que revelem as possibilidades em conseguir a operação maximizada em termos de conversão.

As informações de condições operacionais, estabelecidas na fase inicial de análise do comportamento do reator por algoritmos de simulação, são avaliadas no contexto global da operação através da maximização da função objetivo (responsável pela decisão da melhor configuração e dos aspectos de performance global).

Sucessivas simulações e análises são utilizadas para estabelecer o perfil supostamente ótimo da operação do reator, como é mostrado na Tabela 6.1.

No primeiro estágio, as conversões de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre são pouco sensíveis às temperaturas do reator, fato este decorrente das baixas concentrações de SO₃ encontradas para evitar problemas de reação inversa. Na temperatura de 497 °C, são possíveis de serem atingidas conversões próximas da 55 % de dióxido de enxofre, como é mostrado na Figura 6.7. No entanto, à medida em que as conversões de dióxido de enxofre aumentam, os efeitos de temperatura no comprimento de cada leito tornam-se significativos, levando a gastos impraticáveis com catalisador em conversões superiores a 99 %.

A absorção intermediária de dióxido de enxofre favorece a obtenção de conversões maiores devido a redução das quantidades de trióxido de enxofre no reator, possibilitando

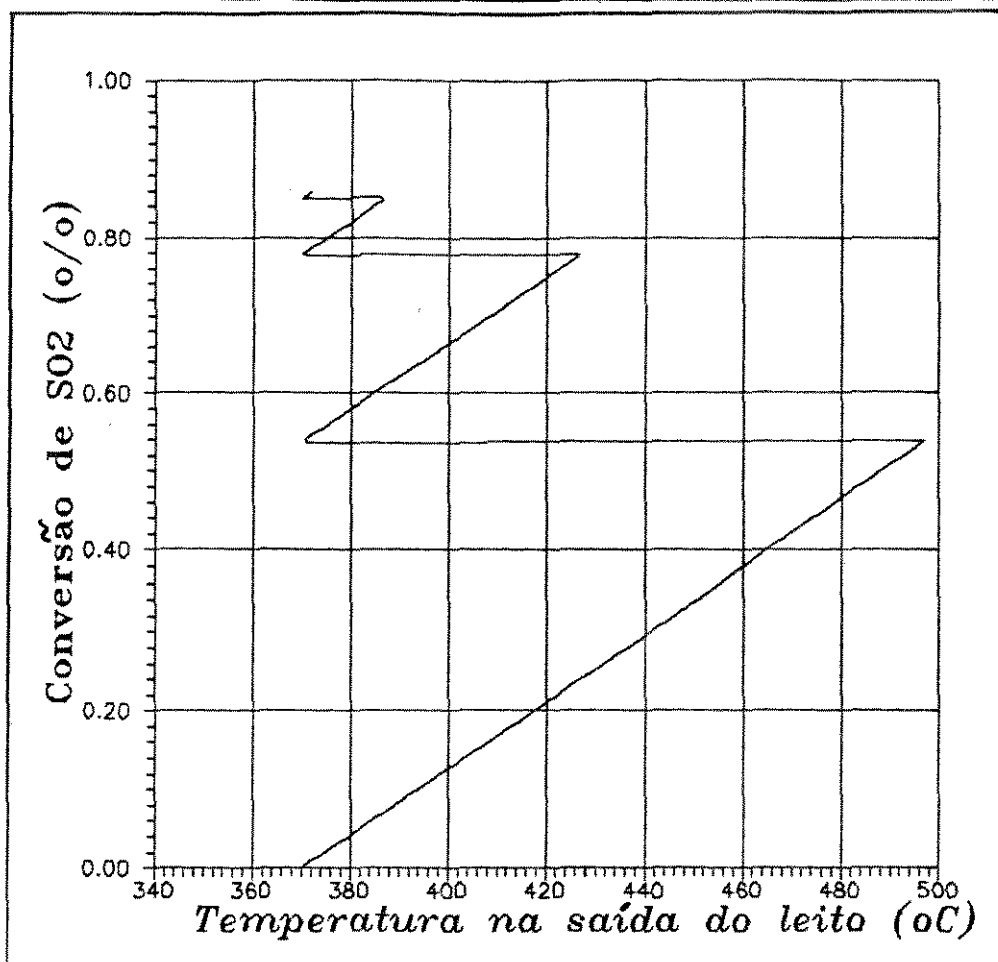


Figura 6.7: Perfil de temperatura versus conversão, estabelecidas mediante algoritmo de simulação

a operação com temperaturas mais baixas de maneira a obter conversões maximizadas (característica do processo de contato com dupla absorção).

O estudo de sensibilidade do reator permite a avaliação de regiões em que seja possível a operação da planta. Isto não é fácil de ser obtido mesmo mediante a utilização de técnicas de simulação.

A análise preliminar das condições iniciais da operação do reator, são mostradas na Tabela 6.1. Através desta configuração inicial, são gerados perfis de temperatura e conversão (Figura 6.7, posteriormente serão otimizados). A temperatura, conversão e comprimento dos leitos, mostrados na Figura 6.8, revelam uma conversão final de 65 % de dióxido de enxofre. No gráfico tridimensional, é verificado que o comprimento do primeiro estágio é relativamente pequeno quando comparado ao do segundo, decorrente da baixa conversão encontrada.

Aproximadamente 40 % do dióxido de enxofre é convertido no primeiro estágio, requerendo um leito com comprimento próximo a 2.4384 m. No segundo estágio, a conversão acumulada de aproximadamente 58 % de SO_2 , revela a necessidade de um

