



ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
Área Departamental de Engenharia Química



Fábrica de Ácido Nítrico: Operação e Simulação do Processo

ANDRÉ SEABRA PINTO

(Licenciado em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química e Biológica: Processos Químicos

Orientadores:

Doutor Teodoro José Pereira Trindade

Doutor José Valério N. Palmeira

Júri:

Presidente: Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Vogais: Doutor João Fernando Pereira Gomes

Doutor José Valério N. Palmeira

Setembro 2021



Provas públicas de mestrado realizadas em Lisboa a 13 de Setembro de 2021.
Na imagem, da esquerda para a direita: prof. José Palmeira (orientador), prof. Jaime Puna (presidente), André Pinto, prof. João Gomes (arguente).

Agradecimentos

Um trabalho de mestrado é uma longa viagem que inclui uma trajectória repleta de inúmeros desafios, tristezas, incertezas, alegrias e muitos percalços pelo caminho. Apesar do processo desafiante que qualquer estudante de mestrado está destinado, reúne contributos de várias pessoas, indispensáveis para encontrar o melhor rumo e chegar à meta final com sucesso. Na realização da presente dissertação, contei com o apoio directo ou indirecto de múltiplas pessoas e instituições às quais estou profundamente grato e dedico este marco da minha vida.

Em primeiro lugar, quero deixar um agradecimento muito grande aos meus orientadores, Professor Doutor Teodoro José Pereira Trindade e Professor Doutor José Valério N. Palmeira, por toda a paciência, empenho, disponibilidade e amabilidade com que me trataram e me orientaram. Acredito, plenamente, que sem vocês esta dissertação não teria sido concluída. Obrigado por me ajudarem a levantar quando foi preciso e por serem da minha equipa quando os momentos não eram os melhores.

À minha namorada, por ter caminhado ao meu lado, por toda a sua paciência, compreensão, apoio em cada momento de ansiedade e sorriso em cada momento de entusiasmo. Obrigado pela companhia em todo este processo.

A todos os meus colegas e professores do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL) cujo apoio, amizade e mentoria moldaram a minha vida académica. Obrigado por cada noite a estudar e por todas as pausas para cerveja e/ou café.

Um agradecimento especial à Adubos de Portugal (ADP) e ao Engenheiro João Ferreira por terem possibilitado a oportunidade de estágio que levou à realização deste projecto.

Por último, quero agradecer à minha família e amigos pelo amor incondicional que me deram. Especialmente aos meus pais que me deram e financiaram a educação que me possibilitou chegar a esta etapa final.

Resumo

Este trabalho surge de um interesse e curiosidade em aprofundar os conhecimentos em simulação numérica de processos, nomeadamente com a utilização do simulador Aspen HYSYS. O objectivo desta dissertação é contribuir para a caracterização e análise ao funcionamento da unidade industrial de produção de ácido nítrico da empresa ADP - Fertilizantes (Lavradio). Para isso, foi efectuado um acompanhamento local da laboração da fábrica durante um período aproximado de seis meses, de modo a ganhar a compreensão e o *know-how* suficiente para proceder à modelização e simulação numérica de um processo industrial, no simulador Aspen HYSYS.

Neste trabalho entende-se que a informação recolhida, em ambiente fabril, é essencial para a montagem do *flowsheet* de simulação. Por sua vez, o modelo numérico foi calibrado e validado com dados reais de funcionamento da unidade produtiva e, posteriormente, foram testadas numericamente condições alternativas para o funcionamento dos sectores da fábrica.

O modelo numérico utilizado no simulador foi montado em estado estacionário, envolvendo dez espécies químicas e com o pacote de propriedades termodinâmico: UNIQUAC-SRK.

Através deste trabalho foi possível compreender que, apesar do Aspen HYSYS ser um simulador potente e completo, existem importantes limitações na modelação de sistemas exigentes como o estudado neste trabalho.

A complexidade do ambiente de fábrica apresenta nuances e particularidades, distintas do âmbito académico. A realização do estágio em ambiente fabril foi muito importante como componente formativa de engenharia.

Palavras chave

Modelação numérica; Aspen HYSYS; Ácido nítrico; *Flowsheet* processual; Análise de processos

Abstract

This dissertation arises from an interest and curiosity in deepening the knowledge in numerical simulation of processes, namely with the use of the Aspen HYSYS simulator. The aim of this dissertation is to contribute to the characterization and analysis of the functioning of the industrial unit for the production of nitric acid of the company ADP - Fertilizantes (Lavrado). For this purpose, local monitoring of the factory's operations was carried out for an approximate period of six months, in order to gain understanding and enough know-how to carry out the modeling and numerical simulation in the Aspen HYSYS simulator.

In this dissertation, it is understood that the information collected in a factory environment is essential for the assembly of the simulation flowsheet and for obtaining accurate and reliable results in the simulator.

The numerical model in the simulator was assembled in steady state, with the UNIQUAC - SRK properties package.

Through this dissertation, it was possible to understand that, despite Aspen HYSYS being a powerful and complete simulator, it still has limitations. The complexity of the factory environment presents nuances and particularities, distinct from the academic sphere.

Keywords

simulation; Aspen HYSYS; nitric acid; flowsheet; limitations

Simbologia e Abreviaturas

Simbologia química

Al_2O_3	Óxido de Alumínio
CaTiO_3	Titanato de Cálcio
CuO	Óxido de Cobre
Fe_2O_3	Óxido de Ferro
Ga	Gálio
H	Hidrogénio (atómico)
H_2	Hidrogénio (molecular)
HNO_2	Ácido Nitroso
HNO_3	Ácido Nítrico
H_2O	Água
H_3NO	Hidroxilamina
N	Azoto (atómico)
N_2	Azoto (molecular)
N_2O_3	Trióxido de Diazoto
N_2O_4	Tetróxido de Azoto
NH_2OH	Hidroxilamina
NH_3	Amoníaco
NiO	Óxido de Níquel
NO	Óxido Nitroso
NO_2	Dióxido de Azoto
O	Oxigénio (atómico)
O_2	Oxigénio (molecular)
OH^-	Ião Hidróxido
Pd	Paládio
Pt	Platina
PtO_2	Dióxido de Platina
Rh	Ródio
Si	Silício
TiO_2	Dióxido de Titânio
V_2O_5	Pentóxido de Vanádio

Abreviaturas

ADP	Adubos de Portugal
CUF	Companhia União Fabril
ISEL	Instituto Superior de Engenharia de Lisboa
TFM	Trabalho final de mestrado

Lista de Equipamentos

5801-C	Evaporador de Amoníaco I
5801-D	Reactor de Amoníaco
5801-EA	Coluna de Absorção I
5801-EB	Coluna de Absorção II
5801-F	Barrilete
5801-G	Filtro de Amoníaco
5801-J	Compressor de Ar
5801-L	Misturador Ar-Amoníaco
5802-C	Evaporador de Amoníaco II
5802-D	Reactor Redutor de NOx
5802-E	Torre de Branqueamento
5802-F	Tanque de Água do Processo
5802-G	Filtro de Tomada de Ar
5802-LA/LB/LC	Misturador de Gás de Cauda-Amoníaco
5803-C	Evaporador Auxiliar de NH ₃
5803-G	Filtro de Amoníaco Gasoso
5803-L	Cesto do Reactor
5804-C	Pré-Aquecedor de Amoníaco
5805-C	Caldeira La Mont
5805-J/JA	Bombas de Circulação da Caldeira La Mont
5806-C	Economizador
5806-F	Acumulador de Condensados do Condensador de Ar
5807-C	Pré-Aquecedor de Água de Alimentação
5807-F	Tanque de Água de Alimentação
5807-J/JA	Bombas de Condensado de Vapor
5807-L	Silenciador de Ar
5808-C	Condensador Arrefecedor
5809-C	Aquecedor de Gás de Cauda I
5809-J/JA	Bombas de Produção de Ácido
5810-C	Aquecedor de Gás de Cauda II
5810-J/JA	Bombas de Água do Processo
5811-C	Aquecedor de Gás de Cauda III
5811-J/JA	Bombas de Condensado Ácido
5812-CA/CB	Condensador de Vapor do Ejector
5813-C	Arrefecedor de Ácido
5814-J/JA	Bombas de Circulação do Ácido
5815-C	Condensador de Ar da Turbina de Vapor
5815-F	Reservatório de Água da Caldeira
5817-FA/FB	Tanques de Armazenamento de Ácido
5821-J/JA	Bombas de Armazenamento de Ácido
TGR-5801-J	Turbina de Expansão de Gás de Cauda
TV-5801-J	Turbina de Vapor

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Simbologia e Abreviaturas	ix
Índice	xi
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xv
1 Introdução	1
1.1 Motivação	3
1.2 Objectivo	4
1.3 Estrutura da Tese	4
2 Estado da Arte	5
2.1 Introdução	5
2.2 ADP Fertilizantes	5
2.2.1 Unidade fabril de adubos do Lavradio	6
2.3 Tecnologias de produção	7
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Introdução	11
3.2 Cinética reaccional do processo	11
3.2.1 Mecanismo de combustão da amónia	12
3.2.2 Oxidação e absorção dos óxidos de azoto	15
3.2.3 Controlo de emissões atmosféricas	22
3.2.4 Modelação cinética do processo	23
3.3 Descrição do Processo	23
3.3.1 Sector de evaporação	24
3.3.2 Sector de tomada de ar	26
3.3.3 Sector de oxidação	27
3.3.4 Sector de absorção	28
3.3.5 Tratamento catalítico do NOx	30
3.4 Simulador Aspen HYSYS	31
3.4.1 Base de dados	32

