

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Emmanuel Henrique Rosa Pirani

Avaliação da produção de vapor e conversão do reator catalítico em processo de
produção de ácido sulfúrico

Araraquara-SP

2024

Emmanuel Henrique Rosa Pirani

Avaliação da produção de vapor e conversão do reator catalítico em processo de produção de ácido sulfúrico

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Lorena Oliveira Pires

P667a

Pirani, Emmanuel Henrique Rosa

Avaliação da produção de vapor e conversão do reator catalítico em processo de produção de ácido sulfúrico / Emmanuel Henrique Rosa Pirani. -- Araraquara, 2024
49 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Orientadora: Lorena Oliveira Pires

1. Indústria química. 2. Otimização. 3. Engenharia de produção. 4. Temperatura. 5. Catalisadores. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Emmanuel Henrique Rosa Pirani

Avaliação da produção de vapor e conversão do reator catalítico em processo de produção de ácido sulfúrico

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Araraquara, 05 de julho de 2024.

Banca examinadora



Profa. Dra. Lorena Oliveira Pires
Instituto de Química / Unesp Araraquara



Profa. Dra. Kelly Johana Dussan Medina
Instituto de Química / Unesp Araraquara



Prof. Dr. Arnaldo Sarti
Instituto de Química / Unesp Araraquara

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe e minhas tias, que sempre me amaram incondicionalmente e nunca mediram esforços para me fazer feliz. A elas, minha gratidão eterna por permitirem que eu seguisse meus sonhos.

Ao meu tio, tia, primas e avós, que sempre estiveram ao meu lado, me incentivando a dar o meu melhor e sendo uma fonte de inspiração ao longo desta jornada.

Ao meu pai e sua esposa, por sempre acreditarem em meu potencial e oferecerem todo o suporte necessário para que eu tornasse essa conquista uma realidade.

À República Intrometeu e aos amigos, que me acolheram em Araraquara e se tornaram minha segunda família, especialmente ao meu irmão de curso, que esteve comigo em todos os momentos.

Aos amigos de Assis, que precisei deixar para seguir meus sonhos, mas que sempre permaneceram presentes em meu coração.

À Prof^a. Dr^a. Lorena, por todo o suporte e exímia dedicação durante a elaboração deste trabalho e à empresa e à liderança, por permitirem e apoiarem seu desenvolvimento.

Aos docentes do Instituto de Química por contribuírem significativamente para a minha formação profissional.

Por fim, à UNESP, por ter me proporcionado os melhores anos da minha vida!

Dedico este sonho às minhas tias e ao meu avô, que já não estão mais aqui para testemunhar sua realização. Este sonho não era apenas meu. Ele carrega a memória e o amor de todos nós.

“Se não eu, quem?

Se não agora, quando?”

RESUMO

O processo de produção de ácido sulfúrico apresenta uma grande importância econômica para o mercado global de produtos químicos e bens de consumo. Apesar de ser um processo conhecido e consolidado há mais de um século, há um grande esforço para o desenvolvimento de tecnologias que maximizem a produção de vapor e reduzam os níveis de emissão por meio de uma maior conversão de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre. O objetivo deste trabalho foi comparar a produção de vapor e a conversão do reator catalítico em uma planta de ácido sulfúrico de uma indústria química brasileira. Essa avaliação foi feita por meio da alteração do *set-point* de temperatura de entrada da corrente de dióxido de enxofre no conversor catalítico. O ganho financeiro relacionado à variação da produção de vapor foi estimado com base nos valores em reais por tonelada de vapor, considerando os dados fornecidos pela empresa. Além disso, a temperatura da queima do enxofre desempenha um papel importante na produção de vapor. A otimização da temperatura de entrada do reator catalítico resultou em um ganho financeiro estimado de R\$ 640.356,00 por ano para a temperatura de 415 °C. No entanto, a maior conversão (99,72%) ocorreu a 410 °C, possivelmente relacionada à concentração de gás mais próxima ao ideal recomendado. A importância deste trabalho destaca-se por suas implicações diretas na eficiência energética e nos ganhos financeiros para a empresa, além de promover a redução das emissões de dióxido de enxofre por meio da otimização do processo. Recomenda-se a repetição do teste para os leitos subsequentes e o monitoramento contínuo da eficiência do catalisador, visando a otimização constante do processo.

Palavras-chave: indústria química; otimização; engenharia de processos; temperatura; catalisadores.

ABSTRACT

The production process of sulfuric acid holds significant economic importance for the global market of chemical products and consumer goods. Despite being a well-known and established process for over a century, there is considerable effort to develop technologies that maximize steam production and reduce emission levels through higher conversion of sulfur dioxide into sulfur trioxide. The objective of this study was to compare the steam production and the conversion efficiency of the catalytic reactor in a sulfuric acid plant of a Brazilian chemical industry. This evaluation was conducted by altering the set-point temperature of the sulfur dioxide feed stream entering the catalytic converter. The financial gain related to the variation in steam production was estimated based on the values in Brazilian reais per ton of steam, considering the data provided by the company. Furthermore, the temperature of sulfur combustion plays an important role in steam production. The optimization of the inlet temperature of the catalytic reactor resulted in an estimated financial gain of R\$ 640,356.00 per year at a temperature of 415 °C. However, the highest conversion rate (99.72%) occurred at 410 °C, possibly related to the gas concentration being closer to the ideal recommended level. It is suggested to repeat the test for subsequent beds and monitor the catalyst efficiency to optimize the process. The importance of this work stands out for its direct implications on the company's energy efficiency and financial gains, as well as promoting the reduction of sulfur dioxide emissions through process optimization. It is recommended to repeat the test for subsequent beds and continuously monitor the catalyst efficiency to ensure ongoing process optimization.

Keywords: chemical industry; optimization; process engineering; temperature; catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Consumo global de fertilizantes NPK em 2021.	16
Figura 2: Taxa de crescimento do mercado de ácido sulfúrico de 2022 a 2027.	17
Figura 3: Representação do primeiro processo de produção de ácido sulfúrico datada historicamente.	18
Figura 4: Manufatura do ácido sulfúrico pelo processo de câmara de chumbo.	19
Figura 5: Diagrama de blocos do processo de câmara de chumbo.	20
Figura 6: Representação do processo de contato.	22
Figura 7: Aumento da conversão por resfriamento interestágio para uma reação exotérmica.	23
Figura 8: Diagrama de blocos do processo de produção de ácido sulfúrico de uma indústria brasileira.	28
Figura 9: Reator catalítico de quatro estágios (leitos).	30
Figura 10: Exemplos de catalisadores utilizados na produção de ácido sulfúrico. ...	32
Figura 11: Acompanhamento da temperatura da Câmara de Combustão durante o teste com o set-point de 420 °C.	38
Figura 12: Acompanhamento da temperatura da Câmara de Combustão durante o teste com o set-point de 415 °C.	38
Figura 13: Acompanhamento da temperatura da Câmara de Combustão durante o teste com o set-point de 410 °C.	39
Figura 14: Acompanhamento da temperatura do Primeiro Leito durante o teste com o set-point de 420 °C.	39
Figura 15: Acompanhamento da temperatura do Primeiro Leito durante o teste com o set-point de 415 °C.	40
Figura 16: Acompanhamento da temperatura do Primeiro Leito durante o teste com o set-point de 410 °C.	40
Figura 17: Acompanhamento da Produção de Vapor para o set-point de 420 °C. ...	41
Figura 18: Acompanhamento da Produção de Vapor para o set-point de 415 °C. ...	41
Figura 19: Acompanhamento da Produção de Vapor para o set-point de 410 °C. ...	42
Figura 20: Acompanhamento da Variação da Temperatura do Primeiro Leito para o set-point de 420 °C.	42
Figura 21: Acompanhamento da Variação da Temperatura do Primeiro Leito para o set-point de 415°C.	43

Figura 22: Acompanhamento da Variação da Temperatura do Primeiro Leito para o set-point de 410°C.....	43
Figura 23: Acompanhamento da Conversão do processo para o set-point de 420 °C.	44
Figura 24: Acompanhamento da Conversão do processo para o set-point de 415 °C.	44
Figura 25: Acompanhamento da Conversão do processo para o set-point de 410 °C.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Distribuição típica de massa de catalisador para o conversor SO ₂ /SO ₃ , com a conversão aproximada para cada estágio.	24
Tabela 2: Valores aproximados de operação de um reator catalítico de quatro estágios alternado conversores e trocadores de calor.	25
Tabela 3: Comparação da produção de ácido utilizando catalisador promovido por céσιο no quarto leito de um conversor.	25
Tabela 4: Temperatura mínima de operação dos leitos do reator.	31
Tabela 5: Emissão de Dióxido de Enxofre (ppm).	35
Tabela 6: Valores médios das variáveis de interesse do processo para a temperatura de 420 °C.	36
Tabela 7: Valores médios das variáveis de interesse do processo para a temperatura de 415 °C.	37
Tabela 8: Valores médios das variáveis de interesse do processo para a temperatura de 410 °C.	37
Tabela 9: Resumo dos resultados obtidos com o teste realizado.	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NPK	Fertilizantes agrícolas a base de nitrogênio, fósforo e potássio
TAI	Torre de Absorção Intermediária
TAF	Torre de Absorção Final

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. Mercado de Ácido Sulfúrico.....	15
2.2. Evolução da Manufatura de Ácido Sulfúrico	17
2.3. Processo de Produção por Contato.....	21
2.3.1. Detalhamento do Processo	25
2.3.2. O conversor catalítico	29
3. OBJETIVOS	33
4. MATERIAL E MÉTODOS	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
6. CONCLUSÃO	47
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	47
8. REFERÊNCIAS.....	48

1. INTRODUÇÃO

O ácido sulfúrico, também conhecido como óleo de vitríolo é um dos produtos químicos industriais mais importantes do mundo, sendo um forte ácido mineral composto de enxofre, hidrogênio e oxigênio de fórmula molecular H_2SO_4 . Em temperatura ambiente, é um líquido viscoso extremamente corrosivo, oleoso e claro, altamente solúvel em água. Seu alto grau de ionização (61%), grandeza utilizada para determinar a capacidade que um ácido possui de liberar íons quando dissolvido em água, o classifica como um composto altamente oxidante, podendo atuar como agente desidratante, devido à grande afinidade com água quando este se apresenta em elevadas concentrações (Kumareswaran, 2013).

Seu processo de produção é datado desde o século VIII, no qual alquimistas utilizavam sulfato de ferro III hepta hidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ou sulfato de cobre II penta hidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e água aquecida em recipientes de vidro (destilação seca). A decomposição desses sulfatos resulta na obtenção de óxidos de ferro (II) e de cobre (II) e uma solução diluída de ácido sulfúrico (água e trióxido de enxofre) denominada de óleo de vitríolo (nome que provém de sua consistência “oleosa” e aparência semelhante a sais orgânicos utilizados na fabricação) (Friedman e Friedman, 2008).

Atualmente o ácido sulfúrico é um importante produto químico da indústria por apresentar um alto nível de produção e demanda, sendo o seu preço no mercado global controlado de acordo com a oferta e procura. Um baixo volume de ácido ofertado pelas empresas resulta em aumentos significativos no valor de compra do produto no mercado. A demanda de ácido pode estar diretamente ligada com a aplicação em outros tipos de indústrias como também até mesmo com o aumento do crescimento populacional. O principal uso do ácido sulfúrico é na manufatura de fertilizantes, sendo o superfosfato de cal e sulfato de amônio seus principais exemplos. A indústria de fertilizantes agrícolas demanda aproximadamente 78% de todo ácido sulfúrico produzido. A produção de ácido clorídrico e ácido nítrico também utilizam o ácido sulfúrico em seu processo e sais de sulfatos utilizados para a produção de detergentes sintéticos também necessitam desse composto em sua produção (Kumareswaran, 2013).