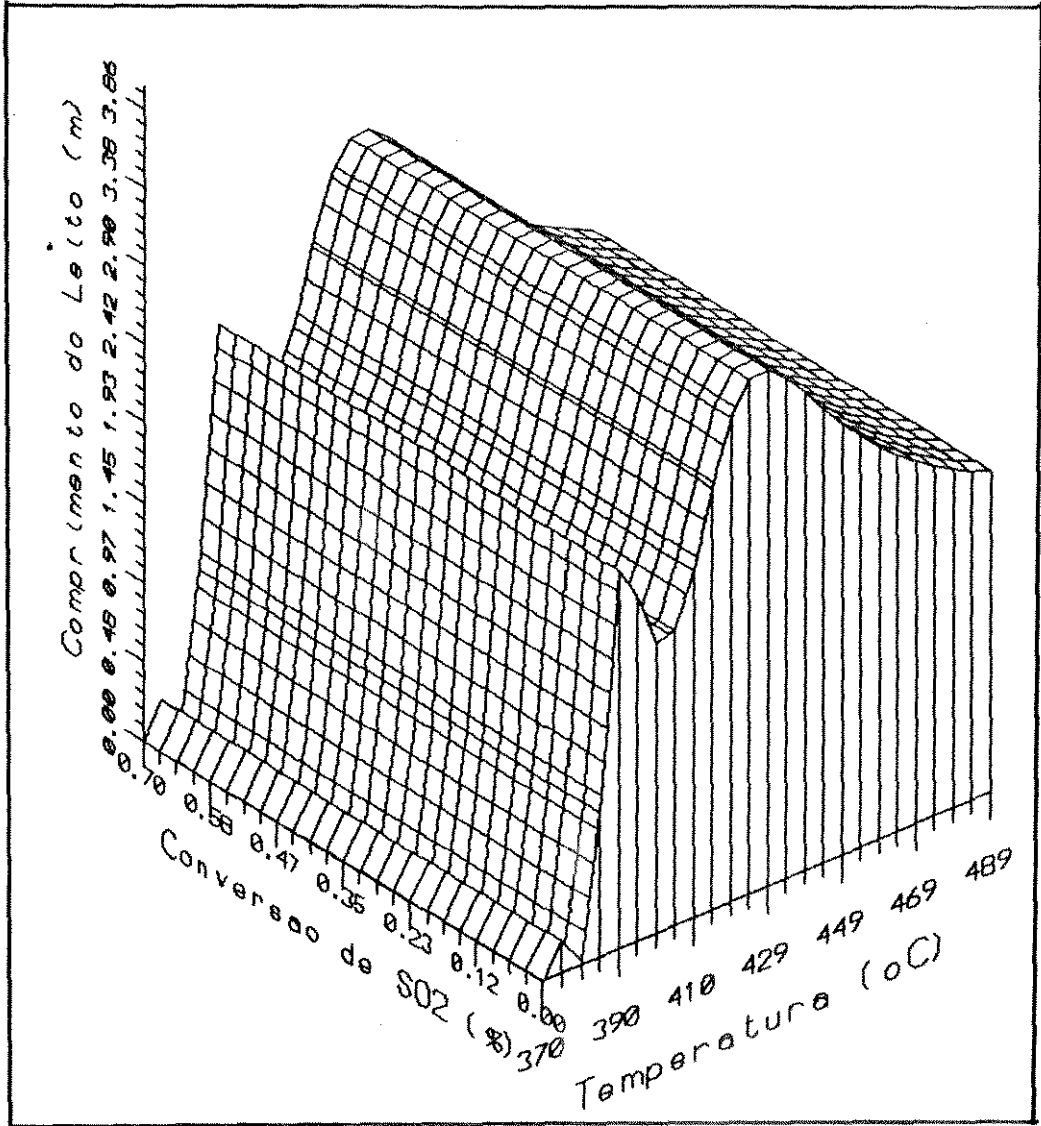


Figura 6.8: Perfil tridimensional de temperatura, conversão e comprimento do reator, obtidos na otimização, mediante condições de temperatura de saída dos leitos iguais a 497 °C, 427 °C, 387 °C e 372 °C, estabelecidas por algoritmo de simulação

Tabela 6.2: Configuração inicial, simuladas em condições iniciais distintas à operação do reator.

Simulação 1	Estágio1	Estágio2	Estágio3	Estágio4
Fração de SO ₂ final	0.6240	0.8220	0.9360	0.9860
Temperatura da corrente efluente °C	517	417	380	382
Comprimento do leito (m)	2.978	5.508	7.889	16.182
Comprimento total do reator (m)				32.557
Simulação 2				
Fração de SO ₂ final	0.6600	0.8640	.9780	0.9900
Temperatura da corrente efluente °C	527	417	397	372
Comprimento do leito (m)	2.875	6.194	14.898	24.506
Comprimento total do reator (m)				48.473
Simulação 3				
Fração de SO ₂ final	0.6240	0.8220	0.9680	0.9880
Temperatura da corrente efluente °C	517	417	405	375
Comprimento do leito (m)	2.978	5.508	11.312	12.055
Comprimento total do reator (m)				31.858

com comprimento do leito igual a 3.048 m. Nos dois últimos estágios é verificado um comprimento de 2.378 e 0.439 m, para atingir a conversão de 65 % de dióxido de enxofre (com relação às condições iniciais apresentadas na Figura 6.7).

Para várias condições de operação, a relação conversão/comprimento do reator está intimamente associada ao controle da temperatura na saída de cada estágio.

A Tabela 6.2 ilustra o comportamento do reator em várias simulações de temperatura, conversão e comprimento dos leitos. As diferentes conversões e comprimentos encontrados, são decorrentes das várias temperaturas de saída estabelecidas para cada leito. Na simulação 1 (Tabela 6.2) é mostrada que para atingir frações de conversão próximas a 98.6 de SO₂ é necessário a operação do reator com uma distribuição de comprimento iguais a 2.978 m, 5.108 m, 7.889 m e 16.182 m, respectivamente para os quatro leitos, para atingir uma conversão 62.4 e 98.6 A conversão final de 98.6 % de dióxido de enxofre é atingida quando o reator apresentar 32.557 m de comprimento.

No entanto, no segundo módulo da tabela 6.2, "Simulação 2", é mostrado que a operação com temperaturas maiores, quando comparadas às estabelecidas na Simulação 1, no primeiro e terceiro estágio, permitem que seja alcançadas conversões próximas a 99 % de dióxido de enxofre. Entretanto o comprimento do reator é aumentado em aproximadamente 15.916 m.

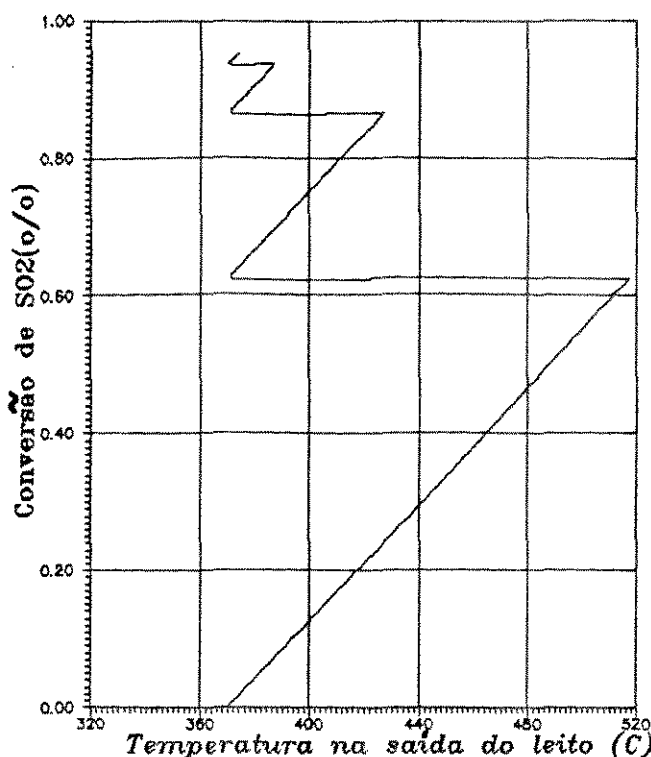


Figura 6.9: Perfil inicial de operação do reator de conversão de SO₂

Uma vez estabelecida as condições supostamente ótimas, procede-se a otimização destes perfis de forma a maximizar o conversor, com relação a conversão e comprimento do reator.

A Figura tridimensional 6.8 mostra uma distribuição homogênea das três quantidades envolvidas. O segundo e terceiro estágios (superfícies mais acentuadas da Figura 6.8), revelam que através desta configuração (maiores conversões nos leitos intermediários) a conversão não ultrapassa a 65 %, quando a otimização do reator for efetuada considerando-se como condição inicial a configuração "Simulação 3" apresentada na Tabela 6.2.

Através de análises procede-se a busca da otimização do conversor, de maneira a estabelecer a relação maximizada entre a conversão e o comprimento do reator como é ilustrado na Figura 6.11.

O comportamento das condições iniciais na performance global do reator é investigado de maneira a estabelecer as condições ótimas operacionais e que também são otimizadas no contexto da planta.

A Figura 6.9, é obtida a partir da operação dos leitos nas seguintes temperaturas:

- Temperatura na saída do primeiro estágio: 517 °C;
- Temperatura na saída do segundo estágio: 427 °C;
- Temperatura na saída do terceiro estágio: 387 °C;
- Temperatura na saída do quarto estágio: 374 °C;

Na Figura 6.9, é mostrado o comportamento do reator de conversão, sujeitos a novas condições iniciais, como acima exposto.

Maiores conversões de dióxido de enxofre são obtidas nesta simulação (Figura 6.9), quando comparadas a apresentada na Figura 6.7. Entretanto, a investigação da performance ótima é feita, através da otimização da conversão com relação ao comprimento do reator.

Os resultados mostram que para o aumento na temperatura do segundo estágio, maiores conversões são obtidas, próximas a 0.98 % de dióxido de enxofre, consequentemente é verificado um aumento no comprimento do reator, como é mostrado na Figura 6.11.