3.4.2	Pacote de propriedades	32
4	Resultados	35
4.1	Introdução	35
4.2	Seleção do modelo termodinâmico	35
4.2.1	Calor específico	35
4.2.2	Equilíbrio líquido-vapor	37
4.3	Simulação do Processo	41
4.3.1	Sector de evaporação	41
4.3.2	Sector de tomada de ar	45
4.3.3	Sector de oxidação	46
4.3.4	Sector de absorção	47
5	Conclusões	51
5.1	Principais conclusões	51
5.2	Trabalho futuro	52
	Referências	55

Lista de Figuras

2.1	Quota de mercado de fertilizantes da Fertibéria na Península Ibérica em 2019.	5
2.2	Diagrama simplificado do processo industrial de produção de ácido nítrico.	8
3.1	Diagrama simplificado das etapas reactivas do processo de Ostwald.	11
3.2	Fotografia de pormenor de uma malha de catalisador de platina-ródio (Degussa, FRG) obtida com um microscópio electrónico de varrimento (ampliação 100:1).	14
3.3	Conversão da amónia em monóxido de azoto numa malha catalítica de platina em função da temperatura.	14
3.4	Diagrama ilustrando a separação reactiva em membranas catalíticas condutoras: separação do O_2 do ar de alimentação (<i>feed side</i>) e oxidação do NH_3 a NO (<i>permeate side</i>).	16
3.5	Modelo não estequiométrico para a absorção dos óxidos de azoto em água.	18
3.6	Relações assumidos por: (a) K_1 e (b) K_2 para o cálculo da constante de equilíbrio K_p de acordo com a Equação 3.24.	19
3.7	Relação de equilíbrio generalizada para o sistema $HNO_3/NO/N_2O_4$, referente ao K_1 (Equação 3.27) como função da fracção mássica de ácido nítrico na fase líquida.	20
3.8	Diagrama de blocos simplificado do processo de produção de ácido nítrico.	24
3.9	Diagrama do sector de evaporação do amoníaco no processo de produção de ácido nítrico.	25
3.10	Esquema de um evaporador de amoníaco típico: a) tubos de evaporação, b) sparger, c) separador de gotas.	25
3.11	Diagrama da unidade admissão de ar atmosférico ao processo de produção de ácido nítrico.	26
3.12	Fotografias da vista exterior e interior do Filtro de Tomada de Ar (5802-G) para remoção de partículas: (a) vista exterior, (b) vista interior	26
3.13	Diagrama da unidade de oxidação da amónia no processo de produção de ácido nítrico.	27
3.14	Vista interior do Reactor de Amoníaco (5801-D): (a) com a rede catalítica de Pt/Rh, (b) sem a rede catalítica.	28
3.15	Esquema do sector de absorção da unidade de produção de ácido nítrico.	29
3.16	Esquema da unidade de tratamento catalítico dos gases de cauda para controlo das emissões atmosféricas de óxidos de azoto no processo de produção de ácido nítrico.	30
4.1	Incertezas relativas médias nas previsões do calor específico do vapor de amónia a 1 bar, entre 50 e 910 °C.	36

4.2	Incertezas relativas médias nas previsões do calor específico da amónia líquida, entre -45 e 50 °C.	37
4.3	Incertezas relativas médias nas previsões das: (a) fracções molares e (b) temperaturas, com utilização de modelos termodinâmicos.	38
4.4	Incertezas relativas médias nas previsões dos: (a) modelo UNIQUAC, (b) modelo de Wilson e (c) modelo NRTL.	38
4.5	Comparação de valores de referência (experimentais) com resultados simulados de razão líquido/vapor da fracção de NH_3 x/y , e das temperaturas T (ebulição e condensação), para três modelos termodinâmicos (UNIQUAC, Wilson e NRTL).	39
4.6	Comparação de valores de referência (experimentais) com resultados simulados de razão líquido/vapor da fracção de NH_3 x/y , e das temperaturas T (ebulição e condensação), para dois modelos termodinâmicos (UNIQUAC e NRTL).	40
4.7	<i>Flowsheet</i> do simulador Aspen HYSYS correspondente ao sector de evaporação do amoníaco na unidade de produção de ácido nítrico.	42
4.8	Distribuição do consumo energético de aquecimento pelos três evaporadores do processo na situação de referência simulada.	42
4.9	Efeito da razão de separação do caudal de alimentação de amoníaco entre os evaporadores 5802-C e 5801-C no consumo energético dos evaporadores, na remoção de água e nas perdas de amónia.	43
4.10	Efeito da fracção de vaporização nos evaporadores: (a) 5802-C, (b) 5801-C, e (c) 5803-C, no consumo de energia de aquecimento, na remoção de água e nas perdas de amónia.	44
4.11	<i>Flowsheet</i> do simulador Aspen HYSYS correspondente ao sector de tomada de ar atmosférico no processo de produção de ácido nítrico.	45
4.12	<i>Flowsheet</i> do modelo montado no simulador Aspen HYSYS correspondente ao sector de oxidação do amoníaco no processo de produção de ácido nítrico.	46
4.13	<i>Flowsheet</i> do modelo montado no simulador Aspen HYSYS correspondente ao sector de absorção no processo de produção de ácido nítrico.	48

Lista de Tabelas

1.1	Lista de alguns dos simuladores de processos mais utilizados.	2
2.1	Consumos típicos em instalações modernas de produção de ácido nítrico. . .	10
3.1	Conversões típicas da oxidação de amónia em função da pressão e temperatura do reactor.	13
3.2	Entalpias ΔH e constantes de equilíbrio K de reacções de tratamento do gás de cauda. Valores termodinâmicos a 1173 K e 1 bar.	22
3.3	Propriedades físicas das espécies usadas na simulação. Valores extraídos da base de dados do simulador.	33
4.1	Valores de referência do equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária amónia-água, usados na avaliação dos modelos termodinâmicos de previsão de propriedades.	37
4.2	Características e condições de funcionamento simuladas para a linha de quatro permutadores de calor na saída do reactor de oxidação da amónia. . . .	47

Capítulo 1

Introdução

A utilização de *software* de simulação de processos químicos é importante na optimização dos processos químicos industriais [1]. Em geral, os engenheiros de processos químicos lidam com dois tipos de tarefas: a síntese (*design*) de um novo processo e a análise do funcionamento de um processo existente, através da simulação. Essas tarefas podem ser simples ou muito complexas. Para resolver alguns problemas mais simples, pode ser usado o cálculo manual. A vantagem do cálculo manual é a obtenção de um conhecimento mais profundo do problema. No entanto, na resolução de um problema complexo, pode ser necessária a resolução simultânea de milhares de equações. Portanto, o cálculo manual, em tempo real de tais problemas, é praticamente impossível e os simuladores de processo são uma ferramenta insubstituível. Ambas as tarefas, a de *design* e a de análise por simulação, requerem abordagens específicas. A síntese de um processo químico começa com o requisito para um produto e passa por diferentes etapas de projecto. Uma tarefa de análise do processo começa com um requisito de modificação ou optimização do processo e continua com uma avaliação do estado da arte existente [2].

A síntese de um processo começa com a ideia de produzir um novo produto ou de melhorar um produto existente. A exigência de um novo produto pode resultar da solicitação do mercado. Se a avaliação inicial indicar que a ideia possui rentabilidade, pode desenvolver-se num projecto. É então iniciada a revisão dos seus aspectos químicos, tecnológicos, energéticos, de segurança, ambientais e económicos. A avaliação da química do processo e das possíveis matérias-primas para a produção do produto requerido é uma das primeiras investigações. As reacções químicas e catalisadores são seleccionados no contexto das condições locais, disponibilidade de matérias-primas e efeitos ambientais, económicos, de segurança e de higiene industrial. Um conceito químico é frequentemente analisado simultaneamente com o conceito tecnológico e uma avaliação económica preliminar. O tipo de reactores, a fase das reacções, os tipos de unidades de separação e outras condições tecnológicas são investigadas em relação às especificações económicas, ambientais e locais. A próxima etapa é a recolha de dados necessários para o processo; na maioria das vezes, os dados necessários são dados de propriedades das espécies, dados cinéticos das reacções químicas, bem como dados de equilíbrio de fase [2]. Grande parte das tarefas descritas anteriormente podem ser executadas com o auxílio de simuladores numéricos de processos.

A qualidade das simulações ao funcionamento dos processos depende fortemente da precisão dos dados e dos parâmetros dos modelos termodinâmicos utilizados. A qualidade e a disponibilidade dos dados são duas das questões mais desafiantes para a generalidade das simulações. Os simuladores usados na construção de processos químicos vulgarmente pos-

suem bases de dados de propriedades físicas e químicas de substâncias e também dados de equilíbrio de fase, particularmente para espécies químicas convencionais. No entanto, em muitos casos, valores experimentais independentes são muito úteis na validação dos dados constantes na base de dados utilizada e dos resultados produzidos pelo simulador. Muitas vezes, para algumas substâncias químicas não convencionais, nas bases de dados faltam informações de propriedades, o que torna o resultado das simulações mais incerto. Além disso, os coeficientes de interacção física e química entre as espécies não estão disponíveis para todos os pares de componentes das misturas, o que constitui uma fonte de erro no resultado das simulações. Podem utilizar-se modelos de previsão de coeficientes, todavia os valores por eles estimados não poderão ser utilizados em gamas alargadas de pressão e temperatura [2]. Outro tipo de dados necessários às simulações de processos são os parâmetros cinéticos das reacções químicas e/ou dados de equilíbrio químico. As bases de dados de reacções disponíveis são relativamente restritas, envolvendo um número limitado de reacções.