A utilização do ácido sulfúrico também abrange outras classes químicas de compostos mais complexos, como corantes e pigmentos, explosivos, sendo utilizado também para lavar impurezas da gasolina e outros produtos da refinaria. A indústria metalúrgica representa uma parcela de consumo de ácido sulfúrico para decapagem (limpeza) de ferro e aço antes de revesti-los no processo de galvanoplastia. Outro exemplo comum em que o ácido sulfúrico é empregado, é em eletrólitos nas baterias de armazenamento de chumbo-ácido de veículos (Kumareswaran, 2013)

Assim, o crescimento populacional intensifica a necessidade de alimento e cultivo de terras para a produção, que está diretamente relacionado com a necessidade de mais fertilizantes, sendo a produção de ácido sulfúrico um indicativo de crescimento econômico de um país desde o século XVIII em que seu popular livro *Chemical Letters*, o químico alemão Justus von Liebig escreveu: “Podemos avaliar com precisão a indústria química de um país de acordo com a quantidade de ácido sulfúrico que consome.” (Kumareswaran, 2013).

Este trabalho foca na otimização da temperatura de entrada do dióxido de enxofre no conversor catalítico, visando aumentar a produção de vapor e a eficiência do reator catalítico. A escolha adequada da temperatura pode resultar em benefícios significativos, tanto na redução de custos operacionais quanto na diminuição das emissões de dióxido de enxofre, um poluente atmosférico relevante. Este estudo busca apresentar uma análise detalhada dessas variáveis, proporcionando uma visão prática para a melhoria contínua no processo de produção de ácido sulfúrico.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

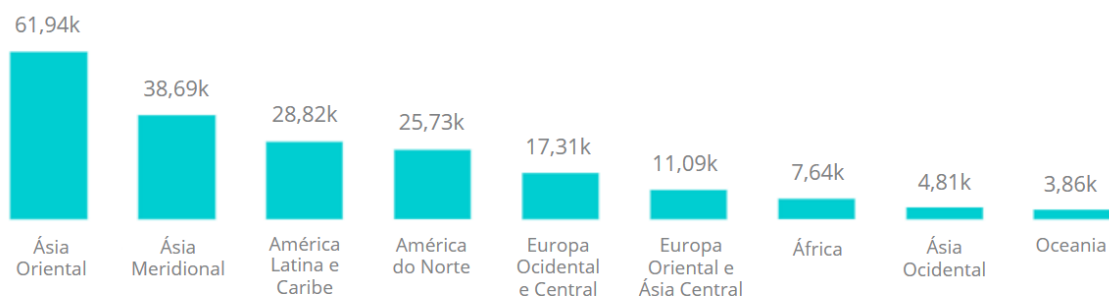
2.1. Mercado de Ácido Sulfúrico

O uso do ácido sulfúrico na agricultura, seja em sua forma propriamente dita ou como matéria-prima básica para a produção de uma quantidade expressiva de tipos de fertilizantes corresponde a cerca de metade do consumo global. Os fertilizantes que o utilizam em seu processo de manufatura são os fertilizantes fosfatados, que aumentam o rendimento das plantações, gerando um maior rendimento no cultivo de alimentos. O ácido sulfúrico é utilizado na solubilização de concentrado de rocha fosfática (fonte de fosfato). Os fertilizantes têm o papel de devolver para o solo os

nutrientes removidos pelas plantas em seu crescimento, os quais são posteriormente absorvidos pela população através da alimentação (Mordor Intelligence, 2023).

A agricultura é a principal fonte de renda em todo o mundo e assim, o mercado de ácido sulfúrico deve ser impulsionado pela necessidade de fertilizantes nos próximos anos. Essa necessidade está diretamente ligada a uma maior demanda de área para o plantio de alimentos, a qual demanda também de uma maior irrigação e tratamentos para garantir a fertilidade do solo. Dados da Associação Internacional da Indústria de Fertilizantes mostram que o consumo de fertilizantes agrícolas a base de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK) em todo o mundo foi responsável por 199.884 quilotoneladas em 2021, sendo América Latina e Caribe responsáveis por 28.817 quilotoneladas desse consumo (Mordor Intelligence, 2023). A Figura 1 ilustra o consumo global de fertilizantes do tipo NPK, segmentando os dados pelos continentes.

Figura 1: Consumo global de fertilizantes NPK em 2021.



Fonte: Adaptado de Mordor Intelligence, 2023.

Estima-se que o mercado global de ácido sulfúrico aumente de 309,24 milhões de toneladas em 2023 para 372,99 milhões de toneladas em 2028, a uma taxa de crescimento anual de 3,82% durante o período de previsão (2023-2028), tendo um domínio de mercado pela Ásia-Pacífico devido à crescente demanda do setor químico e de fertilizantes desse grupo de países, que também apresentam as maiores produções de fertilizantes do mundo e expressiva agricultura (Mordor Intelligence, 2023). A Figura 2 apresenta um infográfico destacando por cores a taxa de crescimento de ácido sulfúrico pelos países do mundo, sendo os países com maiores

taxas de crescimento representados por uma tonalidade mais forte de cor e os países com menor taxa coloridos com uma cor mais clara.

No processo de tratamento de água e obtenção de água potável para a população o ácido sulfúrico pode ser empregado para o controle de pH de águas residuárias e não-tratadas, permitindo a neutralização e posterior remoção de sólidos e destruição de patógenos (Mordor Intelligence, 2023).

Novos usos para o ácido sulfúrico podem surgir em indústrias como as de fabricação de eletrônicos, armazenamento de energia.

Figura 2: Taxa de crescimento do mercado de ácido sulfúrico de 2022 a 2027.



Fonte: Mordor Intelligence, 2023.

2.2. Evolução da Manufatura de Ácido Sulfúrico

Os primeiros registros na literatura sobre a produção do ácido sulfúrico iniciaram por volta do século XVI, sendo o processo de destilação destrutiva do vitríolo verde (sulfato ferroso) com água quente e queima de enxofre a primeira técnica registrada. Sua produção foi intensificada no século XVIII para a utilização como corante de tecido no lugar de outras técnicas tradicionais de branqueamento. Posteriormente começou a ser utilizado para a solubilização do corante azul índigo em água (Friedman e Friedman, 2008). A Figura 3 representa o processo de destilação do vitríolo, sendo datada de 1651. Nela podemos observar um recipiente de ferro com tampa, detalhe em C e D, o qual é colocado em um forno e conectada a um receptor em A. Em B, o operador está retirando a tampa de uma panela com uma pinça e inserindo o sulfato ferroso com uma concha para o processo de aquecimento prolongado.

Com o aumento na demanda, seu processo de manufatura necessitou ser melhorado para que sua oferta crescente acompanhasse às necessidades das décadas de 1790, principalmente para a produção de carbonato de sódio. Sendo assim, o processo de queima de enxofre com salitre (nitrato de potássio) foi desenvolvido, permitindo que a escala de produção laboratorial começasse a ser em escala ampliada e o ácido sulfúrico ganhasse importância comercial (Friedman e Friedman, 2008).

Figura 3: Representação do primeiro processo de produção de ácido sulfúrico datada historicamente.

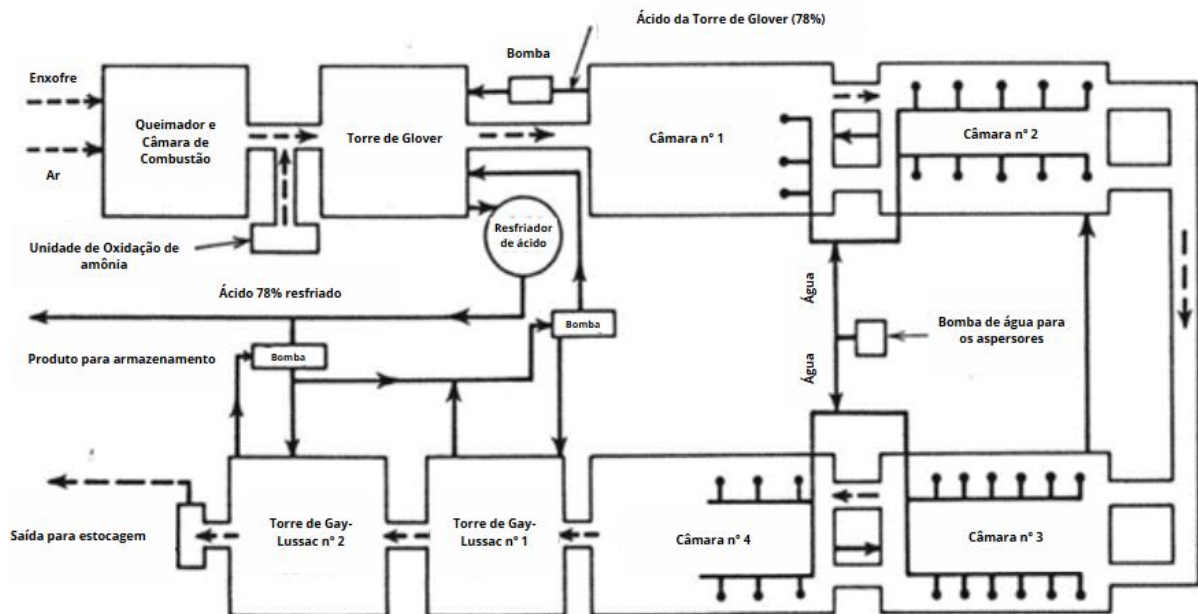


Fonte: Glauber, 1981.

A viabilidade econômica foi alcançada ainda no século XVIII com o Processo de Câmara de Chumbo, que aumentou a nível industrial a capacidade de produção. As Figuras 4 e 5 ilustram o processo que consistia no uso de enxofre vulcânico ou pirita (FeS_2) queimado na presença de nitrogênio (KNO_3) em grandes câmaras de chumbo (material não afetado pela corrosão do ácido sulfúrico e de maior resistência mecânica que os recipientes de vidro anteriormente utilizados) (Friedman e Friedman, 2008).

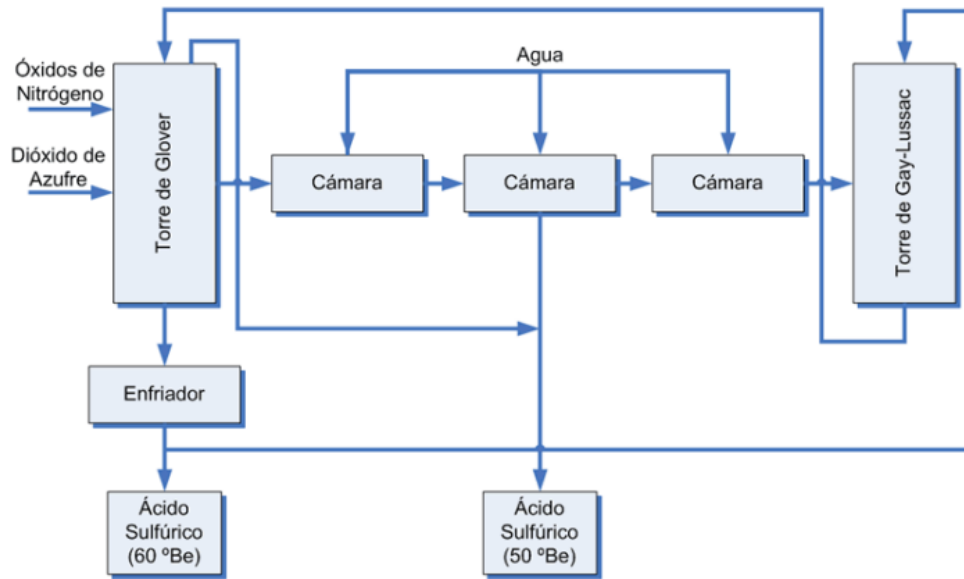
Neste processo, dióxido de enxofre (SO_2) na forma de gás é alimentado à altas temperaturas na parte inferior de um reator chamado torre de Glover, passando por um processo de lavagem com uma mistura de ácido sulfúrico com óxido de nitrogênio e dióxido de nitrogênio dissolvidos (vitriolo nitroso) e misturado com óxido de nitrogênio e dióxido de nitrogênio gasosos. A reação na torre faz com que parte do SO_2 seja convertido a trióxido de enxofre (SO_3), o qual é dissolvido em uma solução ácida para formar ácido sulfúrico numa concentração de até 78% (Machado, 2017).