Sucessivas interações são realizadas até que seja estabelecido o perfil maximizado da conversão, temperatura e comprimento do reator. Uma destas iterações é mostrada na Figura 6.10.

A Figura 6.11 mostra o perfil otimizado do reator.

Na Figura 6.10, na busca da melhor performance, como exposto anteriormente, é investigado os benefícios da operação com maiores conversões, temperaturas e comprimento do reator, para maiores conversões nos estágios intermediários (segundo e terceiro estágio) mediante geração aleatória das condições do algoritmo de complex (Box, 1965). No entanto, esta investigação não foi bem sucedida, haja visto que a conversão máxima obtida está em torno de 0.76 % de dióxido de enxofre. A seguir, de posse do conhecimento das possíveis condições de operação (estabelecidas pelo próprio algoritmo de otimização), são efetuadas novas iterações, até que seja obtido o perfil do reator otimizado, correspondente ao valor da maior função objetivo, que retrata a maior conversão com o menor comprimento do reator (apresentado na Figura 6.9).

Para condições iniciais de 517 °C, 417 °C, 405 °C e 374 °C, respectivamente, nos quatro estágios do reator, é atingida uma conversão de 0.988 % de dióxido de enxofre. Isto mostra que se a maior conversão for desejada, é imprescindível que os dois primeiros estágios sejam responsáveis pela maior conversão. As quantidades de catalisador envolvidas são as que correspondem a performance ótima do reator quando a configuração inicial do reator for igual a apresentada na Figura 6.7.

Na tabela 6.3, é apresentada uma comparação entre os dois perfis otimizados, gerados para condições de temperaturas diferentes.

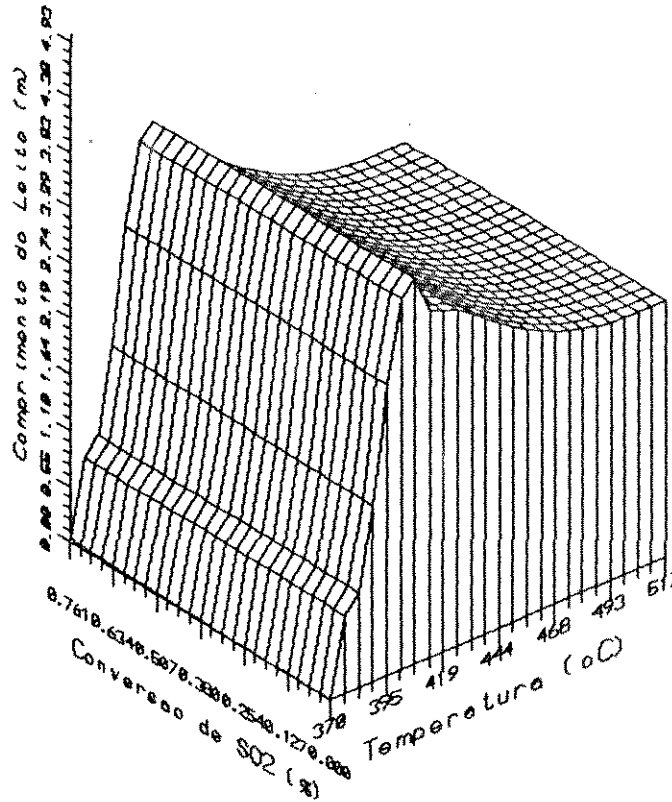


Figura 6.10: Perfil do reator submetido a maiores conversões nos estágios intermediários, iteração pré-otimizada

Tabela 6.3: Comparação dos resultados de otimização, entre duas configurações de operação diferentes

Condições iniciais	Configuração 1	Configuração 2
Conversão final de dióxido de enxofre (%)	87	98.8
Temperatura na saída do primeiro estágio (°C)	497	517
Temperatura na saída do segundo estágio (°C)	447	447
Temperatura na saída do terceiro estágio (°C)	397	387
Temperatura na saída do quarto estágio (°C)	374	374

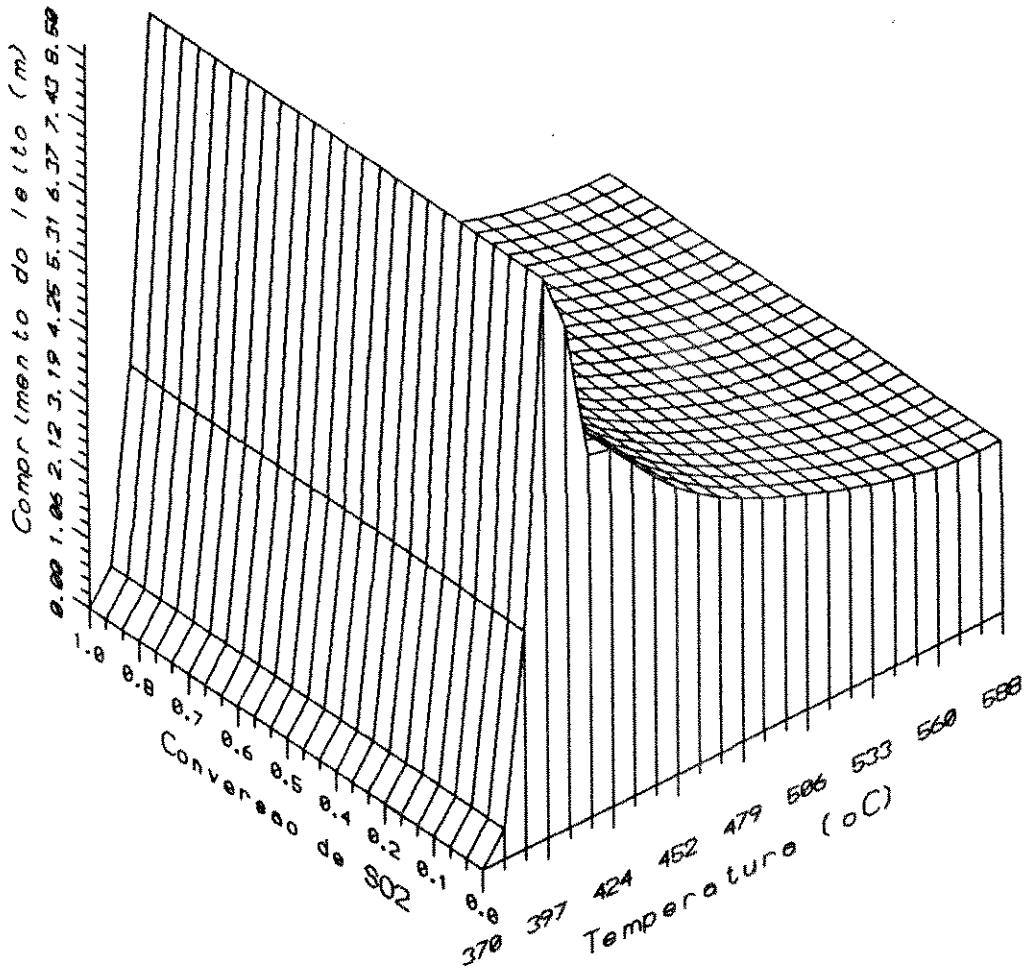


Figura 6.11: Perfil otimizado do reator, relacionando a temperatura, conversão e comprimento do reator, obtidos na otimização, mediante condições de temperatura de saída dos leitos iguais a 517 °C, 447 °C, 387 °C e 374 °C, respectivamente

A conversão de 98.8 % é estabelecida quando a operação no primeiro estágio for mantida em 517 °C. Como é garantida grandes conversões no primeiro estágio, os efeitos na performance global são perceptíveis, como é mostrado na Figura 6.11 (conversões finais maiores) devido a concentração de dióxido de enxofre ser menor, possibilitando a operação com temperaturas mais baixas e assim retardando-se os efeitos da reação inversa.