A Tabela 1.1 mostra uma lista dos programas de simulação de processos mais utilizados. Cada um possui vantagens e limitações. O AspenPlus permite a simulação estável de uma ampla gama de processos, incluindo produção de produtos químicos, hidrocarbonetos, produtos farmacêuticos, sólidos, polímeros, análises e misturas de petróleo e outras aplicações. AspenHYSYS é uma ferramenta de simulação muito poderosa para aplicações de hidrocarbonetos, produtos químicos e petróleo. Aspen Plus e Aspen HYSYS são partes do pacote de programa AspenONE lançado pela Aspentech, Inc.

Tabela 1.1 Lista de alguns dos simuladores de processos mais utilizados [2].

Nome	Tipo	
Aspen Plus	Estado estacionário	www.aspentech.com
Aspen Dynamics	Dinâmico	www.aspentech.com
Aspen HYSYS	Estado estacionário e dinâmico	www.aspentech.com
PRO/II	Estado estacionário e dinâmico	www.simsi.com
UniSim Design	Estado estacionário e dinâmico	www.honeywell.com
CHEMCAD	Estado estacionário	www.chemstations.com
DESIGN II	Estado estacionário	www.winsim.com
gPROM	Estado estacionário	www.psenterprise.com

Os simuladores de processos não são usados apenas no desenho de novos processos (síntese de processos). São considerados uma ferramenta muito útil na melhoria e optimização de processos existentes. O aumento da eficiência de operação das instalações, a minimização de perdas de matéria e energia, e a eliminação de falhas operacionais são algumas das razões frequentes para a utilização de simuladores de processos.

A produção de ácido nítrico é um dos processos em grande escala na indústria química. O processo envolve, por exemplo, a oxidação catalítica da amónia pelo ar (oxigénio), produzindo óxido de azoto (NO), então oxidado em dióxido de azoto (NO₂) e absorvido em água.

O rendimento do produto desejado depende essencialmente da selectividade do catalisador e, claro, das condições de operação. A amónia geralmente compreende cerca de 90% do custo de produção de ácido nítrico. Portanto, a eficiência de oxidação da amónia é um factor chave para a produção de ácido nítrico. No primeiro processo industrial de produção de ácido nítrico por oxidação de amónia desenvolvido por Ostwald, no início do século XIX, gases de platina pura eram usados como catalisador. Posteriormente, a platina pura foi substituída por ligas de platina-ródio, nas quais o conteúdo de ródio varia entre 5% a 10% [3]. O desenvolvimento e a melhoria no funcionamento deste processo pode ser alcançado através da modelação e simulação numérica do processo.

A fábrica de ácido nítrico da ADP no Lavradio tem o seu fabrico orientado para consumo na unidade de produção de solução aquosa de nitrato de amónio. Está em funcionamento desde 1983 e produz ácido nítrico a 60% pelo processo de oxidação catalítica do amoníaco. A capacidade nominal da unidade é de 600 ton/dia [4]. A matéria-prima utilizada é o amoníaco. Consome também ar atmosférico e água desmineralizada. O processo consiste em sete fases: mistura das matérias-primas, oxidação catalítica do amoníaco - conversão de amoníaco em óxidos de azoto, recuperação do calor gerado na oxidação, arrefecimento dos gases, absorção - formação de ácido nítrico em fase líquida, desgaseificação e armazenagem. A instalação possui ainda uma unidade de tratamento do gás resultante do processo, de modo a abater as emissões do NOx. O gás, após o tratamento, segue para a chaminé [4].

Na unidade do Lavradio, a capacidade de produção anual é de 400 000 ton, sendo 120 000 ton de ácido nítrico, 125 000 ton de soluções azotadas e 155 000 ton de nitratos. No ano de 2019, a ADP teve um volume de negócios de 167 milhões de euros, correspondente à comercialização do ácido nítrico e licor de nitrato [5].

1.1 Motivação

Este trabalho surge de um interesse e curiosidade em aprofundar os conhecimentos em simulação numérica de processos, nomeadamente com a utilização do simulador Aspen HYSYS. A oportunidade da sua utilização para reproduzir um “ambiente fabril real” constitui uma mais valia ao conhecimento e, em simultâneo, coloca desafios estimulantes. Por um lado, surge a vontade de “estudar” em detalhe o funcionamento de uma unidade fabril, compreendendo na prática o modo de operação com os vários equipamentos e a sua influência no processo. Num outro nível, surge a necessidade de simplificar o funcionamento real das unidades de modo a que possam ser descritas por um modelo numérico no simulador. Por último existe o desafio de montar no simulador as unidades interligadas e transpor para um ambiente numérico o funcionamento real de toda a instalação de produção de ácido nítrico, desde a entrada da amónia (matéria-prima) até à saída da solução de ácido nítrico (produto final).

1.2 Objectivo

O objectivo desta dissertação é de contribuir para a caracterização e análise ao funcionamento da unidade industrial de produção de ácido nítrico da empresa ADP - Fertilizantes (Lavrado). Para se alcançar esse objectivo foi essencial o acompanhamento local da laboração da fábrica durante um período aproximado de seis meses. O processo produtivo no seu todo e os vários sectores da unidade requerem observação detalhada. A informação recolhida é essencial para montar no simulador de processos Aspen HYSYS um modelo numérico aproximado, com o qual se poderá simular o funcionamento da instalação de produção de ácido nítrico. No modelo numérico do simulador estão incluídos os sectores de: i) evaporação, ii) tomada de ar atmosférico, iii) oxidação da amónia e iv) absorção. A análise de sensibilidade a algumas variáveis relevantes do processo permite caracterizar o funcionamento da instalação, os fluxos de matéria e energia, temperatura assim como a extensão do processo reactivo.

1.3 Estrutura da Tese

Este trabalho está dividido em 5 capítulos: Introdução, Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Conclusões. Na Introdução (Capítulo 1) é apresentada uma breve introdução ao tema da simulação de processos bem como um enquadramento, motivação e o objectivo do trabalho. No Estado da Arte (Capítulo 2) é apresentado um contexto sobre a empresa ADP Fertilizantes e as suas unidades de produção. É também feita uma caracterização das principais tecnologias de produção de ácido nítrico. Nos Materiais e Métodos (Capítulo 3) é detalhada a cinética do processo, feita uma descrição da unidade fabril de ácido nítrico da ADP e são definidos os parâmetros de operação no simulador Aspen HYSYS. Nos Resultados (Capítulo 4) são apresentados os valores experimentais obtidos, a selecção do modelo termodinâmico, os *inputs* experimentais que fizeram parte da montagem do modelo numérico do processo e a análise de sensibilidade a alguns parâmetros relevantes. Nas Conclusões (Capítulo 5) são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado e são sugeridas metas para trabalho futuro.

Estado da Arte

2.1 Introdução

Neste capítulo é apresentado um contexto sobre a empresa ADP Fertilizantes e as suas unidades de produção. É também feita uma caracterização das principais tecnologias de produção de ácido nítrico.

2.2 ADP Fertilizantes

A ADP – Fertilizantes, S.A. (ADP) é a empresa sucessora da CUF – Adubos de Portugal, S.A. que desde 2009 passou a pertencer ao grupo de empresas da Fertiberia¹. A Fertiberia é líder na União Europeia no sector de fertilizantes químicos com uma capacidade de produção instalada de 5.5 milhões de toneladas por ano [5]. Pela sua dimensão dominante, é uma referência incontornável no sector agrícola ibérico. Em Espanha, a Fertiberia produz anualmente 4.1 milhões de toneladas, o que corresponde a 75% do total de fertilizante produzido. Em Portugal, a produção anual é de 1.4 milhões de toneladas, correspondendo a 100% do fertilizante produzido [5]. A Fertiberia, através da ADP assume uma posição de liderança não só na produção como na comercialização de fertilizantes no mercado português, garantindo o fornecimento de produtos ao sector agrícola e industrial (Figura 2.1). O mercado de actuação da ADP assenta fundamentalmente no sector que produz e fornece nutrientes para as plantas. Neste seu mercado natural, a ADP assume o compromisso de: i) estar presente em todos os segmentos; ii) ter a melhor relação custo-qualidade; e iii) utilizar técnicas de referência na produção e comercialização.

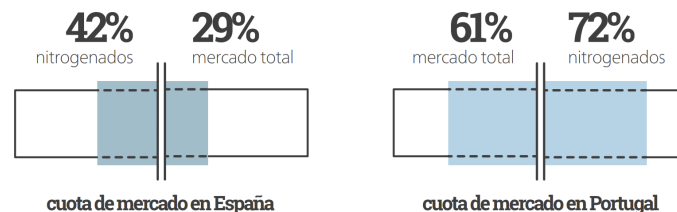


Figura 2.1 Quota de mercado de fertilizantes da Fertiberia na Península Ibérica em 2019 [5].

Em Portugal a ADP é o único produtor integrado de adubos em Portugal. Possui três centros de produção distribuídos por Alverca (adubos azotados e líquidos, nitrato de cálcio

¹<https://www.grupofertiberia.com/>

e ácido nítrico), Lavradio (ácido nítrico e nitrato de amónio) e Setúbal (adubos compostos e adubos líquidos) [4]. Possui ainda um centro logístico em Barcelos. A produção da ADP reparte-se pelas seguintes linhas de produtos:

- Adubos clássicos azotados e compostos (Gama ADP Classic).
- Adubos específicos (Gama Fertiberia Tech).
- Adubos líquidos e foliares.