Figura 4: Manufatura do ácido sulfúrico pelo processo de câmara de chumbo.



Fonte: Adaptado de Machado, 2017.

Figura 5: Diagrama de blocos do processo de câmara de chumbo.



Fonte: Machado, 2017.

Após a passagem na torre de Glover, os gases não absorvidos são direcionados para uma câmara coberta de chumbo onde recebem mais água e formando-se mais ácido sulfúrico que é condensado nas paredes das câmaras (de três a seis em série) com uma concentração de até 68% (Machado, 2017).

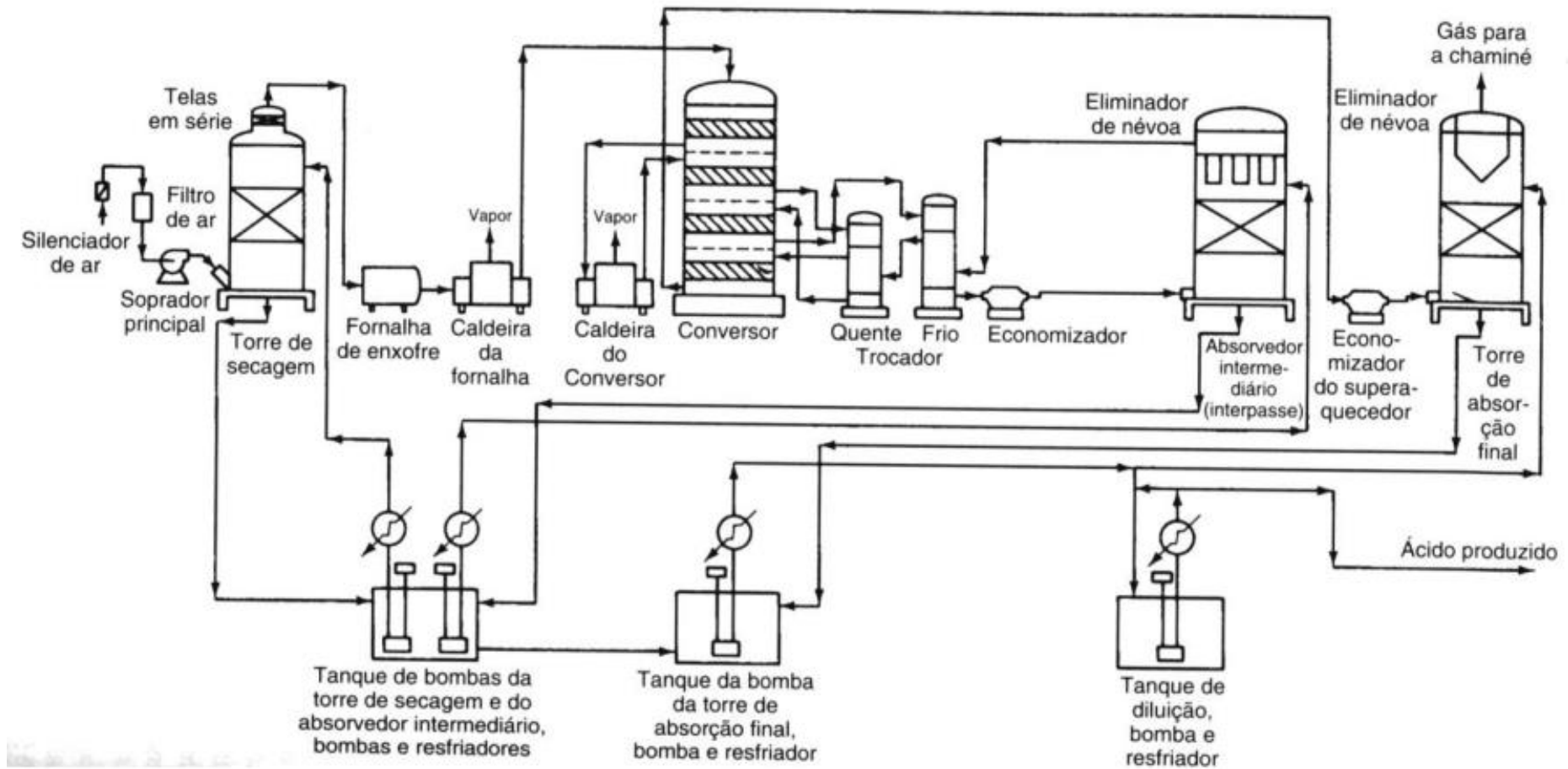
Após a diluição do ácido nas câmaras, os gases não absorvidos e coletados passam por mais um reator chamado de torre de Gay-Lussac, sendo lavados com ácido proveniente das etapas anteriores do processo. A absorção de parte dos gases resulta numa corrente que volta a alimentar a torre de Glover, enquanto gases não absorvidos no processo são liberados por meio de uma chaminé (Machado, 2017).

A indústria original do ácido foi intensificada no século XIX com a investigação química e o processo de câmara de chumbo começou a competir com o chamado Processo de Contato com a oxidação de Dióxido de Enxofre em Trióxido de Enxofre sobre um catalisador de platina em alta temperatura, sendo utilizado em grande escala até os dias de hoje e responsável por alcançar a obtenção de formas mais concentradas do ácido sulfúrico com o uso de catalisadores mais baratos e o preço mais baixos, visto que a concentração do ácido obtido pelo processo da câmara de chumbo não atingia a concentração necessária por alguns processos da época (Friedman e Friedman, 2008).

2.3. Processo de Produção por Contato

O Processo de Contato tem início com o tratamento das duas matérias-primas principais para a produção do ácido sulfúrico, no qual o oxigênio é obtido através do ar, o qual é filtrado para remoção de materiais particulados que podem ser carregados pelo processo. Contudo, por conta da presença de umidade no ar, este é alimentado a uma torre de secagem, onde a água é removida por conta do processo de absorção utilizando-se H_2SO_4 em contracorrente devido à alta capacidade desidratante e afinidade química do ácido com a água. O enxofre (S) é um elemento químico não-metálico e insolúvel em água, utilizado como matéria-prima base para a produção do ácido. Possui ponto de fusão próximo de $115\text{ }^\circ\text{C}$ e sua fundição é a primeira etapa de seu processamento, visto que em forma líquida é refinado para a eliminação de impurezas. Grande parte do enxofre obtido em território nacional provém do petróleo, como resíduo, e possui um grande teor de hidrocarbonetos, SO, SO_2 e H_2S e cinzas que ficam retidas no processo de filtração. O ar seco e o enxofre líquido refinado seguem para uma fornalha, onde tem-se a reação de oxidação do enxofre a SO_2 à alta temperatura (reação endotérmica). O SO_2 formado segue para uma etapa de recuperação do calor, visto que se deve resfriar a temperatura desse gás antes dele ser encaminhado para a próxima etapa do processo: a conversão do SO_2 a SO_3 . A reação de oxidação é catalisada por pentóxido de vanádio (V_2O_5), o qual está presente dentro do reator. O SO_2 gasoso e o ar passam por meio de leitos recheados com o catalisador, liberando ainda mais calor por conta de a reação ser exotérmica. Normalmente o conversor possui três ou quatro leitos, visto que ao passar pelo leito anterior há um aumento da temperatura conforme a reação acontece, sendo necessário que os gases saiam do reator, troquem calor e voltem no próximo leito para continuar a conversão. Após atingir porcentagens grandes de conversão, a corrente rica em SO_3 segue para uma ou duas torres de absorção onde é absorvido por H_2SO_4 puro aspergido, dando origem ao ácido sulfúrico concentrado, cuja concentração é controlada próxima de 98% com a adição de água. Os gases não absorvidos nas torres são eliminados por uma chaminé, enquanto o ácido concentrado é utilizado no processo de secagem do ar no início da etapa de queima de enxofre na fornalha. A conversão em trióxido de enxofre permite que todo calor produzido pela reação seja recuperado num processo de produção de vapor e conseqüentemente geração de energia. A Figura 6 ilustra o processo de contato (Machado, 2017).

Figura 6: Representação do processo de contato.

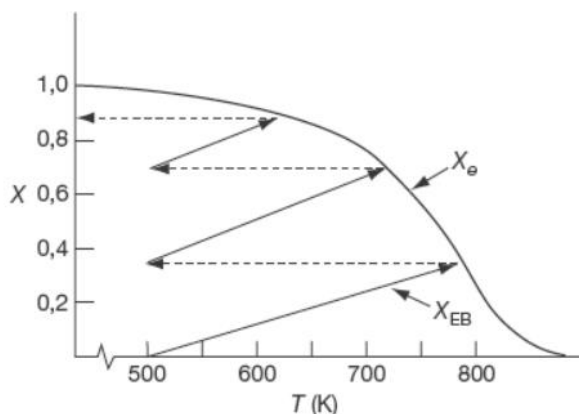


Fonte: Machado, 2017.

Os gases não absorvidos nas torres são eliminados por uma chaminé, enquanto o ácido concentrado é utilizado no processo de secagem do ar no início da etapa de queima de enxofre na fornalha. A conversão em trióxido de enxofre permite que todo calor produzido pela reação seja recuperado num processo de produção de vapor e conseqüentemente geração de energia.

A etapa de conversão nos leitos do reator é crucial para o processo, dependendo também do tipo de catalisador utilizado e o tempo de uso deste no processo, sendo necessárias substituições periódicas em períodos de um a dois anos. O aumento da temperatura aumenta a velocidade de reação, porém a maior conversão que pode ser atingida pela reação (que é reversível) é a conversão de equilíbrio, a qual depende da temperatura de modo que diminui com o aumento da temperatura para esse tipo de reação. A Figura 7 apresenta como os valores altos de conversão podem ser atingidos ao converter determinado reagente em um produto com etapas consecutivas de reação e posterior resfriamento no caso de uma reação exotérmica. A inclinação de cada linha é determinada pelo aumento da temperatura em cada camada do reator e as linhas horizontais representam os resfriamentos entre cada estágio.

Figura 7: Aumento da conversão por resfriamento interestágio para uma reação exotérmica.



Fonte: Fogler, 2009.

A quantidade de catalisador em cada leito deve ser otimizada de maneira que se atinja a conversão desejada em cada camada, fazendo-se o resfriamento para fugir

da conversão de equilíbrio e permitir que se alcance números altos de conversão (próximo de 99,9%). A primeira camada do reator é responsável pela maior conversão do processo, o qual permite um maior ganho energético e conseqüentemente necessita de um ótimo resfriamento. Sendo assim, os dois últimos estágios representam um menor grau de conversão e conseqüentemente menos aumento de temperatura. O resfriamento para a entrada dos gases nos últimos leitos é feito com trocadores de calor do tipo gás-gás em que o gás que entra no reator no terceiro leito cede energia para o gás que está entrando na torre, facilitando a absorção (Machado, 2017).

A Tabela 1 apresenta valores esperados de conversão para cada leito do reator e a quantidade aproximada de catalisador, em porcentagem, utilizada para atingi-la. A composição de cada leito pode variar de acordo com o catalisador utilizado, a composição deste e das recomendações dos fabricantes.

Tabela 1: Distribuição típica de massa de catalisador para o conversor SO₂/SO₃, com a conversão aproximada para cada estágio.

Leito Catalítico (Estágio)	Quantidade de Catalisador (%)	Conversão Total Aproximada (%)
1	19,4	56,0
2	25,0	87,0
3	26,7	99,1
4	28,9	99,7

Fonte: Adaptado de Machado, 2017.

A faixa de temperatura da reação catalisada por V₂O₅ é entre 400 e 600 °C, porém a evolução do desenvolvimento de catalisadores de acordo com sua composição, forma e tamanho já permite que o gás entre mais frio no reator, sendo assim, cedendo mais energia para a produção de vapor (Fogler, 2009).