Basicamente, os resultados encontrados na otimização do reator, mostrados na Tabela 6.4, são relativos à mudança de temperatura efetuada nos dois primeiros estágios que permitiram atingir a melhor performance do reator.

Na Tabela 6.4, várias configurações de operação são ilustradas com relação ao perfil otimizado apresentado na Figura 6.11. As iterações mostradas são geradas aleatoriamente, dentro de uma possível região (imposta pelas restrições operacionais de temperatura de operação).

Na primeira iteração são consideradas as temperaturas iniciais obtidas pela simulação do reator, como apresentado na Tabela 6.3 (configuração 2). A seguir são geradas aleatoriamente novas configurações de operação, que são avaliadas com relação a maior conversão e menor gasto de catalisador. Esta avaliação é feita mediante a função objetivo, como mostrado na iteração 2 e 3 da Tabela 6.4. Na iteração 4, é mostrado o perfil ótimo de operação do reator de conversão, tendo como objetivo a minimização do comprimento do reator com relação a maior conversão.

Finalmente, é investigado a possibilidade de operação de reatores catalíticos com três leitos, assegurando as restrições de operação que são estabelecidas no projeto de operação do reator.

Na Figura 6.12 é mostrado o perfil de temperatura e conversão da simulação do reator catalítico com temperaturas de saídas de 527 °C, 432°C e 377 °C. Com esta configuração é possível obter uma conversão final próxima a 0.99 %, que vem a reforçar a presente proposta na operação com três leitos catalíticos.

Praticamente todo dióxido de enxofre é convertido a trióxido de enxofre nos três primeiros estágios, sendo a conversão do último insignificante quando comparado à soma da conversão dos três primeiros (ver otimização do reator com quatro estágios, Figura 6.9). A operação com três leitos catalíticos, avaliando-se as conversões, temperaturas e quantidades de catalisador é sugerida como alternativa para melhorar a performance do processo.

A Figura 6.13 e Figura 6.14 mostram pseudo-formas otimizadas de operação, apresentando conversões de dióxido de enxofre próximas a 95 e 97 %, respectivamente, para a operação do reator com condições iniciais apresentadas na Tabela 6.5.

Na Figura 6.13, é mostrado o perfil de temperatura/conversão e do comprimento do reator que corresponde a temperaturas na saída dos leitos iguais a, 527 °C, 432 °C e 377 °C.

Tabela 6.4: Iterações efetuadas pelo algoritmo de complex na busca da configuração otimizada

Otimização Global	Leito 1	Leito 2	Leito 3	Leito 4
Condições iniciais				
Temperatura na saída conversor °C	517	417	405	374
Iteração 1				
Conversão final de SO ₂ (%)	0.4809	0.6340	0.7479	0.7610
Temperatura na saída do leito (°C)	517	417	405	374
Comprimento do Leito (m)	2.515	3.350	3.810	0.849
Valor da função objetivo				0.07231
Comprimento total dos leitos (m)				10.524
Iteração 2				
Conversão final de SO ₂ (%)	0.3380	0.4113	0.4404	0.4421
Temperatura na saída do leito (°C)	473	392.5	379	370
Comprimento do Leito (m)	2.396	1.774	0.951	0.0631
Valor da função objetivo				0.085300
Comprimento total dos leitos (m)				5.185
Iteração 3				
Conversão final de SO ₂ (%)	0.6228	0.7742	0.8898	0.8995
Temperatura na saída do leito (°C)	560	416.50	405.50	373.00
Comprimento do Leito (m)	2.5908	4.390	5.883	1.13843
Valor da função objetivo				0.06424
Comprimento total dos leitos (m)				15.5667
Iteração 4				
Conversão final de SO ₂ (%)	0.7138	0.8636	0.9629	0.9880
Temperatura na saída do leito (°C)	587.5	416	400.5	371
Comprimento do Leito (m)	2.6466	5.6053	9.278	1.341
Valor da função objetivo				0.05241
Comprimento total dos leitos (m)				18.8707

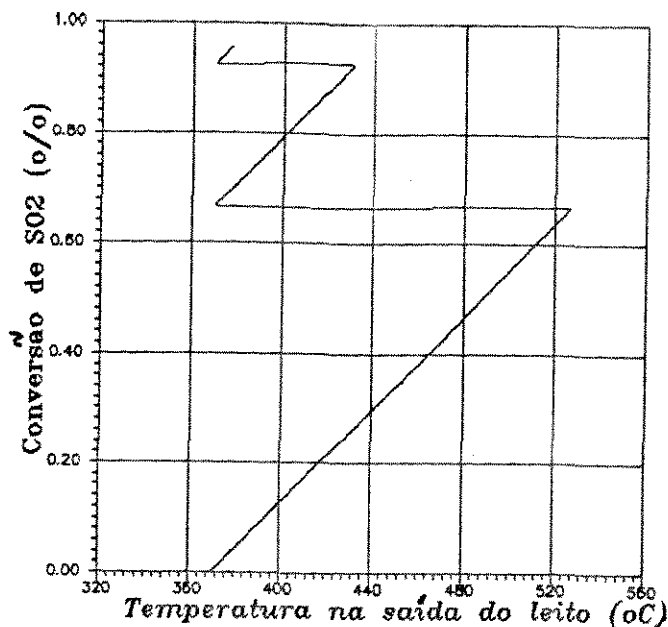


Figura 6.12: Perfil de temperatura versus conversão no conversor de dióxido de enxofre, operado com três estágios

Tabela 6.5: Condições iniciais de operação do reator, com 3 estágios

Condições iniciais	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Temperatura de Alimentação do reator °C	370	370	370
Temperatura do 1º estágio(°C)	527	522	524
Temperatura do 2º estágio (°C)	432	437	439
Temperatura do 3º estágio (°C)	377	381	381
Conversão finalde SO ₂ (%)	95.60	97.20	98.90
Comprimento total do reator (m)	15.36	19.087	77.78