Como vectores fundamentais no desenvolvimento da actividade do grupo Fertibéria onde a ADP está inserida, podem destacar-se a expansão internacional e a diversificação. O grupo assegura a comercialização dos seus produtos em Portugal e Espanha, exportando ainda parte da sua produção para mercados como a Europa Ocidental e de Leste, Brasil, África, Médio e Extremo Oriente e Austrália [4].

2.2.1 Unidade fabril de adubos do Lavradio

A Unidade Fabril de Adubos do Lavradio (UFAL) iniciou a sua laboração em 1963 e, ao longo do tempo, tem vindo a ser alvo de alterações, ampliações e instalação de novas fábricas. Insere-se, na sua totalidade, no interior de uma zona industrial, o Parque do Barreiro, em terrenos pertencentes à Baía do Tejo - Parques Empresariais, S.A., ocupando um espaço de aproximadamente 24 ha. A actividade da UFAL consiste na produção de adubos químicos ou minerais e de compostos azotados [4].

Fábrica de ácido nítrico

A fábrica de ácido nítrico da ADP no Lavradio tem o seu fabrico orientado para consumo na unidade de produção de solução aquosa de nitrato de amónio. Está em funcionamento desde 1983 e produz ácido nítrico a 60% pelo processo de oxidação catalítica do amoníaco. A capacidade nominal da unidade é de 600 ton/dia [4]. A matéria-prima utilizada é o amoníaco. Consome também ar atmosférico e água desmineralizada. O processo consiste em sete fases: mistura das matérias-primas, oxidação catalítica do amoníaco - conversão de amoníaco em óxidos de azoto, recuperação do calor gerado na oxidação, arrefecimento dos gases, absorção - formação de ácido nítrico em fase líquida, degaseificação e armazenagem. A instalação possui ainda uma unidade de tratamento do gás resultante do processo, de modo a abater as emissões do NOx. O gás, após o tratamento, segue para a chaminé [4].

O processo instalado na unidade de ácido nítrico é o processo UHDE, funcionando a uma pressão absoluta de 6 bar nos sectores de combustão do amoníaco e de absorção. Desta instalação também faz parte uma unidade de tratamento catalítico do gás de cauda que utiliza o processo de redução selectiva de NOx para reduzir o teor em óxidos de azoto no gás de exaustão.

Fábrica de solução de nitrato de amónio

Esta fábrica produz solução de nitrato de amónio com uma concentração de 88-93% destinada principalmente à fábrica de adubos da Unidade de Alverca e à fábrica de adubos da

Unidade de Setúbal. Esta instalação arrancou em 1983 e tem uma capacidade nominal de 520 ton/dia. A matéria-prima utilizada é o ácido nítrico e o amoníaco, sendo que o processo se baseia na reacção de neutralização entre estes dois componentes. A primeira fase consiste na neutralização das matérias-primas num reactor, no qual a solução de nitrato de amónio é mantida nas condições de equilíbrio, de concentração, de pressão e temperatura por controlo automático. A segunda fase consiste na concentração: a solução de nitrato de amónio resultante do passo anterior é enviada para um equipamento onde é levada à concentração de 90% [4].

Fábrica de solução de amónia

A amónia, com uma concentração mínima de 24,5% em amoníaco, é obtida por absorção de amoníaco em água desmineralizada. O amoníaco é proveniente de purgas originadas no enchimento de cisternas ferroviárias e de garrafas e contentores, e de purgas de inertes na esfera. Quando a quantidade de amoníaco proveniente destas purgas não é suficiente para a produção de amónia, pode também ser utilizado amoníaco líquido armazenado na esfera. De modo a evitar fugas, os respiros dos tanques da instalação (recolha de purgas e tanques de armazenagem) estão ligados, por uma linha de gás, a um tanque onde se faz a absorção com água desmineralizada [4].

Fábrica de solução azotada 32N

O processo de produção de soluções azotadas ureia nitrato de amónio, 32N, consiste na mistura, sem reacção química associada, de três matérias-primas: solução de nitrato de amónio a 90% (SNA 90% - 500 kg/ton, ureia sólida a granel (5350 kg/ton) e condensados do processo de fabrico de solução de nitrato de amónio (150 kg/ton). A unidade foi desenhada para uma produção horária de solução de 32N de 35.4 ton, o que perfaz uma produção diária aproximada de 354 toneladas [4].

2.3 Tecnologias de produção

O fabrico de ácido nítrico para o uso em fertilizantes, plásticos, corantes, têxteis e outros produtos industriais evoluiu, ao longo dos anos, para três processos padrão da indústria. A principal diferença entre estes processos reside nas gamas de pressão e de temperatura a que operam. Todos eles produzem ácido com uma concentração mássica de 60–68% e cada um usa essencialmente o mesmo *flowsheet* de base na produção de ácido nítrico. A escolha do processo de produção a média pressão ou elevada pressão, e mono ou dupla pressão, geralmente resume-se a aspectos económicos e a opções tecnológicas [6].

Embora as tecnologias de produção de ácido nítrico tenham tornado ao longo do tempo a produção mais eficiente e o controlo ambiental mais eficaz, o processo produtivo permanece essencialmente o mesmo (Figura 2.2):

1. Combustão de amónia na presença de ar atmosférico quente e um catalisador de platina/ródio para formar óxido de azoto (NO).

2. Oxidação do NO com formação de dióxido de azoto (NO_2). O NO é arrefecido e comprimido enquanto viaja para a torre de absorção. O processo de arrefecimento cria NO_2 e gera calor, que é reciclado para utilização noutras operações da fábrica.
3. Absorção de NO_2 em água na fase líquida, produzindo ácido nítrico (HNO_3). A reacção também forma pequenas quantidades de NO, que se combinam com o oxigénio para formar um adicional de NO_2 e continuar a reacção.

As fábricas de ácido nítrico modernas são projectadas para operar de acordo com um de três processos químicos. A selecção do processo deverá considerar os custos de investimento inicial, restrições de espaço, custo da matéria-prima e outros factores. Uma das principais diferenças entre os processos de produção de ácido nítrico é caracterizada pelo facto da reacção de oxidação ser mais extensa sob pressão média, enquanto a absorção e a produção final da solução de ácido nítrico funcionam melhor sob alta pressão. Como resultado, três processos distintos foram desenvolvidos para produzir ácido nítrico a partir da amónia [6].

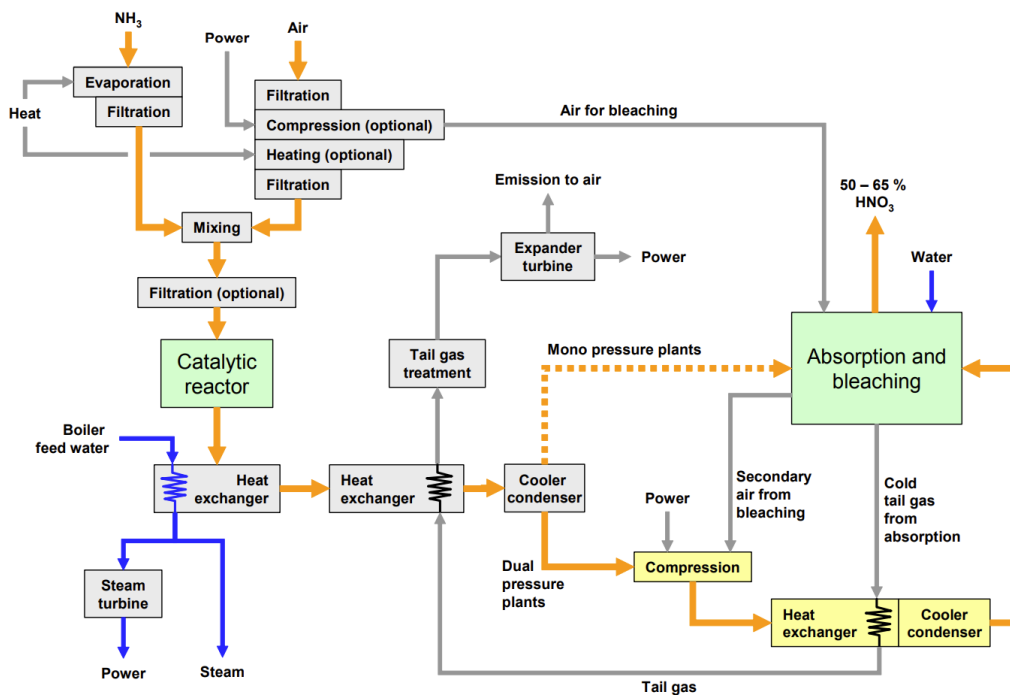


Figura 2.2 Diagrama simplificado do processo industrial de produção de ácido nítrico [7].

Processo a mono-média pressão

Este processo caracteriza-se por operar a uma pressão única até 6 bar. Geralmente usa um compressor radial não arrefecido para comprimir o ar atmosférico a uma pressão absoluta de 4 a 5 bar ou um compressor de fluxo axial (5 a 6 bar). Uma fábrica de ácido nítrico com este processo pode produzir até 700 toneladas de HNO_3 por dia (concentração máxima de 65%) usando uma única unidade de combustão de amónia e uma única coluna de absorção [6]. A produção de ácido pode ser aumentada até às 1000 toneladas por dia com a adição de uma segunda coluna de absorção. Uma vez que a oxidação do NO a NO_2 é favorecida

pelas baixas temperaturas, neste sector do processo, as fábricas de ácido nítrico que usam mono-média pressão são mais eficientes do que as suas congéneres de mono-alta pressão.