A Tabela 2 apresenta valores esperados para a temperatura de entrada do gás em cada leito do reator a estimativa da temperatura de saída. É importante ressaltar que o aumento da temperatura em cada leito está diretamente relacionado a porcentagem de dióxido de enxofre convertido a trióxido de enxofre na reação exotérmica que caracteriza o processo.

Tabela 2: Valores aproximados de operação de um reator catalítico de quatro estágios alternado conversores e trocadores de calor.

Estágio	Temperatura de Entrada (°C)	Temperatura de Saída (°C)	Conversão na Saída (%)
1	410	602	74,0
2	438	485	18,4
3	432	443	4,3
4	427	430	1,3

Fonte: Adaptado de Shreve, 2008.

Há um grande interesse no melhoramento de processos para se reduzir as temperaturas de entrada nos leitos do reator, visto que uma menor temperatura facilitaria as condições de equilíbrio. A adição de sais de céσιο (Cs) à formulação usual dos catalisadores de pentóxido de vanádio estabiliza o estado de oxidação do vanádio em temperaturas abaixo de 420 °C, visto que o catalisador começa a ser desativado. A Tabela 3 traz uma referência a um estudo em que se realizou a substituição do tipo de catalisador e a quantificação dos ganhos em termos de produção de ácido. Em temperaturas operacionais relativamente mais altas a taxa de reação não sofreu alterações significativas com a adição de catalisador promovido por céσιο, sendo a temperatura de entrada do leito igual a 409 °C no teste realizado (Clark, 2007).

Tabela 3: Comparação da produção de ácido utilizando catalisador promovido por céσιο no quarto leito de um conversor.

Catalisador presente no 4º Leito	Emissão de SO ₂ (ppm)	Produção de Ácido (ton/dia)
SCX-2000 "SUPER CESIUM"	395	1378
K-V CATALYST RINGS	883	1274

Fonte: Adaptado de Clark, 2007.

2.3.1. Detalhamento do Processo

No processo de produção de uma indústria brasileira escolhido para este trabalho, o enxofre líquido proveniente do tanque de abastecimento (após passar pelo processo de fusão, filtração e refino em um fundidor e dois filtros em série, respectivamente) é alimentado na câmara de combustão (fornalha) junto com ar seco

proveniente da secagem do ar atmosférico através de contato direto com ácido sulfúrico concentrado a 97%. É utilizado um soprador (compressor) que envia o ar (que passa por um filtro) para o processo, sendo a etapa da secagem muito importante para se evitar corrosão provinda da reação dos gases das próximas etapas com umidade no sistema, condensando ácido em pontos mais frios do processo.

A secagem do ar se inicia em um vaso denominado de Venturi, no qual o ácido é inserido através de bicos horizontais e verticais e posteriormente, o ar já com menos umidade entra em uma torre de secagem que insere ácido no sistema através de um distribuidor localizado no topo da torre. Para aumentar a área de contato do ar com o ácido é utilizado um recheio com selas cerâmica e para se evitar arraste de água ou ácido para o processo há um eliminador de névoas. A alimentação de ácido na área de secagem também é feita por tanques de estocagem e é necessário também resfriar o ácido que ganha temperatura ao absorver a umidade do ar.

Na câmara de combustão ocorre a transformação do enxofre SO_2 liberando-se calor que é aproveitado para geração de vapor em um vaporizador (evaporador), onde a corrente de SO_2 gerada de 1000 °C realiza troca térmica com a água (desmineralizada e desgaseificada) até que a temperatura dos gases chegue em 420 °C para seguir para a etapa de conversão no reator de quatro leitos.

A corrente resfriada de SO_2 é alimentado na primeira camada do reator catalítico, convertendo-se SO_2 em SO_3 , aumentando a temperatura dos gases devido à liberação de calor na reação, os quais são resfriados saindo da primeira camada em um superaquecedor de vapor saturado, tornando-o vapor superaquecido para ser encaminhado para geração de energia elétrica em uma turbina.

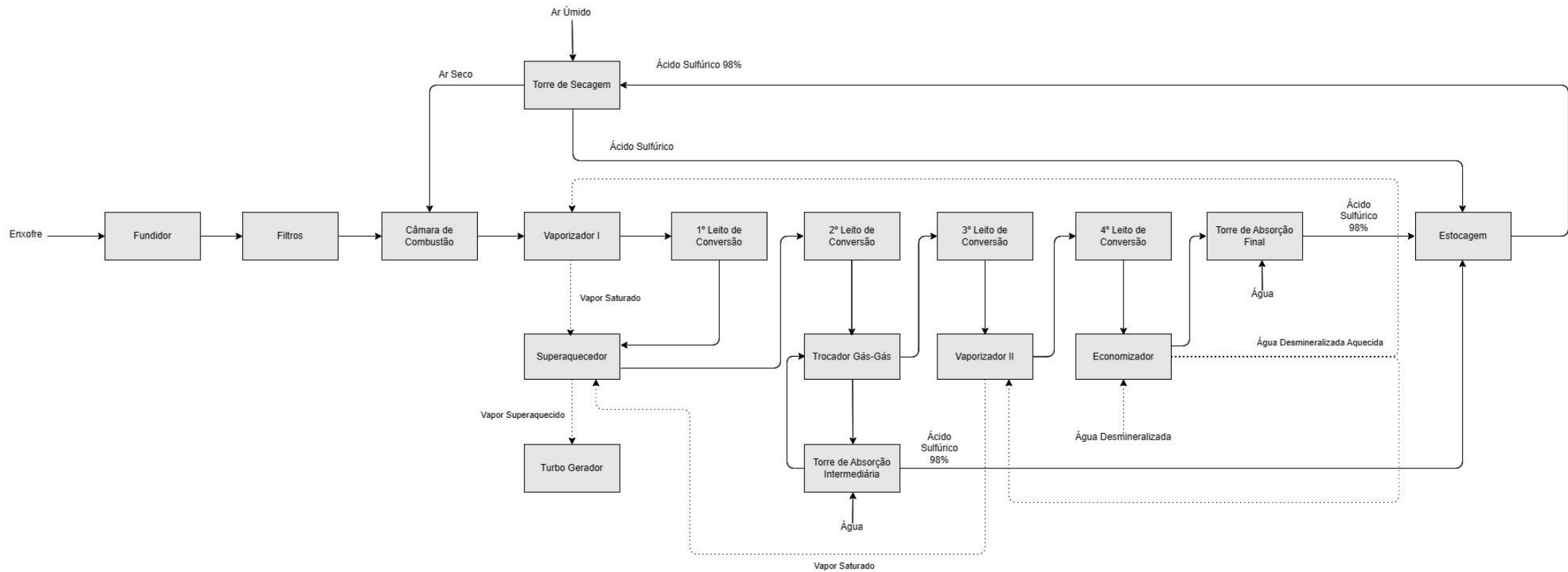
Após o resfriamento no superaquecedor, os gases seguem para a segunda camada do reator, onde parte do SO_2 não convertido na primeira camada é convertido. Nessa etapa do processo já é possível se fazer a absorção do SO_3 , sendo assim os gases que saem do segundo leito e passam por dois trocadores gás-gás para o SO_3 ser resfriado e encaminhado para um Venturi e na posteriormente numa Torre de Absorção Intermediária (TAI), nos quais serão absorvidos e formarão ácido sulfúrico através de contato com ácido sulfúrico concentrado a 98%. A TAI também é composta por recheio de selas cerâmicas e possui um eliminador de névoas. Os gases não absorvidos na torre retornam para a terceira camada depois de realizarem troca

térmica nos trocadores gás-gás com os gases provenientes da segunda camada e que entrarão na seção de absorção.

Na terceira camada ocorre mais uma etapa de conversão e a posterior remoção do calor é feita com água através de outro vaporizador, cujo processo de geração de vapor é idêntico ao primeiro. Após essa segunda etapa de geração de vapor, os gases são encaminhados para quarta camada do reator para atingir o máximo de conversão do processo. Antes de seguir para a absorção final, os gases trocam calor com a água em um economizador, cuja função é pré-aquecer a água que alimenta os vaporizadores evitando que a água chegue fria nestes trocadores de calor e cause danos à estrutura devido ao choque térmico.

Por fim, a produção final de ácido sulfúrico acontece na Torre de Absorção Final (TAF) (cujo ácido é disponibilizado por meio de uma árvore de irrigação), após a passagem por outro Venturi. A Figura 8 apresenta o diagrama de blocos do processo que servirá como objeto de estudo do trabalho. As correntes com linha contínua representam as matérias-primas utilizadas no processo e conseqüentemente o produto e as correntes pontilhadas representam a geração de vapor.

Figura 8: Diagrama de blocos do processo de produção de ácido sulfúrico de uma indústria brasileira.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2024.

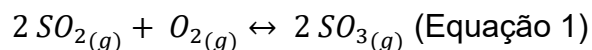
2.3.2. O conversor catalítico

Após a queima do enxofre na fornalha para a obtenção do SO₂, a corrente de saída deste equipamento contém entre 8 e 12% de volume de SO₂, sendo que para uma maior concentração, a quantidade de ar para a diluição do dióxido é menor, originando uma corrente com valores mais elevados de temperatura, a qual favorece a produção de vapor d'água durante o resfriamento para ser encaminhada para o primeiro estágio de conversão.

Porém é importante ressaltar que a concentração ótima da corrente é indicada pelo fabricante do catalisador utilizado no processo e, como a reação libera uma grande quantidade de calor, é importante ser feito um balanceamento para que o equilíbrio químico não desfavoreça a formação de SO₃.

O primeiro fator que influencia na conversão da reação diz respeito à cinética da reação, ou velocidade de conversão dos reagentes no produto, sendo assim, para uma maior velocidade de reação obtida com a mesma quantidade de catalisador, tem-se uma maior conversão. Assim, a temperatura influencia exponencialmente a velocidade de reação por favorecer o contato químico entre as moléculas. O segundo fator diz respeito ao equilíbrio da reação química.

A Equação 1 ilustra a reação de conversão que ocorre no conversor catalítico. Como pode ser observado, a reação pode ocorrer nos dois sentidos, sendo o equilíbrio químico semelhante ao valor máximo de conversão dos reagentes (SO₂ e O₂) em produtos (SO₃). Assim, para cada composição de alimentação dos reagentes e temperatura de entrada no leito, existe um valor máximo possível de conversão. Essa conversão (ou limite) é inversamente proporcional ao aumento da temperatura, visto que o sentido de formação de SO₃ é o sentido exotérmico (libera calor).

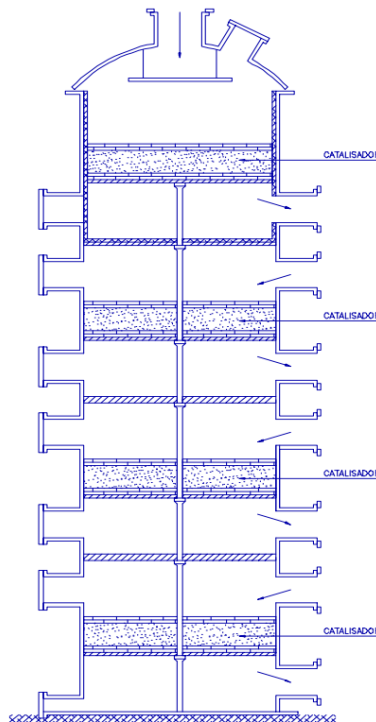


Assim, para cada leito do conversor, haverá uma temperatura ideal na qual a conversão (relacionada diretamente com o aumento de temperatura através do leito) é máxima. Além disso, uma alta concentração de SO₂ na corrente de entrada pode elevar a temperatura do catalisador acima do indicado e danificar sua estrutura e mecanismo de ação permanentemente.

Para garantir a integridade mecânica do equipamento, as paredes do conversor são revestidas com tijolos isolantes que protegem a estrutura metálica e o interior desse gigante vaso contém grelhas vazadas nas quais são depositados os catalisadores e outros materiais inertes que garantem que catalisador não seja arrastado para as etapas seguintes do processo.