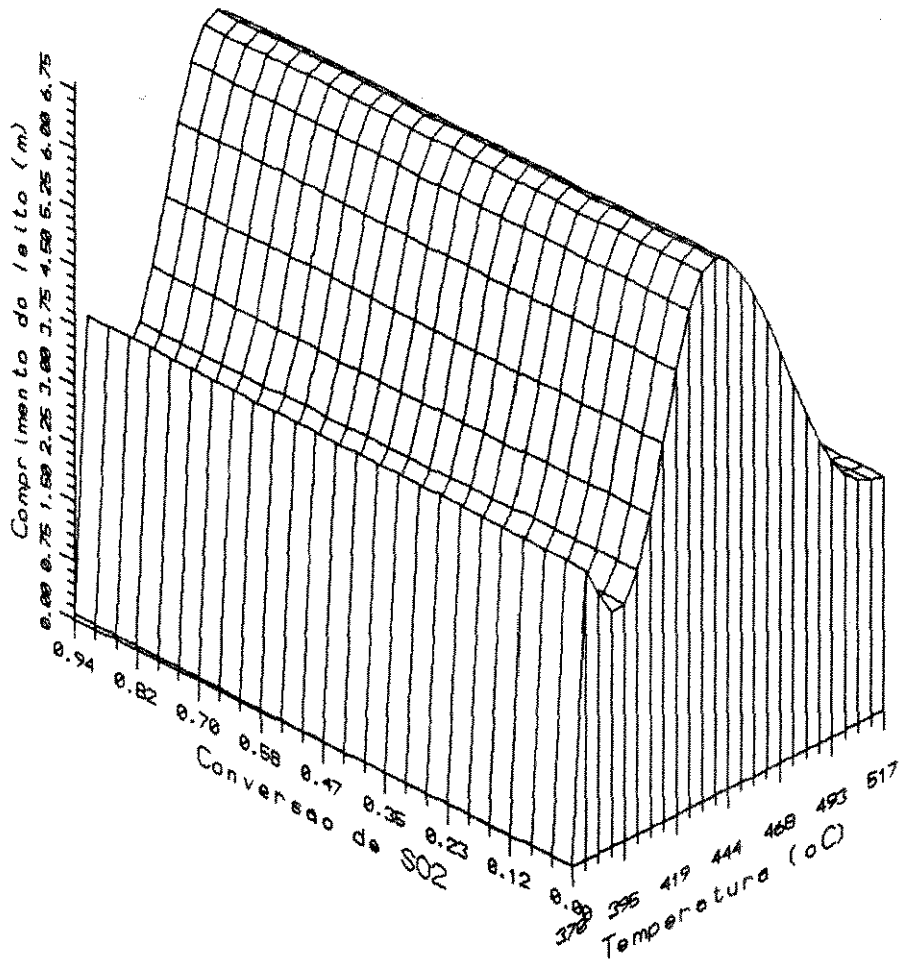


Figura 6.13: Perfil pseudo-otimizado de conversão com três leitos catalíticos

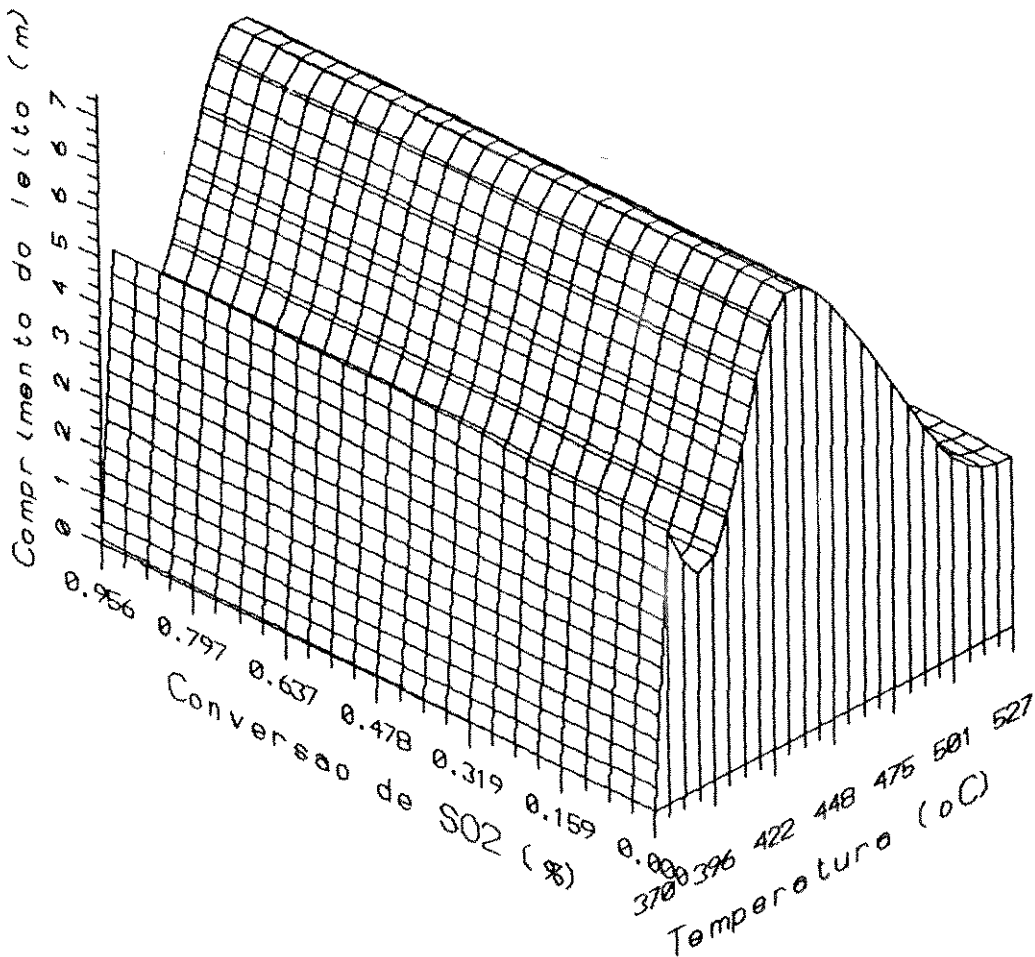


Figura 6.14: Perfil otimizado do reator de conversão, com três leitos catalíticos

Através de algoritmo de otimização implementado na simulação, são gerados vários perfis intermediários que levam à forma otimizada. É observado que no segundo leito as conversões são maiores, como mostrado na Figura 6.13 e Figura 6.14 a conversão atingindo 95 % e 96 %, nos dois casos. Entretanto, para justificar esta proposta é necessário que conversões maiores sejam atingidas, como é apresentado na Figura 6.15 (conversões próximas a 99 %), através da operação com condições de temperatura apresentadas na Tabela 6.5 (Caso 3).

Portanto, a estratégia na escolha de três leitos, mediante simulação e otimização mostrou perspectivas favoráveis de operação, como forma alternativa de minimizar leitos e consequentemente o custo de operação.

No entanto como é mostrado na Tabela 6.6, uma maior quantidade de catalisador é requerida e este fato também deve ser analisado na escolha do "design" do reator.

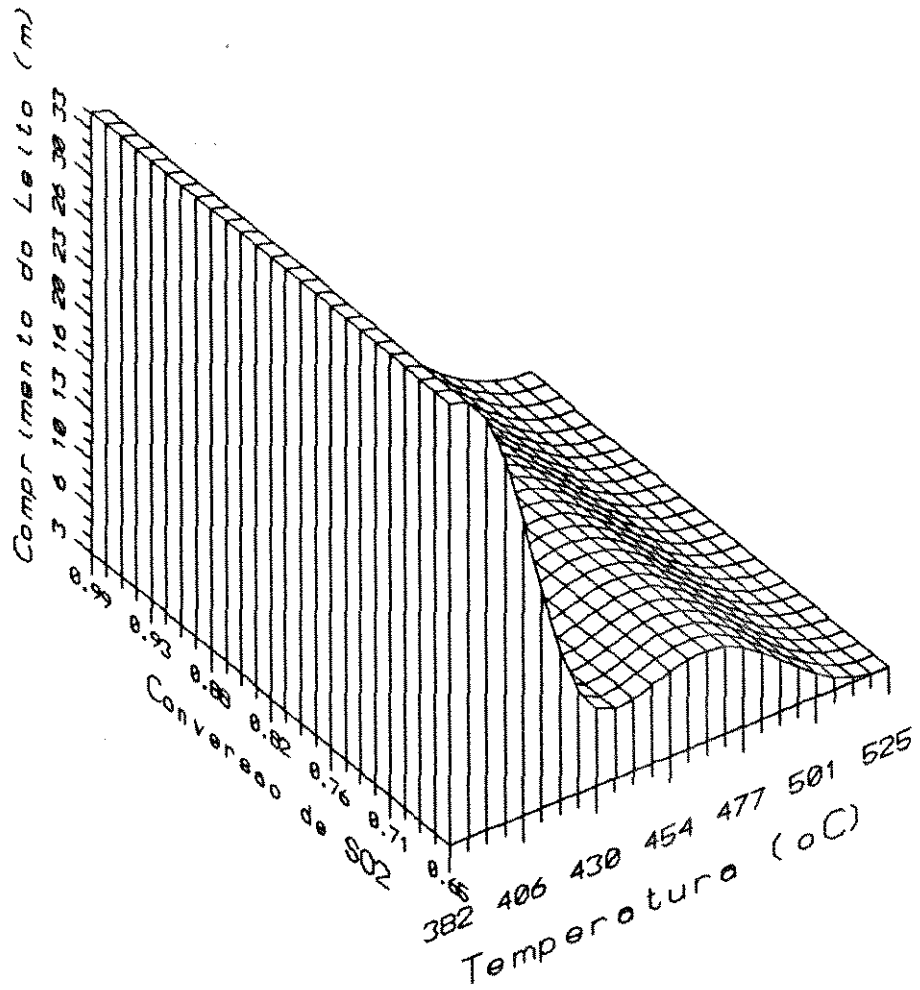


Figura 6.15: Perfil do reator de conversão com três leitos catalíticos, obtido mediante otimização