Processo a mono-alta pressão

Os processos designados por alta pressão funcionam a pressões de aproximadamente 10 bar (Tabela 2.1). O funcionamento a pressões mais elevadas aumenta a solubilidade do NO_2 e do N_2O_4 , na fase aquosa favorecendo a produção de HNO_3 . Os fabricantes que buscam um tempo de retorno de investimento curto costumam tirar vantagem desta tecnologia de fábrica de ácido nítrico, pois uma única coluna de absorção é suficiente para produzir até 1000 toneladas de ácido nítrico por dia. O funcionamento a pressões mais altas também corresponde a unidades mais compactas como a unidade de combustão, as tubagens e outros equipamentos de modo a que a fábrica seja mais compacta, ocupando uma área menor, reduzindo o investimento inicial e possivelmente o *payback time* [6].

Processo a dupla pressão

O processo de pressão dupla usa dois níveis de pressões para a produção de ácido nítrico. Usa pressão média na unidade de oxidação da amónia e, posteriormente, alta pressão na absorção. Esta opção é uma tentativa de capitalizar o melhor dos dois processos mono. O processo de dupla pressão pode produzir até 1500 toneladas por dia de ácido nítrico com uma concentração mássica de 70% ou mais, usando uma unidade de oxidação da amónia. Unidades adicionais podem ser adicionadas para aumentar a capacidade de produção. A menor pressão de oxidação da amónia inactiva menos o catalisador, o que constitui uma vantagem económica significativa, considerando o custo da platina usada no catalisador. O efeito da pressão não se estende apenas à vida útil do catalisador, mas também mantém a concentração de ácido nítrico a uma concentração mais baixa na saída do condensador [6].

Melhor processo

Qual será o melhor processo de produção de ácido nítrico? Os três processos têm viabilidade para a construção de uma fábrica de ácido nítrico, dependendo dos objectivos estratégicos. O investimento inicial em fábricas de mono-processamento de média e alta pressão é, geralmente, menor do que o necessário para instalações de dupla pressão. Os custos variáveis, no entanto, podem ser mais altos na mono-pressão, exigindo quantidades ligeiramente maiores de amónia e degradando mais o catalisador. Como resultado, a tecnologia de ácido nítrico de mono pressão é mais prevalecente em fábricas de menores capacidades, até 900 toneladas por dia ou menos. Especialistas consideram o processo de pressão dupla a melhor tecnologia disponível, sendo a maioria das novas fábricas de ácido nítrico de alta capacidade são projectadas para pressão dupla. Como as duas tecnologias de pressão são incorporadas, é necessário um investimento inicial mais elevado, mas a maior capacidade de instalação e os custos operatórios mais baixos contribuem para a recuperação mais rápida do investimento.

Tabela 2.1 Consumos típicos em instalações modernas de produção de ácido nítrico [6]. Os valores da tabela são referentes à tonelada de ácido nítrico (100%), com conteúdo em NOx no gás de cauda inferior a 50 ppm.

Tipo de Instalação	Pressão do processo		
	Média	Alta	Dupla
Pressão de operação (bar abs.)	5.8	10	4.6 / 12
Amónia (kg)	284	286	282
Electricidade (kWh)	9.0	13.0	8.5
Platina, perdas primárias (g)	0.15	0.26	0.13
Perdas de platina após recuperação (g)	0.04	0.08	0.03
Água de arrefecimento (ton)	100	130	105
Água de processo (ton)	0.3	0.3	0.3
Vapor a baixa pressão, 8 bar sat. (ton)	0.05	0.2	0.05
Vapor a alta pressão, 40 bar 450 °C (ton)	0.76	0.55	0.65

A Tabela 2.1 apresenta a comparação dos valores de consumo típicos para fábricas de ácido nítrico funcionando a média, alta e dupla pressão [6].

Qualquer que seja a tecnologia usada por uma fábrica de ácido nítrico, cada reacção no processo de produção produz energia, que pode ser recuperada e usada em toda a fábrica. Por exemplo, o ar usado para oxidar a amónia deve ser filtrado, comprimido e aquecido. É possível obter quase toda a energia necessária para esses processos extraindo calor dos gases de cauda.

Algumas das empresas que são líderes nestas tecnologias de produção de ácido nítrico são:

- Weatherly, uma empresa da Chematur Engineering Group na Suécia;
- ESPINDESA, uma empresa da Técnicas Reunidas em Espanha;
- Borealis da Áustria;
- Uhde (agora ThyssenKrupp Industrial Solutions) da Alemanha;
- MECS Technology dos EUA;
- KBR dos EUA;
- Technip de França.

Materiais e Métodos

3.1 Introdução

Neste capítulo é detalhada a cinética do processo, feita uma descrição da unidade fabril de ácido nítrico da ADP e são definidos os parâmetros de operação no simulador AspenHYSYS.

3.2 Cinética reaccional do processo

A produção industrial de ácido nítrico, pelo processo de Ostwald, envolve três etapas químicas: *i*) a combustão catalítica da amónia (NH_3), *ii*) a oxidação do monóxido de azoto (NO_2), e *iii*) a absorção dos óxidos de azoto para obtenção de ácido nítrico (HNO_3). Na Figura 3.1 é apresentado um diagrama simplificado do processo.

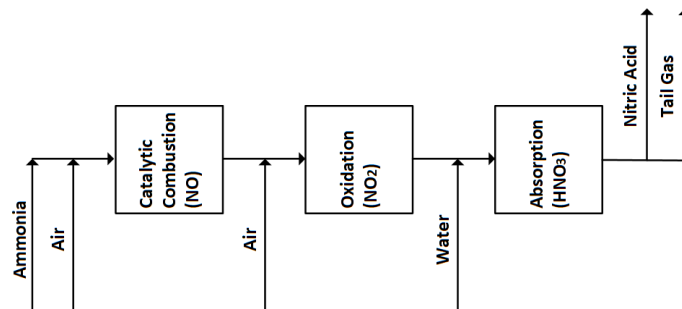
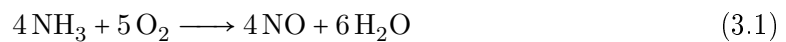
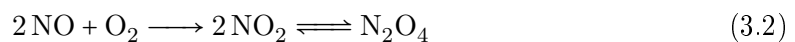


Figura 3.1 Diagrama simplificado das etapas reactivas do processo de Ostwald.

Na primeira etapa realiza-se a oxidação catalítica heterogénea da amónia (NH_3) pelo oxigénio atmosférico (O_2), produzindo monóxido de azoto (NO), de acordo com a Equação 3.1.



Num segundo passo reaccional, o monóxido de azoto (NO) é novamente oxidado pelo oxigénio (O_2) a dióxido de azoto (NO_2), ou a tetróxido de azoto (N_2O_4)¹. Esta última é uma reacção (Equação 3.2) homogénea de terceira ordem que decorre em fase gasosa.



¹O dióxido de azoto existe em equilíbrio com o seu dímero, o tetróxido de azoto ($2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$). Baixas temperaturas e altas pressões e concentrações de NO_2 favorecem a formação do dímero. A 100°C , este equilíbrio corresponde a 90% de NO_2 e 10% de N_2O_4 enquanto que a 21°C existe somente 0.1% de NO_2 [8].

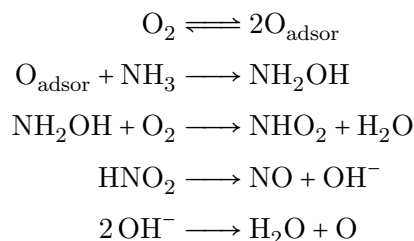
Na última etapa reaccional ocorre a absorção dos óxidos de azoto ($\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$) em meio aquoso (reacção gás/líquido) de onde resulta ácido nítrico HNO_3 .



A forma como estas três etapas são realizadas caracterizam os diversos processos de fabrico do ácido nítrico [9]. Os processos em que as fases de oxidação e absorção decorrem à mesma pressão (*single-pressure*) são em geral desenhados para altas (700 – 1100 kPa) ou médias (230 – 600 kPa) pressões. Os processos que utilizam pressões diferentes (*dual-pressure*) realizam a oxidação (400 – 600 kPa) a pressões inferiores à absorção (900 – 1400 kPa). Alguns processos mais antigos ainda realizam a combustão à pressão atmosférica.

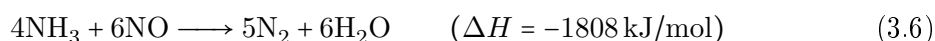
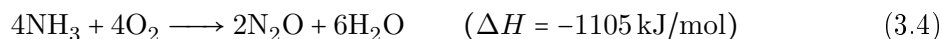
3.2.1 Mecanismo de combustão da amónia

A combustão da amónia produzindo monóxido de azoto (Equação 3.1) é uma reacção superficial heterogénea, exotérmica com libertação de 904 kJ/mol, e uma conversão típica de 93 a 98% da amónia utilizando um catalisador de platina adequado [9]. De acordo com o mecanismo vulgarmente aceite para a catálise heterogénea em platina, a amónia reage com o oxigénio atómico adsorvido à superfície do catalisador produzindo uma espécie intermediária, a hidroxilamina (H_3NO). No passo seguinte, a hidroxilamina reage com o oxigénio molecular formando ácido nitroso (HNO_2), o qual se dissocia em monóxido de azoto (NO) e iões hidróxido (OH^-).

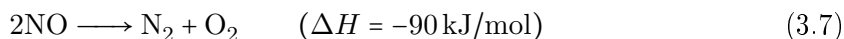


Tal como na generalidade dos mecanismos de combustão, este é também um mecanismo muito rápido, com tempos de reacção de 10^{-11} s, o que dificulta a detecção de espécies intermediárias, sobretudo as de vida curta [10].