A variável de processo que indica a saúde da conversão dos leitos é o ganho de temperatura entre a entrada e saída de uma das camadas, o qual é indicado pela presença de termopares. A Figura 8 demonstra um conversor típico de quatro leitos e a disposição dos catalisadores nas grelhas. Sendo assim, o ar de processo, rico em SO_2 , entra na primeira camada pelo topo e ao passar pela massa catalítica é convertido em SO_3 , o qual é encaminhado para troca térmica. Conseqüentemente, após resfriado, volta para o reator para se atingir uma maior conversão em outro leito. As etapas seguintes funcionam analogamente, porém, o SO_3 é encaminhado para a absorção em colunas de ácido ao sair da segunda e quarta camada. A energia ganha com a conversão na terceira camada é utilizada para aquecer o gás que volta para o reator após perder temperatura para o ácido no processo de absorção.

Figura 9: Reator catalítico de quatro estágios (leitos).



Fonte: MB Consultores, 1999.

Devido o constante arraste de cinzas que não são removidas em sua totalidade do enxofre fundido é necessário que se faça paradas programadas para a limpeza do conversor e troca da massa catalítica, visto que esses resíduos se acumulam na estrutura dos catalisadores, prejudicando sua atividade.

Durante a última parada da planta para manutenção e troca dos catalisadores dos leitos, foi feita uma composição de diferentes tipos de catalisadores em cada leito em busca de se otimizar a faixa de operação de cada camada e garantir a máxima conversão do processo. A Tabela 4 apresenta as temperaturas mínimas de operação dos leitos de acordo com a composição de catalisadores nestes.

Tabela 4: Temperatura mínima de operação dos leitos do reator.

Camada	Temperatura (°C)
Primeira	390
Segunda	410
Terceira	390
Quarta	390

Fonte: Elaborado pelo autor.

A composição destes catalisadores pode variar de acordo com as necessidades do processo, assim como sua forma pode trazer ganhos relacionados ao aumento da área de contato do catalisador com o gás de processo e a redução da perda de carga no leito catalítico. A Figura 10 apresenta exemplos de catalisadores ofertados pelo mercado e é possível identificar suas diferentes configurações.

Figura 10: Exemplos de catalisadores utilizados na produção de ácido sulfúrico.



Fonte: Adaptado de Modern Mining, 2023.

O catalisador tipo (c) mostrado na Figura 10, por exemplo, foi desenvolvido baseado em impressão 3D, apresentando uma estrutura aberta, resultando em uma redução da queda de pressão ao longo do reator e uma alta área superficial, melhorando significativamente o desempenho dos catalisadores. Os benefícios dessa tecnologia resultam em maior produção do reator, maior qualidade do produto e menor consumo de energia. Além disso a utilização de catalisadores promovidos por cério (projetado especificamente para o leito final do conversor) entregam uma menor temperatura de ignição ultrabaixa que eleva a redução de emissões de dióxido de enxofre não convertido no processo.

A diminuição desta temperatura implica em uma maior entrada de água desmineralizada no sistema da caldeira para que esta absorva mais calor proveniente da queima de enxofre e conseqüentemente produza mais vapor que servirá como utilidade quente em outros processos produtivos do *site* em que a planta está localizada ou que será encaminhado para um gerador elétrico tipo turbina para a produção de energia.

Com os resultados obtidos, pode-se escolher uma melhor temperatura de trabalho com base nos ganhos em utilidade e na estimativa financeira que essa mudança no processo pode representar para a empresa.

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é comparar a produção de vapor e a conversão do reator catalítico de uma indústria química brasileira em uma planta de ácido sulfúrico a partir da mudança do *set-point* de temperatura de entrada da corrente rica em dióxido de enxofre no conversor catalítico.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O estudo apresentado neste trabalho foi realizado no conversor catalítico do processo de produção de ácido sulfúrico. Foram coletados valores de 12 diferentes parâmetros (discriminados a seguir) variando-se a temperatura de entrada no primeiro leito do conversor catalítico.

Para os dias de coleta de dados, foi escolhido um período em que a carga da unidade estava estável, para que não houvesse variações bruscas na vazão de alimentação de enxofre e ar no processo e conseqüentemente variação na porcentagem de dióxido de enxofre na corrente de alimentação do reator. A temperatura do primeiro leito foi diminuída em valores de 3 a 5 °C.

Após o período mínimo de 12 horas para que houvesse uma estabilização do processo no leito, observou-se se a variação causou um aumento na diferença de temperatura através do leito, pois caso houvesse uma diminuição da temperatura do leito, o procedimento deveria ser o oposto, com aumento da temperatura do primeiro leito de 3 a 5 °C e o período de estabilização do leito deveria ser aguardado novamente.

É importante ressaltar que a alteração desses parâmetros deve ser condicionada aos valores de emissão do final do processo para que estes não fujam do enquadrado pela legislação nacional de 2,0 quilogramas de SO₂ emitidos para cada tonelada de ácido produzido (CONAMA, 2006).

Com os parâmetros do processo estabilizados foi possível fazer a coleta dos dados referentes ao período a ser analisado para que fosse quantificado a produção de vapor antes e depois das mudanças na temperatura.

Para a realização do trabalho os dados foram coletados a partir da plataforma de controle de processo utilizado. O intervalo de tempo para a realização do teste foi de 12 horas (720 minutos) e as variáveis foram coletadas em um intervalo de 1 minuto para se fazer o acompanhamento do processo e estudar a variação dos principais parâmetros. Foram escolhidas três temperaturas para a comparação (420, 415 e 410 °C) e as variáveis de interesse para o estudo foram:

- 1) Temperatura da Câmara de Combustão;
- 2) Temperatura de Entrada do Primeiro Leito Catalítico;
- 3) Temperatura de Saída do Primeiro Leito Catalítico;
- 4) Temperatura de Entrada do Segundo Leito Catalítico;
- 5) Temperatura de Saída do Segundo Leito Catalítico;
- 6) Temperatura de Entrada do Terceiro Leito Catalítico;
- 7) Temperatura de Saída do Terceiro Leito Catalítico;
- 8) Temperatura de Entrada do Quarto Leito Catalítico;
- 9) Temperatura de Saída do Quarto Leito Catalítico;
- 10) Porcentagem de Dióxido de Enxofre na corrente do processo;
- 11) Produção Total de Vapor;
- 12) Emissão de Dióxido de Enxofre.

Após a coleta, os dados foram exportados para um software de tratamento estatístico. A taxa de emissão de SO₂ foi calculada usando a Equação 2 (GEORGIA DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES, 2002).

$$E = \frac{C \cdot Q}{P \cdot K} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

E = taxa de emissão de névoa ácida ou SO₂ em kg/tonelada métrica ou lb/tonelada de H₂SO₄ (100%) produzido.

C = concentração de névoa ácida ou SO₂, em gramas por decímetro cúbico (g/dscm) ou libras por pé cúbico (lb/dscf).

Qsd = vazão volumétrica do gás efluente, decímetros cúbicos por hora (dscm/h) ou pés cúbicos por hora (dscf/h)

P = taxa de produção de H₂SO₄ (100%), tonelada métrica/hora (ton/h).

K = fator de conversão, 1000 g/kg (1,0 lb/lb).

Os dados de emissão (em ppm) foram lidos pelo instrumento analisador localizado na chaminé da planta. Sendo assim, a Equação 3 apresenta o cálculo da emissão após o desenvolvimento, substituição das variáveis e adequação para o sistema métrico.

$$E = 0,0653 \cdot SO_{2(ppm)} \cdot \left(\frac{1 - 0,015 \cdot \left(\frac{SO_{2(ppm)}}{29,3} \right)}{\left(\frac{SO_{2(ppm)}}{29,3} \right) - (SO_{2(ppm)} \cdot 0,0001)} \right) \quad (\text{Equação 3})$$

A Equação 4, obtida a partir da linearização dos dados da Tabela 5, sendo 1 ppm SO₂ = 2750 µg/m³ (variação de 2860-2620 µg/m³ a 0-25 °C e 101,35 kPa), foi utilizada para calcular a conversão (C_A) do processo (LOUIE, 2005).

$$C_A = \frac{kg \ SO_2}{ton \ H_2SO_4} \cdot (-0,1432) + 99,9570 \quad (\text{Equação 4})$$

Tabela 5: Emissão de Dióxido de Enxofre (ppm).

Conversão (%)	Emissão (kg/tonelada métrica)	Concentração de SO ₂ na Corrente de Entrada do Conversor (vol.%)
99,0	6,60	1315
99,5	3,28	658
99,6	2,62	527
99,7	1,97	395
99,8	1,31	263
99,9	0,65	132

Fonte: Adaptado de Louie, 2005.

Para a estimativa do ganho de vapor foi utilizado o valor de R\$ 215,00/ton, utilizado pela empresa como valor médio da tonelada de vapor, multiplicado pela vazão total da produção vapor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o *set-point* de temperatura de 420 °C do primeiro leito catalítico, a Tabela 6 resume os dados com os valores médios obtidos das variáveis de interesse do processo durante a etapa de acompanhamento. Da mesma forma, a Tabela 7 resume os dados para o *set-point* de temperatura de 415 °C e a Tabela 8 resume os dados para o *set-point* de temperatura de 410 °C.

Tabela 6: Valores médios das variáveis de interesse do processo para a temperatura de 420 °C.

Temperatura da Câmara de Combustão (°C)	Porcentagem de SO ₂ na Corrente de Processo (%)	Temperatura de Entrada do Primeiro Leito (°C)	Temperatura de Saída do Primeiro Leito (°C)	Ganho de Temperatura Total do Conversor Catalítico (°C)
1003,1	10,72	420,5	611,3	308,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 7: Valores médios das variáveis de interesse do processo para a temperatura de 415 °C.

Temperatura da Câmara de Combustão (°C)	Porcentagem de SO ₂ na Corrente de Processo (%)	Temperatura de Entrada do Primeiro Leito (°C)	Temperatura de Saída do Primeiro Leito (°C)	Ganho de Temperatura Total do Conversor Catalítico (°C)
1006,3	10,76	415,5	610,5	320,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

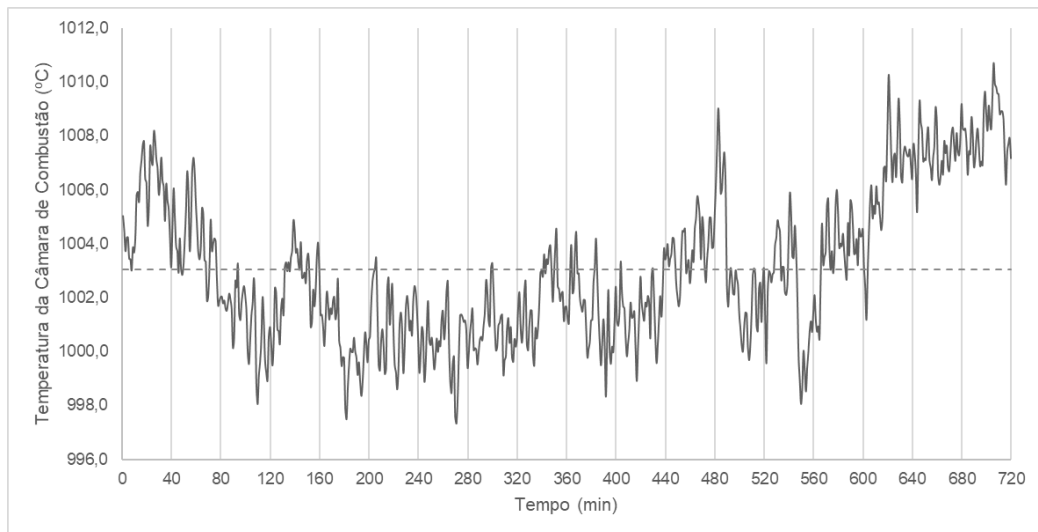
Tabela 8: Valores médios das variáveis de interesse do processo para a temperatura de 410 °C.