Tabela 6.6: Otimização Global do Conversor de SO₂ com 3 estágios

Otimização Global	Leito1	Leito2	Leito3
Condições iniciais			
Temperatura na saída conversor °C	527	432	377
Otimização 1			
Conversão final de SO ₂ (Temperatura na saída do leito (°C))	527	432	377
Comprimento do Leito (m)	2.874	7.645	4.844
Comprimento total dos leitos (m)			15.363
Otimização 2			
Conversão final de SO ₂ (%)	0.6440	0.9260	0.9720
Temperatura na saída do leito (°C)	522	437	381
Comprimento do Leito (m)	3.000	7.587	8.196
Comprimento total dos leitos (m)			18.78
Otimização 3			
Conversão final de SO ₂ (%)	0.654	0.9320	0.987
Temperatura na saída do leito (°C)	525	437	382
Comprimento do Leito (m)	3.027	8.001	34.326
Comprimento total dos leitos (ft)			45.355

6.6 Conclusões

A otimização de operações unitárias utilizando o conceito de análise local tem mostrado ser uma grande aliada na solução de problemas operacionais, possibilitando um estudo rápido na busca de estruturas que permitam a operação ótima.

O problema de otimização a nível local na planta de ácido sulfúrico apresenta inúmeras restrições com relação à reação de conversão de dióxido de enxofre a trióxido de enxofre, devido em parte a sensibilidade a temperatura próximas a regiões onde conversões de 99 % ou superiores forem desejadas. Os resultados apresentados mostraram que a sensibilidade da reação à temperatura e aos níveis de conversão desejados, refletem diretamente pelo comprimento do reator (relacionado ao gasto de catalisador), que por sua vez é o fator limitante entre a operação ótima e econômica.

A utilização de algoritmos de simulação juntamente com algoritmos de otimização, paralelamente ao processo de fabricação de ácido sulfúrico, é salutar e capaz de estabelecer uma gama de regiões de operações na busca de perfis de temperatura, conversão e comprimento total do leito maximizados, estabelecendo uma relação otimizada através da manipulação das temperaturas e conversões em cada estágio. No entanto, as maiores conversões são verificadas no "Caos" operacional, (regiões com altas temperaturas, onde

o limite se verifica entre os danos físicos e a operação otimizada. Portando a simulação e a otimização tornam-se importantes para a definição das condições operacionais do reator na busca da performance global do processo.

Capítulo 7

Conclusões e Sugestões

7.1 Conclusões

A metodologia de análise de flexibilidade e operação apresentada neste trabalho teve como finalidade mostrar uma sistemática que permita orientar na concepção e análise de processos químicos mediante técnicas de simulação não-sequencial, algoritmos de simulação e otimização. Através desta sistemática é possível estabelecer estratégias que levam em consideração aspectos operacionais e econômicos no projeto de plantas químicas visando a performance global.

O termo flexibilidade é usado para representar a capacidade operacional de plantas químicas quando sujeitas as mais variadas situações de operação, que são decorrentes das mudanças nas condições de operação normal (estabelecidas em projeto), resultantes das flutuações nos parâmetros operacionais (parâmetros definidos no projeto inicial). Estas mudanças de condições provocam desvios no projeto nominal durante a operação, levando a situações de instabilidade nos equipamentos e correntes que compõem o processo. Além disso, aspectos econômicos (como por exemplo, consumo energético) certamente não serão atingidos.

A metodologia permite avaliar as variações explícitas, tais como mudanças nas composições, vazões de alimentação, taxas de produção bem como gastos energéticos, assim como os implícitos, por exemplo, eficiência nos trocadores de calor, incrustação nas tubulações e parâmetros de projeto (mudanças das propriedades termodinâmicas e de transporte, decorrentes das mudanças nas condições ambientais e falhas no fornecimento de energia, por exemplo), que normalmente não são considerados no projeto global de plantas químicas.

Na análise de projeto de processos químicos, estas considerações são efetuadas para todos os equipamentos e correntes, de maneira a estabelecer uma região de operação capaz de garantir a performance global, viabilizando economicamente a implantação e

operação de processos químicos. Esta dependência é mostrada na Figura 7.1, permitindo avaliar a interação da flexibilidade, benefícios energéticos e custo de implantação permitindo estabelecer a melhor performance com o menor custo global.

O estudo de processos químicos mediante esta metodologia, permite antecipadamente detectar pontos de estrangulamento que levam a operações restritas de plantas químicas.

Dentro desta sistemática é possível avaliar a flexibilidade de operação na busca de desvios que são inerentes ao projeto inicial e a operação.

A sistemática de abordagem consistiu em:

1. Construção e análise de um "flowsheet" de processo; como caso estudo é adotado a planta de ácido sulfúrico por tratar-se de um processo de grande importância comercial e pelos problemas de otimização a nível global e local encontrados;
2. Efetuar estudos de sensibilidade paramétrica, o qual possibilita detectar limitações operacionais;
3. Análises locais de forma a levantar restrições de correntes e operações, que devem ser consideradas na performance global;
4. Estabelecer uma política de controle do processo químicos, através da flexibilidade operacional, determinada no estudo de sensibilidade paramétrica;
5. Otimizar energeticamente o processo, considerando as interações entre as correntes e as unidades de operação; e
6. Melhorar no processo global, através da avaliação local de operações limitantes, utilizando o conceito de análise local.

Verifica-se que utilizando técnicas de simulação não sequencial na elaboração do "flowsheet" de processos químicos, são possíveis de serem feitos estudos mais abrangentes, rápidos e seguros de maneira a considerar as interações existentes entre as unidades e as correntes do processos.

Mudanças nas condições de projeto, tais como na composição das matérias primas, taxas de fluxos de alimentação, geração de energia, entre outras, são situações normalmente encontradas na operação de plantas químicas que são dificilmente corrigidas a tempo, levando à operação descontrolada, a problemas de segurança e até a inutilização temporária ou permanente de unidades do processo. Em função destas características anormais e de difícil controle de plantas em operação, é proposto na seção "Análise de sensibilidade paramétrica" (Capítulo 4) um estudo detalhado, que mostra claramente a necessidade de análises globais através da análise dos efeitos das perturbações que

levem a estabelecer uma região de operação (sem que ocorram danos ao produto e aos equipamentos), de maneira que a performance global não seja influenciada, mesmo que modificações externas ou internas no processo venham a ocorrer.

A nível local, verificam-se zonas com altas taxas de transferência de massa e energia e que devem ser policiadas adequadamente. No capítulo 4 é referenciado o problema de instabilidade, devido às variações nas condições de projeto. A perturbação em condições de entrada (mudança na taxa de alimentação de enxofre sólido, por exemplo), provocam gradientes de temperatura elevados, e com baixas taxas de conversões levando a operação descontrolada, principalmente, nas zonas de combustão de enxofre e conversão do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre. Observou-se ainda que o comportamento energético do processo é afetado quando ocorrem mudanças nas condições ambientais, levando a grandes perdas de calor e danos ao sistema de refrigeração. Estas mudanças de temperatura ambiente provocam desvios na temperatura das correntes, numa faixa de 20 a 30 °C, bastante significativas e que fatalmente comprometeram a performance e estabilidade da planta.