A amónia que não é oxidada através da Equação 3.1 pelo mecanismo descrito, pode ser consumida em reacções secundárias indesejadas com produção de óxido nitroso (Equação 3.4) e azoto molecular (Equações 3.5 e 3.6).



A decomposição do NO (Equação 3.7) é igualmente uma reacção indesejável que contribui para a redução do rendimento do processo.



O objectivo a alcançar nesta etapa é favorecer a produção de NO, reduzindo a concentração de produtos indesejáveis como o N_2O . Para o alcançar deverão utilizar-se valores adequados de pressão, temperatura e razão NH_3/ar . A conversão global de produção de NO depende da pressão e temperatura (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 Conversões típicas da oxidação de amónia em função da pressão e temperatura do reactor [11].

Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Eficiência NO (%)
< 1.7	810 – 850	97
1.7 – 6.5	850 – 900	96
> 6.5	900 – 940	95

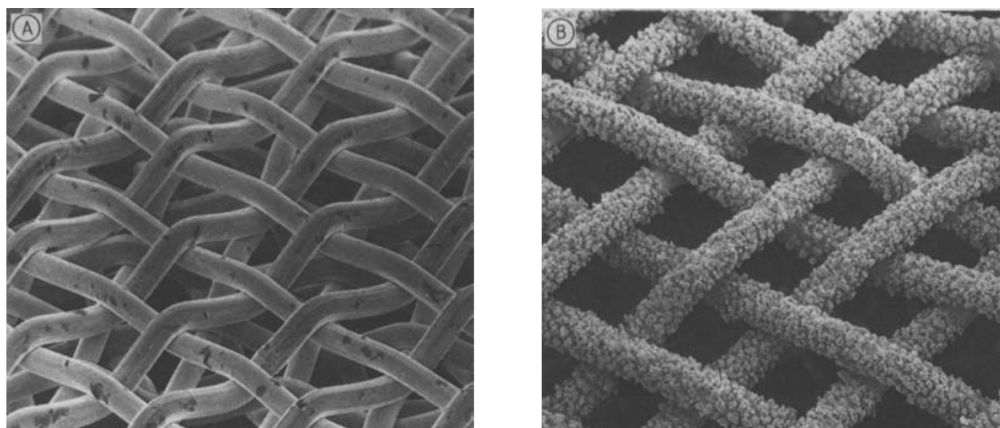
A baixas temperaturas (200 a 400 °C), a velocidade de oxidação da amónia está limitada pela cinética, sendo formados preferencialmente produtos secundários como o N_2O . A temperaturas mais elevadas (400 a 600 °C), as reacções são controladas pela transferência de massa, a qual é dominante acima dos 600 °C. Neste regime, a etapa dominante é a velocidade de difusão da amónia através do filme gasoso até à superfície do catalisador, sendo favorecida a produção de NO [9]. As limitações à transferência de massa provocam uma baixa pressão parcial da amónia à superfície do catalisador. Este facto dificulta a reacção secundária entre o NH_3 e o NO (Equação 3.6). Temperaturas acima de 750 °C são as mais favoráveis na obtenção de maiores selectividades e eficiências de NO.

A inactivação (envenenamento) do catalisador diminui o número de centros activos disponíveis aumentando assim pressão parcial do NH_3 na superfície do catalisador. Daqui resulta um aumento na produção de produtos secundários indesejáveis. Na prática, uma forma de contrariar este problema consiste em aumentar a temperatura da reacção, ou seja, a reacção é deslocada para uma região mais limitada pela difusão no filme gasoso.

São usados catalisadores de metais nobres em forma de malhas finas. Quando são novos, estes catalisadores possuem superfícies lisas que apresentam baixas limitações à transferência de massa na fase gasosa e portanto menores rendimentos na produção de NO. Após um curto período de utilização, a área superficial do catalisador aumenta significativamente devido a alterações estruturais na malha (Figura 3.2). O aumento da área superficial do catalisador aumenta as limitações à transferência de massa na fase gasosa e com isso também aumenta a conversão da amónia para a produção de monóxido de azoto.

De acordo com a estequiometria da Equação 3.1, a mistura amónia-ar deve conter 14.38% de amónia, no entanto são utilizados valores mais baixos correspondentes a um excesso de ar. Tipicamente, a alimentação possui 9.5% a 10.5% de amónia [11]. As principais razões são a diminuição da conversão da reacção para razões mais elevadas a formação de misturas explosivas de $NH_3/O_2/N_2$. O limite de explosividade das misturas amónia-ar diminui com a pressão sendo o seu valor (inferior) de 11% para pressões elevadas e 13.5% para baixas pressões [12].

A relação volumétrica das espécies na Equação 3.1 indica que a conversão da reacção



(a) Estágio inicial

(b) Estágio activado

Figura 3.2 Fotografia de pormenor de uma malha de catalisador de platina-ródio (Degussa, FRG) obtida com um microscópio electrónico de varrimento (ampliação 100:1): a) estágio inicial, b) estágio altamente activado [9].

diminui com o aumento da pressão. Por outro lado, o efeito da temperatura promove a combustão da amónia até se alcançar um máximo a partir do qual a conversão diminui para valores de temperatura mais elevados. Este efeito está representado na Figura 3.3. Temperaturas máximas até 950 °C são vulgarmente utilizadas, no entanto é preciso ter em conta que o desgaste do catalisador aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura [9].

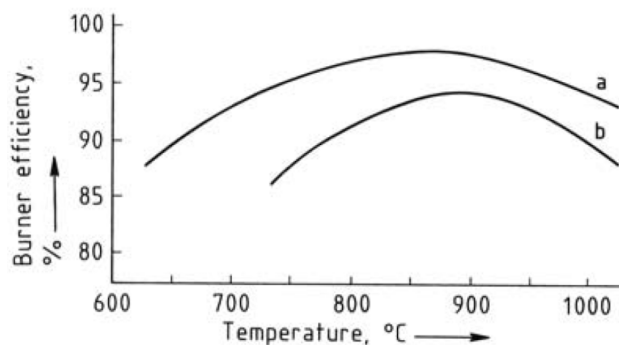


Figura 3.3 Conversão da amónia em monóxido de azoto numa malha catalítica de platina em função da temperatura [9]. Curvas: (a) 100 kPa, (b) 400 kPa.

Inúmeros materiais foram testados como catalisadores na combustão da amónia. Os catalisadores de platina mostraram ser os mais adequados sendo actualmente os únicos a serem utilizados industrialmente. Podem também utilizar-se óxidos de metais não nobres, os quais são mais baratos que os catalisadores de platina, mas possuem conversões substancialmente menores e desactivam mais rapidamente [13]. Análises à utilização de catalisadores de óxidos na oxidação industrial da amónia para produção de ácido nítrico estão disponível na literatura [14].

Usualmente os catalisadores são produzidos na forma de uma malha fina (1024 fios/cm²) com diâmetro de fio entre 0.060 e 0.076 mm. O número de malhas de catalisador a instalar depende da pressão de funcionamento do reactor. Maiores pressões necessitam mais malhas de catalisador, podendo funcionar a maiores velocidades de passagem do gás e a temperaturas mais elevadas. No entanto, a operação a pressões e temperaturas mais altas corresponde a maiores perdas de catalisador. O funcionamento a 100 kPa e 840 °C corresponde a perdas de catalisador de 0.05 g/ton HNO₃, enquanto que a 1200 kPa e 950 °C as perdas poderão alcançar os 0.50 g/ton HNO₃ [9].

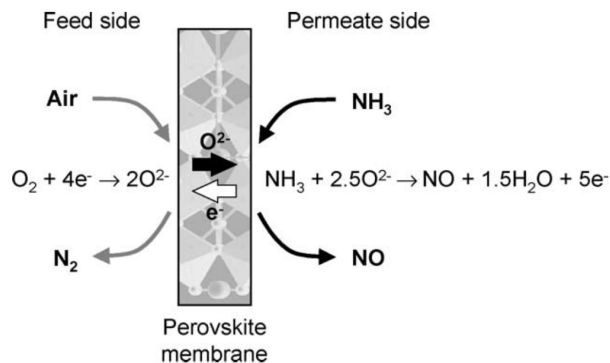
A inclusão de 5 a 10% de ródio no catalisador permite aumentar a sua resistência e reduzir as perdas durante a operação [15]. O ródio é mais caro do que a platina pelo que maiores incorporações não são em geral economicamente favoráveis. Ao longo da utilização, a temperaturas mais elevadas, a superfície metálica do catalisador torna-se rica em ródio aumentando a actividade catalítica e contrariando parcialmente a redução dos sítios activos disponíveis. As principais razões para a perda de actividade catalítica são o “envenenamento” do catalisador e a perda de platina. A principal fonte para o envenenamento do catalisador é o óxido de ferro (ferrugem) e as impurezas transportadas pelo ar. Os depósitos de impurezas na superfície do catalisador constituem barreiras à acção catalítica. As perdas de platina durante a operação devem-se sobretudo à vaporização pela formação de dióxido de platina: $\text{Pt(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{PtO}_2(\text{g})$. Estudos laboratoriais revelaram poucas diferenças na actividade catalítica entre ligas de 90% Pt–10% Rh e 90% Pt–5% Rh–5% Pd [16]. Os mecanismos catalíticos de oxidação da amónia em malhas de platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh) encontram-se descritos na literatura [17]. As conclusões destes trabalhos indicam que os percursos reactivos das espécies NO, N₂O e N₂ são equivalentes nas três estruturas catalíticas. O NO é sempre o produto primário com o N₂O e N₂ sendo produzidos a partir de transformações consecutivas do NO. As maiores selectividades rondando os 100% foram obtidas com utilização da platina enquanto que as menores selectividades foram registadas com utilização do ródio [17]. O menor preço do paládio parece tornar economicamente mais favorável a utilização das ligas ternárias Pt/Pd/Rh.