Temperatura da Câmara de Combustão (°C)	Porcentagem de SO ₂ na Corrente de Processo (%)	Temperatura de Entrada do Primeiro Leito (°C)	Temperatura de Saída do Primeiro Leito (°C)	Ganho de Temperatura Total do Conversor Catalítico (°C)
1004,5	10,77	410,0	609,5	322,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

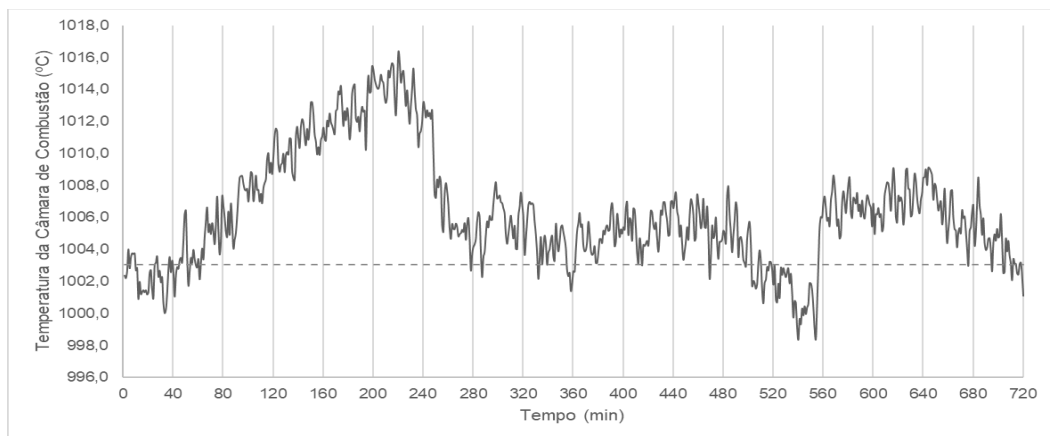
As Figuras 11, 12 e 13 ilustram a variação da temperatura de entrada do primeiro leito e as Figuras 14, 15 e 16 ilustram a variação da temperatura da câmara de queima de enxofre ao longo do período de acompanhamento para os *set-point* de 420, 415 e 410 °C respectivamente. As linhas pontilhadas representam os valores das médias calculadas com os dados obtidos e a linha reta contínua representa o *set-point* de temperatura.

Figura 11: Acompanhamento da temperatura da Câmara de Combustão durante o teste com o set-point de 420 °C.



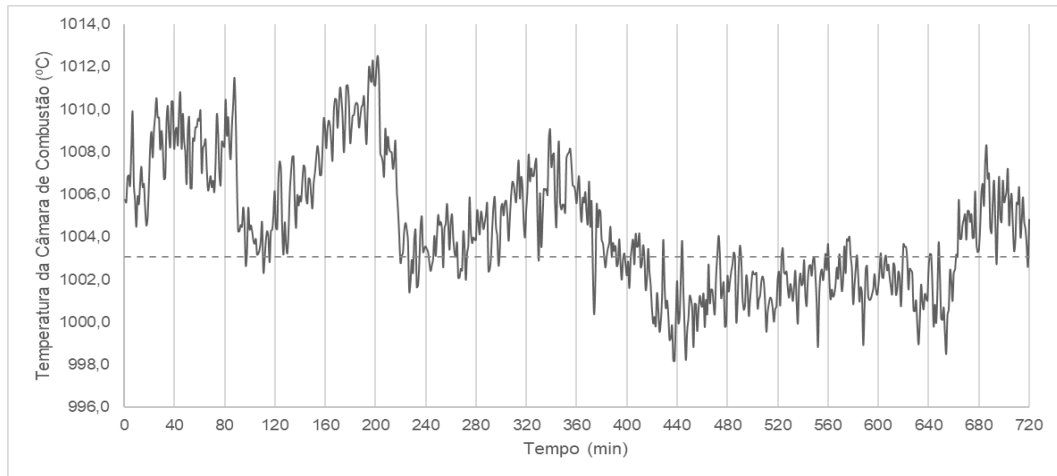
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12: Acompanhamento da temperatura da Câmara de Combustão durante o teste com o set-point de 415 °C.



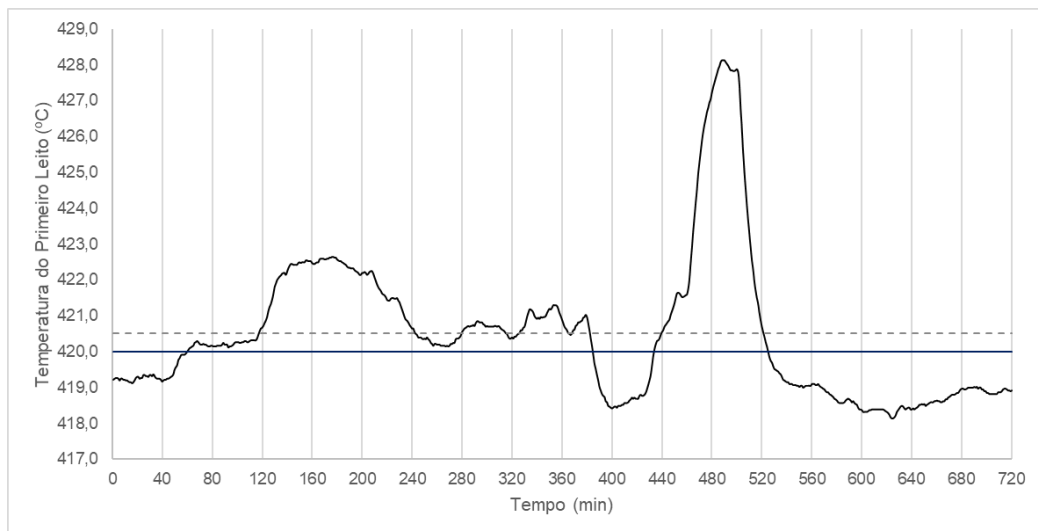
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13: Acompanhamento da temperatura da Câmara de Combustão durante o teste com o set-point de 410 °C.



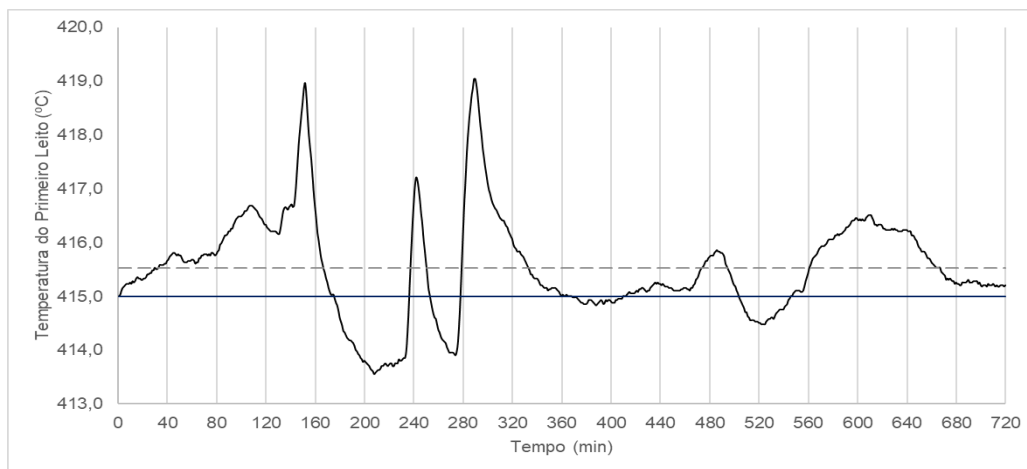
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14: Acompanhamento da temperatura do Primeiro Leito durante o teste com o set-point de 420 °C.



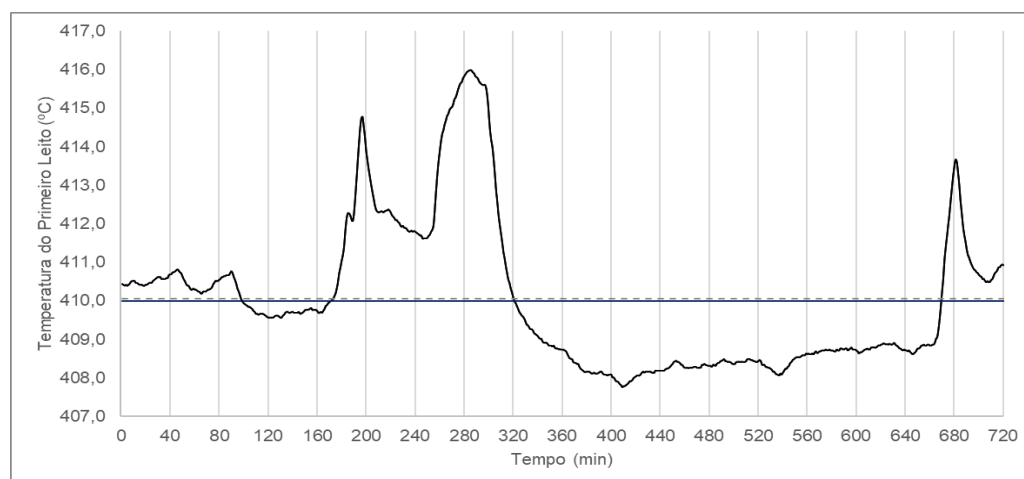
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15: Acompanhamento da temperatura do Primeiro Leito durante o teste com o set-point de 415 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

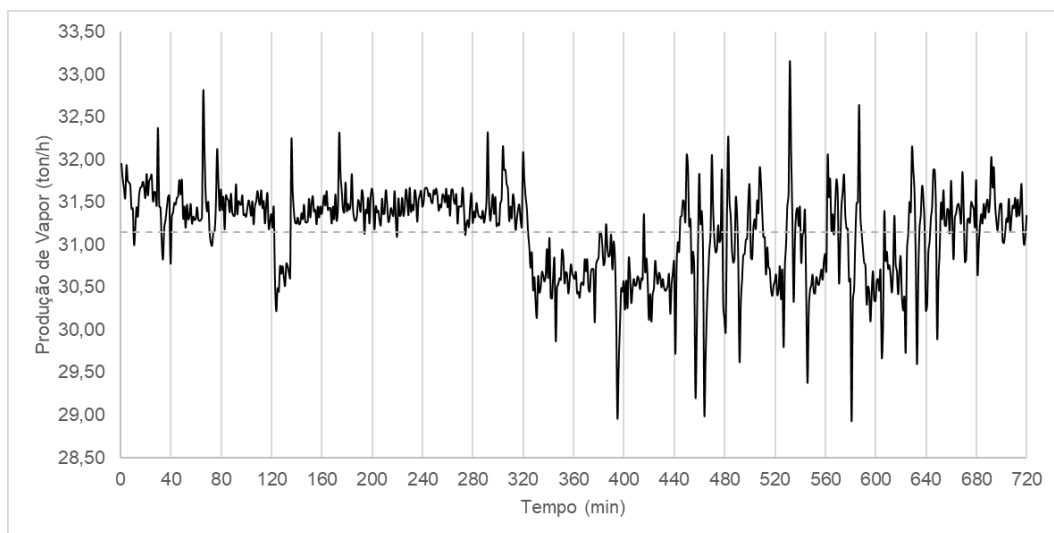
Figura 16: Acompanhamento da temperatura do Primeiro Leito durante o teste com o set-point de 410 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

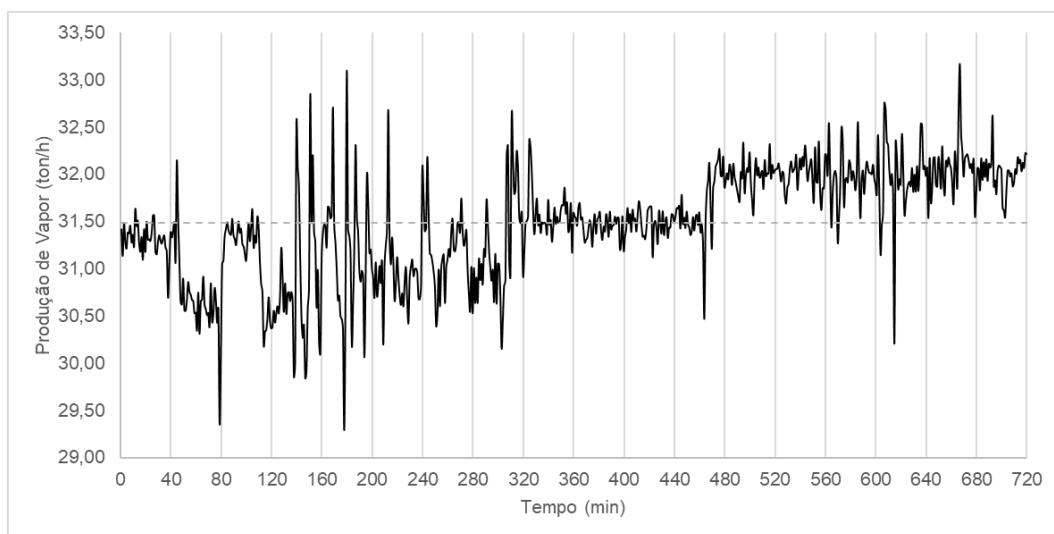
As Figura 17, 18 e 19 ilustram a variação da produção de vapor pelo conjunto da caldeira ao longo do período de acompanhamento para os *set-point* de 420, 415 e 410 °C respectivamente. A linha pontilhada representa o valor médio calculado com os dados obtidos.