O estudo de problemas de controle abordado na seção "Problemas de Controle", capítulo 4, mostra a necessidade de controladores de temperatura e fluxos nas seções de maior sensibilidade, de forma a detectar e corrigir rapidamente falhas nas operações de processo, que são resultantes das variações nas condições operacionais (previamente estabelecidas).

Através da "Metodologia Pinch", verifica-se a necessidade de uma nova configuração para o processo de fabricação de ácido sulfúrico, mediante inserção de novos trocadores de calor e o reordenamento das correntes do processo, levando a minimização na utilização de energia.

Os benefícios encontrados na utilização da metodologia "Pinch", para a otimização energética de plantas complexas, mostraram-se bastante promissoras, revelando a necessidade da sua utilização mesmo em plantas químicas altamente integradas, não possíveis de serem efetuadas utilizando-se procedimentos clássicos, de simulação e otimização.

Finalmente, o problema de análise local, abordado no capítulo 6, possibilita a determinação das características operacionais do reator de conversão do dióxido de enxofre a trióxido de enxofre, sob uma faixa de condições operacionais restritas, que são importantes, e devem ser avaliadas para atingir a performance ótima de todo o processo. Através do conhecimento detalhado das restrições operacionais, obtidas mediante algoritmo de simulação e otimização a nível local foi possível estabelecer uma região de operação que permitisse uma maior flexibilidade do processo.

Através do estudo de "Análise de Flexibilidade e Operação de Processos Químicos" é possível, estabelecer configurações de processos flexíveis e de operação economicamente viável, mesmo que mudanças nas condições operacionais ocorram, garantindo a estabilidade e a performance global da planta.

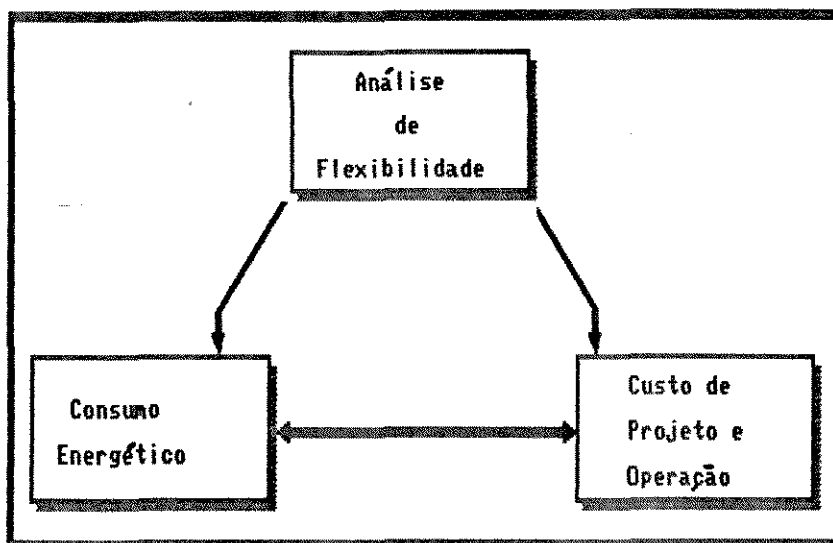


Figura 7.1: Interações entre a flexibilidade, custo de projeto e operação e consumo energético

A interação ilustrada na Figura 7.1, mostra a importância do estudo de "Análise de Flexibilidade e Operação de Processos Químicos". Na busca do melhor projeto é necessário que a flexibilidade, o custo na implantação, operabilidade e os gastos com energia sejam considerados de maneira a estabelecer uma dependência entre a operação com maior grau de flexibilidade, com relação a minimização energética e o custo de instalação e operação. Para que isto seja conseguido, faz-se necessário extensivas simulações, análises, otimizações locais e globais de maneira a propor várias estruturas de processos ("flowsheet"), que revelem aspectos funcionais e econômicos, permitindo a escolha da configuração, que se apresente amplamente flexível com custo global minimizado, como ilustrado na Figura 7.2.

Através da analogia proposta por Swaney em 1985, um caso hipotético com duas configurações de plantas químicas (Figura 7.2) são analisadas. Verificar-se quais as decisões quanto a melhor configuração de projeto, nem sempre é fácil de ser atingido. Aparentemente o "flowsheet 1" apresenta melhores benefícios para uma faixa restrita, quanto a flexibilidade e custo operacional, no entanto a medida que é desejado grau de flexibilidade maior, mantendo-se o menor custo, as situações invertem-se, sendo o "flowsheet 2" o que apresenta maiores vantagens devido a um aumento constante no custo de implantação. Com esta analogia é possível de avaliar várias possibilidades de projetos de forma a encontrar menores gastos (concepção, implantação e operação) com o maior grau de flexibilidade levando-se em consideração aspectos de natureza operacional e econômicos.

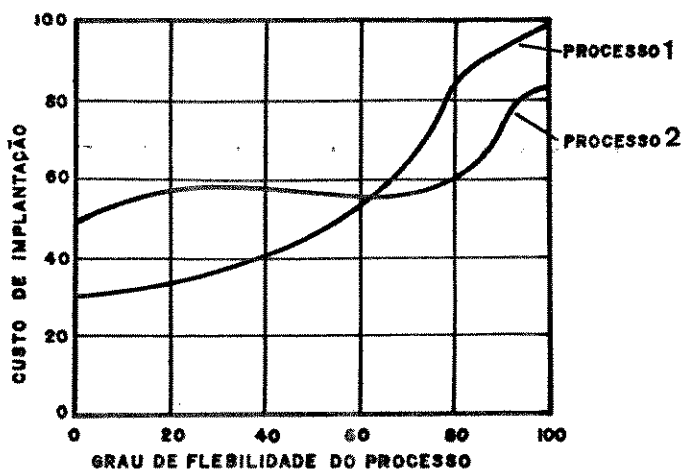


Figura 7.2: Perfil do grau de flexibilidade de processos químicos com relação a custo global.

7.2 Sugestões

A simulação do comportamento das plantas químicas de uma maneira global, ao invés de analisar somente as características operacionais de equipamentos individuais, revelou-se importante ferramenta na fase de análise de flexibilidade, operação e otimização de processos químicos. Entretanto a utilização de simulação e otimização em plantas químicas complexas por parte de empresas privadas e estatais, tem sido muito pouco explorada em nosso país devido aos baixos investimentos a nível de capacitação profissional e na aplicação de técnicas eficazes que podem vir a beneficiar de forma direta o projeto de plantas químicas otimizadas a baixos custos de operação.

Adverso a isto, instituições acadêmicas e tecnológicas vêm atuando de forma eficiente no desenvolvimento de novas metodologias de análise e na utilização de "Software" de simulação de processos químicos, com o intuito de buscar a menor relação entre o custo e o benefício, através da concepção do projeto de plantas químicas flexíveis com produtos altamente competitivos.

Dentro deste espírito, é proposto neste trabalho algumas sugestões para trabalhos futuros que poderão ser de grande importância para o projeto, análise e o controle do processo de fabricação de ácido sulfúrico. No entanto, como já abordado através desta metodologia são possíveis de serem avaliados inúmeras processos químicos.

7.2.1 Quanto ao "Flowsheet" do processo de fabricação de ácido sulfúrico

O "flowsheet" do processo de fabricação de ácido sulfúrico merece atenção quanto a aproximação feita entre o "flowsheet" original e o obtido mediante técnicas de simulação, com relação aos balanços de massa e energia dos reatores e colunas de absorção. Esta melhora pode ser obtida mediante implementação de módulos de reatores considerando o tratamento rigoroso do reator de conversão de dióxido de enxofre.