A utilização de diferentes famílias de catalisadores, como as membranas de lantânio do tipo perovskite, com capacidades condutoras, foram também testadas para a oxidação catalítica da amónia com separação simultânea do O₂ [18]. Na Figura 3.4 apresenta-se um diagrama simplificado do processo combinado de separação do oxigénio e reacção de oxidação da amónia. Os resultados da operação com este sistema revelaram elevadas selectividades ao NO com valores típicos de 98%, sem formação de N₂O, para temperaturas de 1000 a 1333 K [18].

3.2.2 Oxidação e absorção dos óxidos de azoto

Após a combustão da amónia (primeira etapa), o gás de monóxido de azoto produzido é arrefecido (45 °C a 50 °C) e comprimido, se necessário. Como resultado, parte do NO é oxidado a NO₂ ou N₂O₄ na ausência de catalisador, de acordo com a Equação 3.2 (segunda etapa), os quais posteriormente na terceira etapa serão convertidos em ácido nítrico por absorção em água (Equação 3.3). A absorção realiza-se usualmente em colunas de pratos

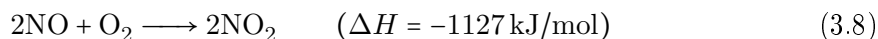
Figura 3.4 Diagrama ilustrando a separação reactiva em membranas catalíticas condutoras: separação do O_2 do ar de alimentação (*feed side*) e oxidação do NH_3 a NO (*permeate side*) [18].



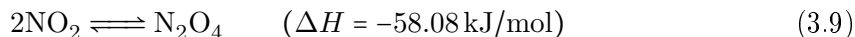
onde, na fase líquida, os gases nitrosos são convertidos em ácido nítrico, produzindo também NO . O monóxido de azoto é assim continuamente regenerado nesta etapa, impedindo a absorção completa dos gases de entrada. A oxidação do monóxido de azoto ocorre principalmente na fase gasosa entre os pratos da coluna e também no interior das bolhas que atravessam a fase líquida nos pratos.

Segunda etapa: Fase gasosa

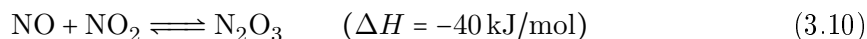
A fase gasosa é onde ocorre a oxidação do monóxido de azoto



assim como a dimerização do dióxido de azoto



e a formação do trióxido de dinitrogénio (ou anidrido nitroso)



Nesta segunda etapa reactiva são irrelevantes, do ponto de vista prático, as reacções dos óxidos de azoto com vapor de água (em fase gasosa) na produção de ácidos nitroso (HNO_2) e nítrico (HNO_3) [19].

A cinética da oxidação do monóxido de azoto (Equação 3.8) pode ser descrita por uma equação de terceira ordem relativamente aos reagentes [20]

$$r = \frac{k_p}{RT} p_{NO}^2 p_{O_2} \quad (3.11)$$

$$\log k_p = \frac{652.1}{T} - 1.0366 \quad (3.12)$$

onde r é a velocidade da reacção ($\text{kmol/m}^3 \text{ s}$), k_p uma constante de velocidade da reacção ($\text{atm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), R a constante universal dos gases ($0.0820574587 \text{ m}^3 \text{ atm/kmol K}$), T a temperatura absoluta (K), e p_i a pressão parcial da espécie i (atm). O comportamento desta oxidação (Equação 3.8) é pouco usual, uma vez que a sua velocidade de reacção é superior a temperaturas mais baixas (Equação refEq13b).

A equação de velocidade do sistema reversível de dimerização do dióxido de azoto (Equação 3.9) é descrito pela relação

$$r = \frac{k_p}{RT} \left(p_{\text{NO}_2}^2 - \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{K_p} \right) \quad (3.13)$$

onde K_p é a constante de equilíbrio. Este equilíbrio é alcançado muito rapidamente e a constante de velocidade de dimerização k_p é indicada na bibliografia como sendo independente da temperatura [21]. Nesta situação poderá utilizar-se o valor $k_p = 5.7 \times 10^5 \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para todas as temperaturas. A dependência da constante de equilíbrio K_p com a temperatura é descrita de acordo com a Equação 3.14 [19, 22].

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} = 0.698 \times 10^{-9} e^{6866/T} \quad (3.14)$$

Para a reacção de formação do trióxido de dinitrogénio (Equação 3.10), a expressão da velocidade é

$$r = \frac{k_p}{RT} \left(p_{\text{NO}} p_{\text{NO}_2} - \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_3}}{K_p} \right) \quad (3.15)$$

sendo a constante de velocidade k_p a 25 °C aproximadamente igual a $4.8 \times 10^4 \text{ atm}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e a constante de equilíbrio K_p descrita por [21]

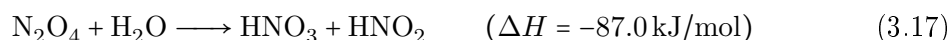
$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_3}}{p_{\text{NO}} p_{\text{NO}_2}} = 65.3 \times 10^{-9} e^{4740/T} \quad (3.16)$$

Esta etapa reactiva homogénea depende da pressão e da temperatura de operação. Altas pressões e baixas temperaturas correspondem às melhores condições operatórias.

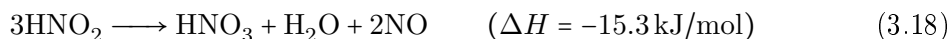
A catálise oxidativa heterogénea do NO a NO₂ tem sido estudada com utilização de vários tipo de catalisadores. Como exemplo indica-se a utilização de catalisadores de Pt/Al₂O₃ com 1% de Pt no processo de produção de ácido nítrico [23]. Estes catalisadores aumentam significativamente a velocidade de oxidação do NO, em particular para temperaturas acima de 250 °C.

Terceira etapa: Fase líquida

O modelo da reactividade na etapa da absorção é complexo. Na Figura 3.5 apresenta-se um esquema deste modelo tal como o indicado em [19]. Neste modelo, a formação do ácido nítrico é efectuada em duas sub-etapas que decorrem na fase líquida. Na primeira, o N₂O₄ reage com a água produzindo ácidos nítrico (HNO₃) e nitroso (HNO₂).



Posteriormente, na segunda sub-etapa o ácido nitroso dissocia-se em ácido nítrico, água e monóxido de azoto.



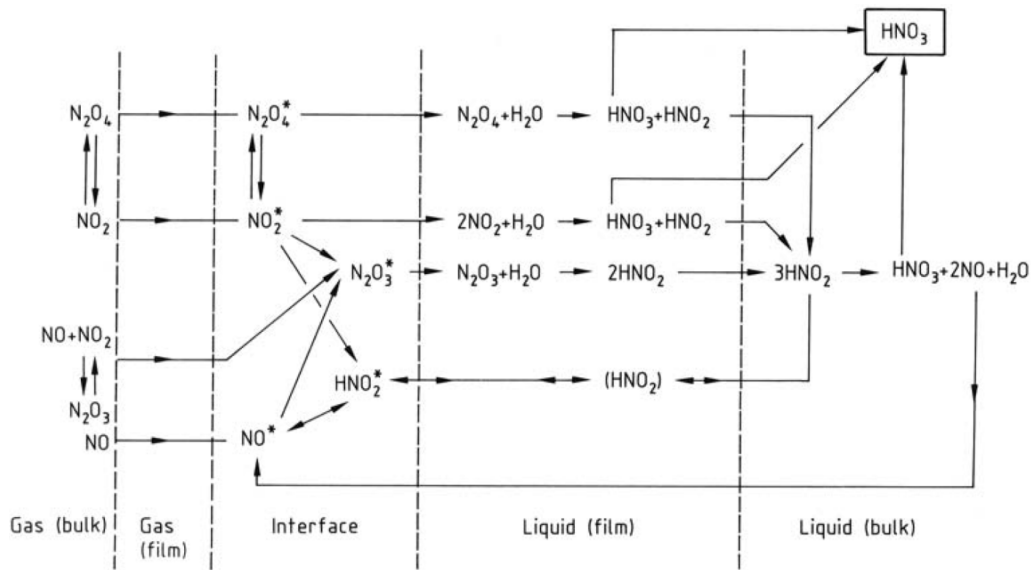


Figura 3.5 Modelo não estequiométrico para a absorção dos óxidos de azoto em água [19].

O NO formado em fase líquida difunde-se através da interface líquido-gás para o seio da fase gasosa.

De acordo com o proposto por Andrew e Hanson [24], a hidrólise do N_2O_4 (Equação 3.17) é descrita pela seguinte relação de primeira ordem

$$r = k c_{N_2O_4} \quad (3.19)$$

onde $c_{N_2O_4}$ (kmol/m^3) é a concentração molar de tetróxido de azoto, com a constante de velocidade k definida pela Equação 3.20 [25, 26].

$$\log k = 16.3415 - \frac{4139}{T} \quad (3.20)$$

A segunda sub-etapa reaccional correspondente à cinética de dissociação do ácido nitroso (Equação 3.18) foi estudada por Abel e Schmid [27, 28]. A equação de velocidade proposta foi

$$r = k \frac{c_{HNO_2}^3}{p_{NO}^2} = \frac{k}{H_{NO}^2} \frac{c_{HNO_2}^3}{c_{NO}^2} \quad (3.21)$$

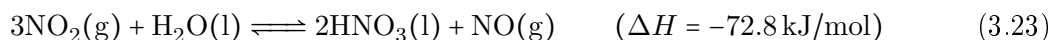
onde H_{NO} ($\text{m}^3 \text{atm/kmol}$) é o coeficiente de Henry para o monóxido de azoto e c_i (kmol/m^3) é a concentração molar da espécie i . A constante de velocidade k para esta reacção é definida pela Equação 3.22 [25, 26].

$$\log k = 20.1979 - \frac{6200}{T} \quad (3.22)$$

Equilíbrio interfacial de absorção

A reactividade em fase líquida descrita anteriormente é alimentada por um equilíbrio de distribuição das espécies químicas através da interface líquido-gás. A Figura 3.5 ilustra a multiplicidade desses equilíbrios de absorção.