Figura 17: Acompanhamento da Produção de Vapor para o set-point de 420 °C.



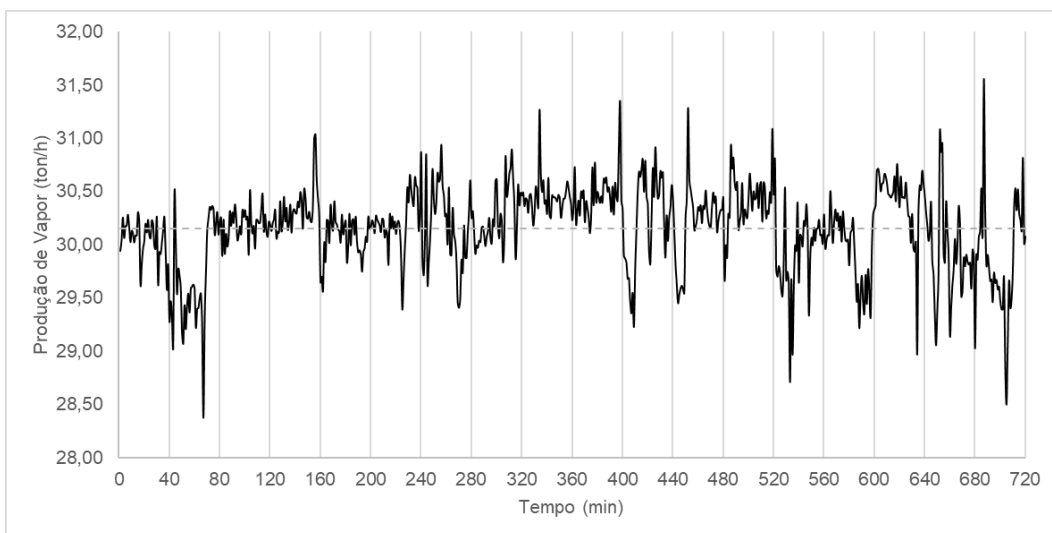
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18: Acompanhamento da Produção de Vapor para o set-point de 415 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

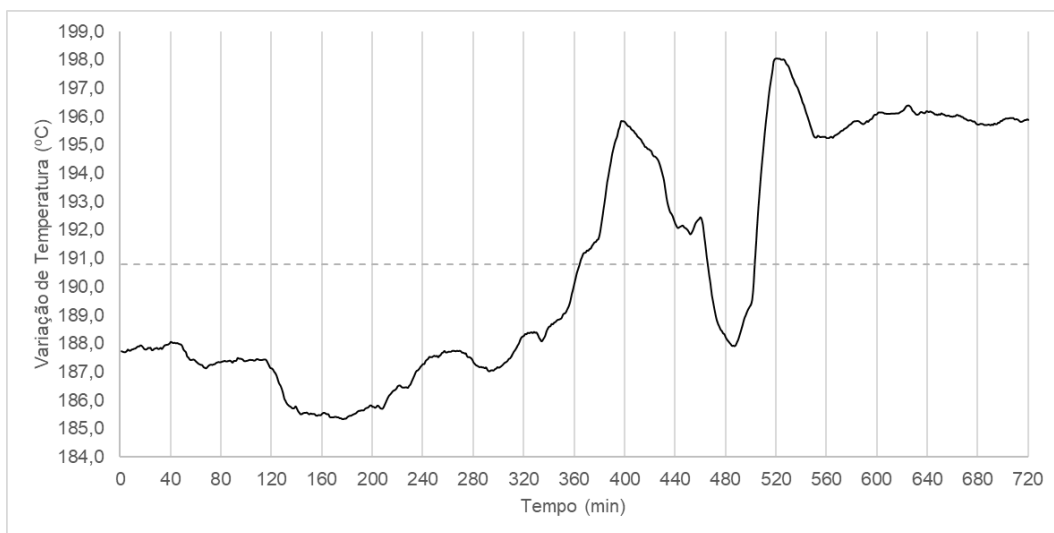
Figura 19: Acompanhamento da Produção de Vapor para o set-point de 410 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

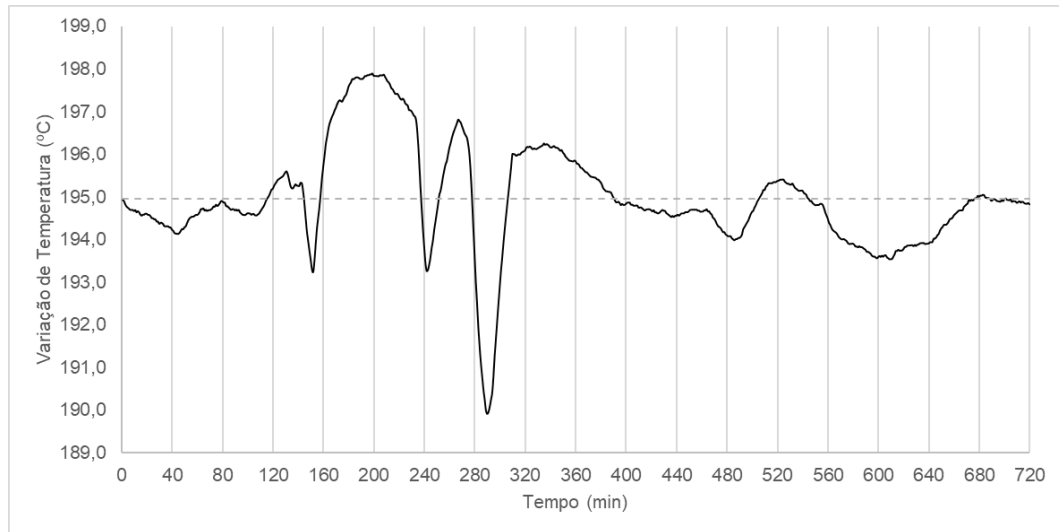
As Figuras 20, 21 e 22 ilustram a variação do ganho de temperatura do primeiro leito ao longo do período de acompanhamento para os *set-point* de 420, 415 e 410 °C respectivamente. A linha pontilhada representa o valor médio calculado com os dados obtidos.

Figura 20: Acompanhamento da Variação da Temperatura do Primeiro Leito para o set-point de 420 °C.



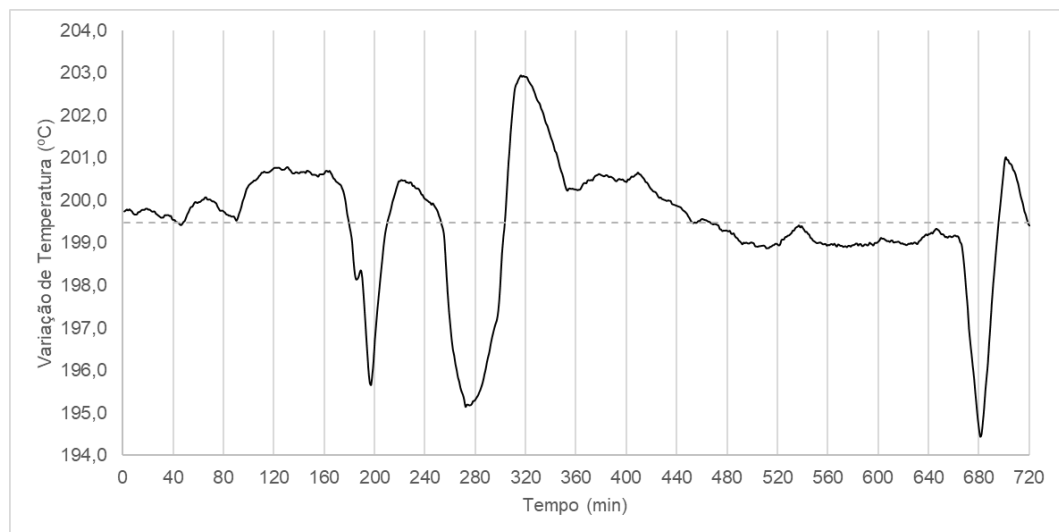
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21: Acompanhamento da Variação da Temperatura do Primeiro Leito para o set-point de 415°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

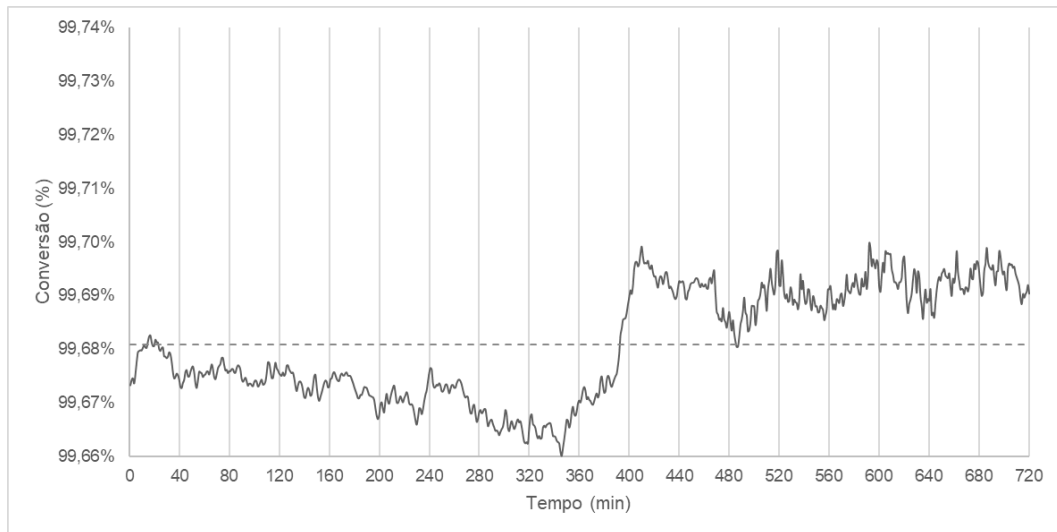
Figura 22: Acompanhamento da Variação da Temperatura do Primeiro Leito para o set-point de 410°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

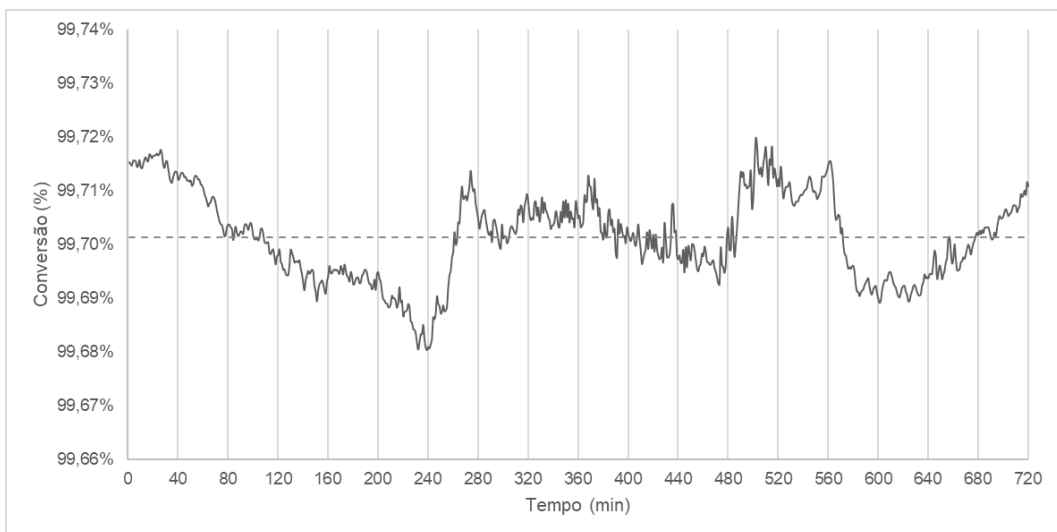
As Figuras 23, 24 e 25 ilustram a variação da conversão calculada para o processo ao longo do período de acompanhamento para os *set-point* de 420, 415 e 410 °C respectivamente. A linha pontilhada representa o valor médio calculado com os dados obtidos.