Na coluna de absorção com reação química, utilizou-se um artifício de simulação, através de reação externa ao módulo de absorção, entre a água e trióxido de enxofre, garantindo-se desta forma os balanços de massa e energia. Esta deficiência é possível de ser suprida mediante a interação entre o "Software" Hysim como gerenciador das informações de correntes e unidades de operação, com um algoritmo de modelagem de simulação rigorosa de uma coluna de absorção com reação química.

Além disto, sugere-se que se faça um estudo de otimização de fluxos, mediante algoritmo de otimização de "flowsheet", considerando as restrições econômicas e operacionais na procura de condições de operação ótima.

7.2.2 Estudo de otimização energética

É apresentado neste trabalho uma nova metodologia de análise de plantas químicas, relacionada com a otimização energética. As avaliações efetuadas não levaram em consideração aspectos de natureza econômica (tais como o custo de implementação dos novos trocadores de calor) e que poderiam ter sido investigadas.

Com relação as modificações propostas através da utilização de metodologia "Pinch", seria interessante um estudo do custo da nova configuração proposta com relação aos benefícios encontrados, os quais fugiram ao nosso interesse.

7.2.3 Otimização do reator de conversão de dióxido de enxofre à trióxido de enxofre

A otimização do reator de oxidação de dióxido de enxofre mostrou-se muito interessante, decorrente do problema multivariável e ao número de restrições envolvidadas.

A modelagem matemática apresentada, refere-se a modelos unidimensionais, que reproduzem de uma maneira simplificada o perfil do reator. No entanto seria interessante o desenvolvimento de módulos mais sofisticados que inclusive considerem perdas de calor para o ambiente e fenômenos de dispersão axial e radial de calor e massa. Com estas novas interfaces novos estudos de simulação e otimização poderiam ser realizados.

7.2.4 Controle "on-line" de plantas químicas

É mostrado no capítulo 4, que problemas de estabilidade operacional, decorrentes de oscilações internas e externas dos parâmetros de projeto, podem causar falhas operacionais levando a danos irreparáveis ao processo. Devido a isto propõe-se como sugestão para trabalhos futuros a aplicação de técnicas de controle "on-line" em locais adequados da planta para garantir a performance ótima do processo.

Bibliografia

Box, M.J.; (1965). "A new method of constrained optimization and the comparison with other methods", The Computer Journal, 8: 42-52.

Cameron, G.M.; Nolan, P.D., Shaw, K.R.; (1978). "The CIL Process for Acid Manufacture", Chemical Engineering Process, 47-50.

Cardoso, M.; (1991). "Desenvolvimento de um Programa Executivo aplicado à Plantas Químicas", Tese de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP.

Chien, D. C. H., Douglas, P. L. and Penlidis, A.; (1991). "A Method for Flexibility Analysis of Continuous Processing Plants", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 69: 58-66.

Chow, E. Y.; Willsky, A.S; (1984). "Analytical Redundancy and the Design of Robust failure detection system"; IEEE Trans. A.C., 7.

Collina, A.; Corbetta, D.; Cappelli, A.; (1971). "In Proc. Eur. Symp.", Use of Computers In the Design of Chemical Plants, Firenze, Italia.

Declerck, P.; Starowiecki M.; (1991). "Characterization of the Canonical Components of a Structural Graph for fault Detection in Large Scale Industrial Plants European Control Conference", ECC 91, Grenoble, France, 298 - 303.

- Doering, F.J.; Unland, M.L.; Berkel, D.A.; (1988). "Modelling of SO₂ oxidation rates based on kinetic data of a C₂/V catalyst at high pressures and conversions", Chem. Eng. Sci., 43(2): 221-226.
- Donavan, J.R.; Palermo, J.S. And Smith, R.M.; (1978). "Sulphuric Acid Converter Optimization" - Chemical Engineering Process, september.
- Douglas, J. M.; (1988). "Conceptual Design of Chemical Process", McGraw-Hill Book Company, U.S.A..
- Froment and Bischoff; (1979). "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley & Sons, U.S.A..
- Gertler Janos, J.; (1988). "Survey of model - based failure detection on insulation in complex plants". IEEE - Control System Magazine, 3-11, December.
- Glueck, A.R., Kenney, C.N.; (1968). "The kinetics of the oxidation of sulphur dioxide over morden salts", Chem. Eng. Sci., 23: 1257-1265.
- Gregory, G.A., e Aziz, K.; (1978). "Critical Evaluation of Friction Pressure-Drop Prediction Methods for Gas-Liquid Flow in Horizontal Pipes" Journal of Petroleum Technology, 29: 1348-1358.
- Hill, Charles G.; (1977). An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Hyprotech of Canada; (1991). Soteica do Brasil, SP, Brasil.
- Hougen, O. and Watson, K.M.; (1947). Chemical Process Principles, Wiley & Sons, New York.
- Husain, A.; (1986). Chemical Process Simulation, John Wiley & Sons, New Delhi.
- Kadlec, B. Michelek, J and Simecek, A.; (1969). "Effectiveness factor and the structure model of vanadium catalyst for sulfur dioxide oxidation", Chemical Engineering Science, 25: 319-329.

Kennedy, Jr., W.S. and Gentle, J.E.; (1980). Statistical Computing, Marcel Dekker Inc., New York.

Isermann, R.; (1984). "Process Fault detection based on modelling and estimation methods", A Survey Automatica, 20: 387-404.

Linnhoff, B.; (1983). "New Concepts in thermodynamics for better chemical process design", Chem Eng Res Des, 61, july.

Linnhoff, B., and Polley, G.T.; (1988). "General Process Improvements Through Pinch Tecnology". Chemical Engineering Progress, june, 51-58.

Linnhoff, B.; (1984). "Pinch Tecnology Has Come of Age", Chemical Engineering Progress, july.

Linnhoff, B.; Smith, R.; Williams, J.D.; (1990). "The optimization of process changes and utility selection in heat integrated processes", Chemical Engineering Research and Design, 68 part A, may.

Mars, P. and Maessen, J.G.H.; (1968). "The mechanism and the kinetics of sulfur dioxide oxidation on catalyts containing vanadium and alkali oxides J. Catalysis, 10: 1-12.

Mars, P.; (1964). "3d Ind. Congr. Catal., Amsterdam, july.

Minhas, S.; Carberry, J.J.; (1969). Chem. Eng., 14(6): 799.

Nishida, N., Ichikawa & Tazaki, E., (1972); "Optimal design and control in a class of distributed parameter system under uncertainty - application to tubular reactor with catalyst deactivation"; AICHE J., 18 : 561.

Ogboja, O. and Kuye, A.; (1991). " A procedure for the design and optimization of sieve trays", Chem. Eng. Research and Design, 68: 448.

- Raman, R.; (1985). Chemical Process Computation, Londres, Elsevier Applied Science.
- Rinckhoff, J.B.; (1982). "Nature's Laws for Sulfuric Acid Plants", AIChE, 33-40.
- Sander et al.; (1984). Sulphur, Sulphur Dioxide and Sulphuric Acid, The British Sulphur Corporation Ltd., London, U.K.
- Shereve, R. N., Jr. Brink, J. A. ; (1977). "Indústria de Processos Químicos", McGraw Hill Book.
- Swaney, R. E., Grossmann, I.E.; (1985). "An Index for Operational Flexibility in Chemical Process Design", AIChE Journal, 31: 4.
- Stryjek, R., Vera, J.H.; (1986). "PRSV - An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures, J. Can. Chem. Eng., 64: 334-340.
- Umeda, T., Nishino, M.; (1972). Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 11: 153.
- Vredevel, D. R., Linnhoff, B.; (1984). "Pinch Tecnology Has Come of Age", Chem. Eng. Prog., june, 33-40.
- Wardle,A.P., Azevedo,S.F.; (1989). Chemical Engineering Research & Design, 67: 1.
- Westeberg, A.W., et al.; (1979). Process Flowsheeting, Cambridge University Press.