Figura 23: Acompanhamento da Conversão do processo para o set-point de 420 °C.



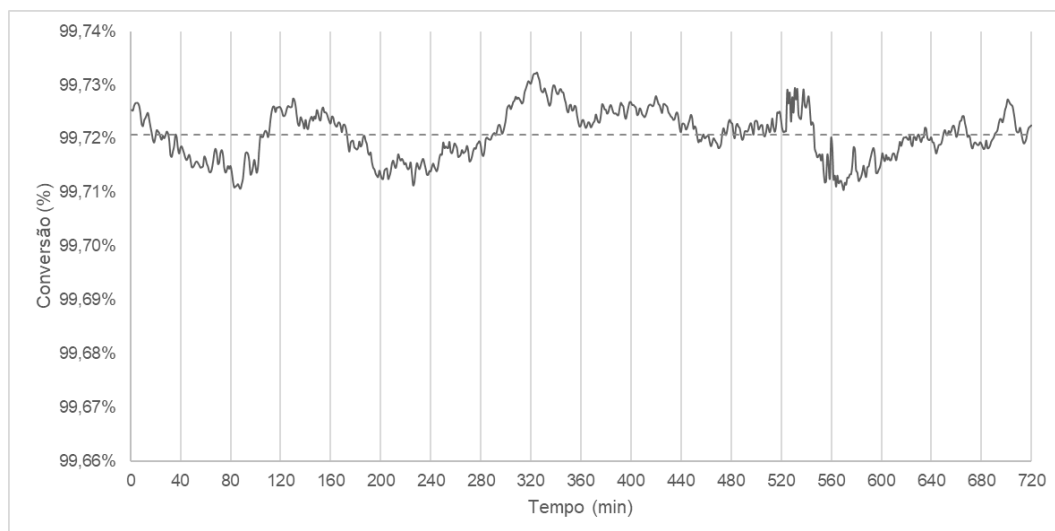
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24: Acompanhamento da Conversão do processo para o set-point de 415 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 25: Acompanhamento da Conversão do processo para o set-point de 410 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a compilação dos resultados obtidos, foi possível fazer uma comparação (considerando um intervalo de confiança de 99% para as inferências estatísticas). A Tabela 9 resume os resultados obtidos com os testes realizados.

O ganho financeiro que representa a variação da produção de vapor foi estimado considerando o valor em reais para a tonelada de vapor de acordo com os dados fornecidos pela empresa.

(*) O ganho financeiro de R\$ 0,00 foi considerado para a temperatura de 420 °C porque representa uma condição inicial da avaliação. Já para a temperatura de 410 °C o ganho financeiro de R\$ 0,00 foi considerado porque nessa condição a produção de vapor foi menor, logo, não representa um resultado positivo financeiramente.

Tabela 9: Resumo dos resultados obtidos com o teste realizado.

Set-point da Temperatura de Entrada do Primeiro Leito (°C)	Ganho de Temperatura no Primeiro Leito (°C)	Conversão (%)	Produção de Vapor (ton/h)	Ganho Financeiro (R\$/ano)
420,0	190,4 a 191,5	99,68	31,09 a 31,20	0,00*
415,0	194,8 a 195,1	99,70	31,43 a 31,54	640.356,00
410,0	199,3 a 199,6	99,72	30,12 a 30,19	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

O aumento do ganho de temperatura observado no processo pode ser explicado pelas condições em que o catalisador se encontrava durante a realização do experimento. Mesmo a temperatura de 420 °C estar dentro da faixa de operação proposta pelo fabricante é importante ressaltar que as condições ótimas do processo podem variar de acordo com o tempo de uso e desgaste do catalisador provocado principalmente pelo acúmulo de cinzas na superfície que reduzem a eficiência de conversão ou até mesmo alteram condições normais de processo (MB CONSULTORES,1999).

Também pode ser observado que na situação do *set-point* de 410 °C a corrente de processo que alimenta o reator possui a maior porcentagem de composição de dióxido de enxofre (10,77%) de acordo com a Tabela 8, mais próxima da ideal encontrada na literatura (Shreve, 2008) e recomendada pelo fabricante (entre 11,0% e 12, 0%), o que pode contribuir para o aumento da conversão do processo observado tanto pelo maior aumento da temperatura do primeiro leito quanto pelos valores encontrados para a conversão global do reator.

Em relação a produção de vapor, para a temperatura de 415 °C, podemos observar pela Tabela 7 que a Câmara de Combustão operou, em média, com uma temperatura mais elevada que nas outras duas situações. Os picos de temperatura observados na Figura 12 podem ser comparados visualmente com picos da produção de vapor observados na Figura 18. Sendo assim é possível observar que a

temperatura da queima do enxofre pode ter uma correlação mais forte com a produção de vapor do que as temperaturas dos leitos catalíticos. Essa observação é fortalecida quando observamos a Figura 8 do fluxograma do processo e constatamos que a maior parte do vapor é produzida no Vaporizador I. Para se encontrar uma correlação matemática é necessário um conjunto maior e mais variado (com dados de operação do processo com a temperatura da fornalha variando em uma faixa em torno de 100 °C). Porém, como é necessário manter a concentração alta de SO₂ para a eficiência da conversão, trabalhar com temperaturas menores que 950 °C necessitaria de uma maior entrada de ar na câmara, abaixando a concentração de SO₂ e colocando em risco os valores de emissão por conta da baixa eficiência de conversão.

6. CONCLUSÃO

O resultado obtido mostrou que a otimização da temperatura de entrada do reator catalítico apresenta um maior impacto positivo em relação a produção de vapor com a temperatura de 415 °C nas condições estudadas, resultando no ganho financeiro de R\$ 640.356,00 por ano. Contudo, a maior conversão apresentada pelo processo foi de 99,72% na temperatura de 410 °C, que pode estar relacionada principalmente com uma condição de concentração de gás mais próxima da ideal recomendada. O teste realizado mostrou que é importante que se faça um acompanhamento rotineiro das principais variáveis do processo, adequando-as às condições ótimas de operação.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para maximizar os ganhos provenientes da otimização do processo é sugerido que o mesmo teste de variação da temperatura de entrada do primeiro leito seja repetido para o segundo, terceiro e quarto, observando a variação de temperaturas de saída a fim de se atingir o maior ganho de energia no processo.

Em avaliações futuras do primeiro leito catalítico com os mesmos valores estabelecidos para os parâmetros de processo, a observação de redução da

conversão através de uma diminuição do ganho de temperatura pode indicar a perda de eficiência do catalisador recomendando-se análises mais profundas a respeito do balanço de massa de dióxido de enxofre da corrente de entrada e saída do processo. Após a constatação da perda de eficiência de conversão, é sugerido a programação de substituição parcial ou total da massa catalítica do conversor para uma nova campanha de produção.

8. REFERÊNCIAS

ADENIRAN, J. A.; YUSUF, R. O.; ADETORO, M. A. Life Cycle Engineering Case Study: Sulphuric Acid Production. *Journal of Engineering and Technology (JET)*, [S. l.], v. 8, n. 2, p. 1–25, 2017. Disponível em: <https://jet.utem.edu.my/jet/article/view/1142>. Acesso em: 3 fev. 2024.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). RESOLUÇÃO no 382, de 26 de dezembro de 2006. Disponível em: https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=510. Acesso em: 1 mai. 2024.

CLARK, D. D.; VAVERE, A.; HORNE, J. R. *Using Super Cesium Catalyst to Increase Sulfuric Acid Production*. St. Louis, MO: MECS, Inc., 2007.

FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 853 p.

FRIEDMAN, L.; FRIEDMAN, S. *Citing References: The History of the Contact Sulphuric Acid Process [Internet]*. Florida: Acid Engineering & Consulting Inc., 2008. Disponível em: <<https://www.yumpu.com/en/document/view/11505605/the-history-of-the-contact-sulfuric-acid-process-aiiche-cforg->>. Acesso em: 3 fev. 2024.

GEORGIA DEPARTMENT OF NATURAL RESOURCES. Air Protection Branch Technical Guidance: Procedures for Testing and Monitoring Sources of Air Pollutants. Disponível em: <https://epd.georgia.gov/air-protection-branch-technical-guidance-0/procedures-testing-and-monitoring-sources-air-pollutants>. Acesso em: 22 maio 2024.

GLAUBER, J. R. *A Description of New Philosophical Furnaces, or, A New Art of Distilling [Microform]: Divided into Five Parts: Whereunto is Added a Description of the Tincture of Gold or The True Aurum Potabile: Also the First Part of the Mineral Work, Set Forth and Published for the Sakes of Them that Are Studious of the Truth.* (J. F., Trans.). London: Richard Coats for Tho. Williams, 1981.

KUMARESWARAN, Subasgar et al. *Design of a Plant to Manufacture Sulfuric Acid from Sulfur.* 2013. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/10.13140/RG.2.1.1083.2724>>. Acesso em: 3 fev. 2024.

LOUIE, Douglas K. *Handbook of Sulphuric Acid Manufacturing.* Illustrated edition. Reprint. DKL Engineering, Inc., 2005.

MACHADO, S. A. S. Aula 04: *Indústria do Ácido Sulfúrico.* Disponível em: <[MB CONSULTORES LTDA. *Processos de Fabricação de Ácido Sulfúrico.* Disponível em: <<https://h2so4.com.br/downloads/Download/Tecnologia/MBC/MB%20CONSULTORES%20-%20Manual%20de%20Acido%20Sulfurico%20.pdf>>. Acesso em: 7 abr. 2024.](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5696454/mod_resource/content/1/Aula%2004%20-%20%20C3%81cido%20Sulf%C3%BArico.pdf#:~:text=O%20processo%20das%20c%C3%A2maras%20de,62%25%2D78%25%20H2SO4).>.>. Acesso em: 3 fev. 2024.</p></div><div data-bbox=)

MOODLEY, N. *Are you looking for ways to increase your SO₂ production capacity and lower emissions?* Disponível em: <<https://www.crown.co.za/modern-mining/industry-news/23824-are-you-looking-for-ways-to-increase-your-so-production-capacity-and-lower-emissions>>. Acesso em: 1 mai. 2024.

PERNETT-BOLAÑO, Leda et al. *Modelamiento y simulación de un reactor catalítico para la oxidación de SO₂ a SO₃, utilizando V₂O₅ como catalizador.* *Prospectiva*, v. 14, p. 39, 2016. DOI: 10.15665/rp.v14i1.647.

SHREVE, R. N. *Indústria de Processos Químicos.* 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.