A concentração máxima das espécies na fase gasosa pode ser determinada através das relações de equilíbrio. Considerando o equilíbrio de absorção do NO_2 gasoso em água



este pode ser definido através da sua constante de equilíbrio

$$K_p = \frac{p_{\text{HNO}_3}^2 p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3 p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.24)$$

com as pressões parciais de monóxido de azoto (p_{NO}) e dióxido de azoto (p_{NO_2}), e as pressões de vapor de ácido nítrico (p_{HNO_3}) e água ($p_{\text{H}_2\text{O}}$). A constante de equilíbrio K_p pode ser decomposta em dois termos: $K_p = K_1 \cdot K_2$, onde

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{NO}_2}^3} \quad \text{e} \quad K_2 = \frac{p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.25)$$

As constantes K_1 e K_2 dependem da temperatura e da concentração de ácido em solução, tal como se mostra na Figura 3.6. É de salientar que os gases dissolvidos na água, tais como N_2O_4 , N_2O_3 e HNO_2 , afectam o equilíbrio líquido-vapor do ácido nítrico e da água provocando desvios aos valores apresentados na Figura 3.6 [19].

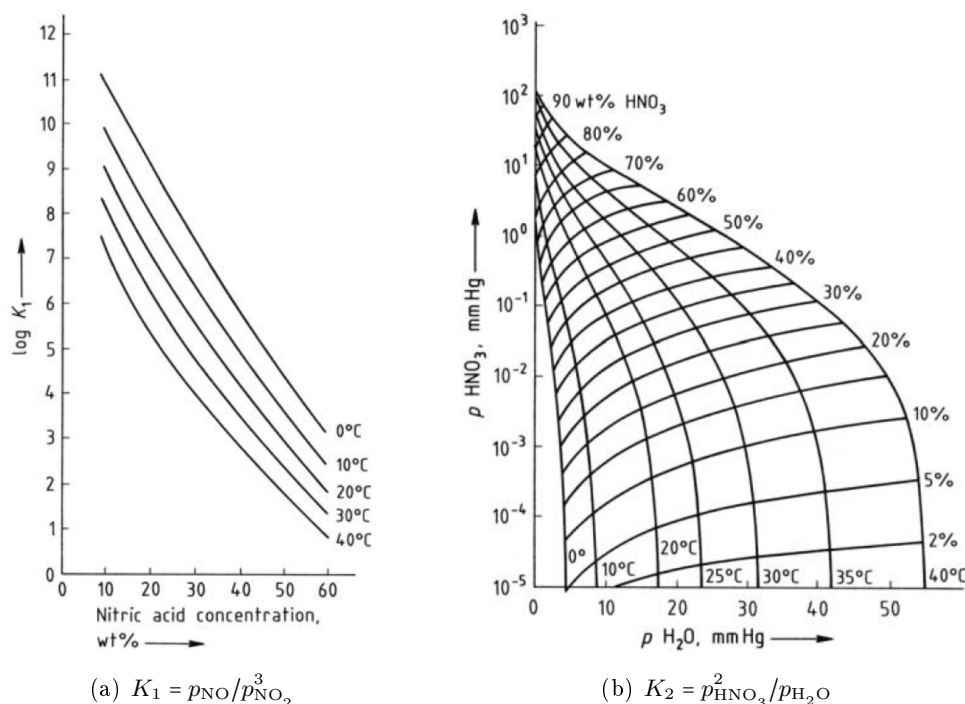
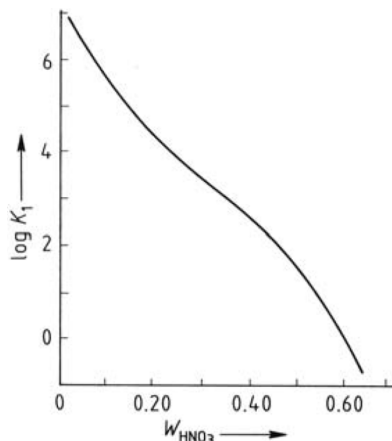


Figura 3.6 Relações assumidos por: (a) K_1 e (b) K_2 para o cálculo da constante de equilíbrio K_p de acordo com a Equação 3.24. Os valores de K_1 e K_2 são função da temperatura e da concentração de HNO_3 na fase líquida. Em (b) está representada a relação entre as pressões de vapor do ácido nítrico e da água [19].

Considerando o equilíbrio de absorção baseado na reacção global do N_2O_4



Figura 3.7 Relação de equilíbrio generalizada para o sistema $\text{HNO}_3/\text{NO}/\text{N}_2\text{O}_4$, referente ao K_1 (Equação 3.27) como função da fracção mássica de ácido nítrico na fase líquida [19, 29].



neste caso a constante de equilíbrio é $K_p = K_1 \cdot K_2$, onde

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^{1.5}} \quad \text{e} \quad K_2 = \frac{p_{\text{HNO}_3}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.27)$$

Os valores de K_2 poderão ser obtidos pelas relações da Figura 3.6(b). Na formulação da Equação 3.27, o K_1 não depende da temperatura sendo uma função exclusiva da concentração do ácido em solução. Esta dependência está representada na Figura 3.7 podendo ser descrita pela seguinte relação empírica polinomial [29]

$$\log K_1 = 7.412 - 20.29 \omega_{\text{HNO}_3} + 32.47 \omega_{\text{HNO}_3}^2 - 30.87 \omega_{\text{HNO}_3}^3 \quad (3.28)$$

onde ω_{HNO_3} representa a fracção mássica de HNO_3 em solução. O valor da constante de equilíbrio K_p pode ser estimado através da Equação 3.29 proposta por Brötz e Schnur [30].

$$\log K_p = -7.35 + \frac{2.64}{T} \quad (3.29)$$

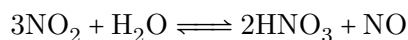
Portanto, conhecendo a temperatura, obtém-se a constante de equilíbrio K_p através da Equação 3.29, o valor de K_2 é obtido da Figura 3.6(b) e o de K_1 relaciona-se com a concentração de HNO_3 em solução através da Equação 3.28. O diagrama de Toniolo, não apresentado aqui, ilustra graficamente estas relações que se estabelecem no interior das colunas de absorção [19, 31].

A utilização de novas tecnologias como os micro-canais, foram testadas experimentalmente por Lee e Haynes na absorção de gás nitroso [32]. Nestas condições os processos de condensação decorrem com maior rapidez, sendo indicadas elevadas intensificações na produção de ácido nítrico. Estes resultados indicam que um sistema de micro-canais com 1 m de comprimento pode substituir uma torre de absorção de aproximadamente 70 m na produção de ácido nítrico.

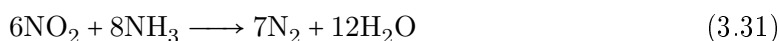
Outros estudos recentes testaram a utilização de catalisadores de TiO_2 na oxidação selectiva do NO para formar HNO_3 [33]. Os resultados apresentaram valores de conversão muito interessantes, no entanto serão necessários mais testes.

Cinéticas secundárias

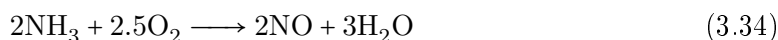
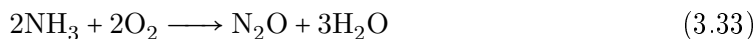
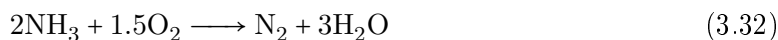
Na torre de adsorção, o contacto do NO_2 em contracorrente com a água gera um adicional de monóxido de azoto. A reacção global é a seguinte.



Ar secundário pode ser introduzido na torre para oxidar este NO produzido. A oxidação e a absorção do NO ocorrem nas fases líquida e gasosa. Na base dos pratos da torre ocorre a absorção em fase líquida, enquanto que no volume entre pratos ocorre a absorção gasosa. Os gases não absorvidos, gases de cauda, saem no topo da coluna e necessitam de processamento para reduzir o conteúdo em NOx. Uma fracção da alimentação de amónia é usada no tratamento desta corrente com o objectivo de decompor os óxidos de azoto (NO e NO_2).



Testes experimentais indicam degradações máximas a temperaturas inferiores a 350°C [34]. Para temperaturas mais elevadas a conversão do NO diminui, mas a conversão do NO_2 continua a aumentar. A diminuição da conversão do NO pode estar relacionada com o aumento da reactividade do NH_3 com o O_2 para formar N_2 , N_2O ou mesmo NO.



As reacções que conduzem à formação de N_2 são as mais favoráveis termodinamicamente. Para as concentrações de equilíbrio na gama de 473 a 1273 K, verificou-se que a combustão não catalítica da amónia gera exclusivamente azoto [35]. Na presença de catalisador a situação é mais complexa.

Na Tabela 3.2 apresentam-se valores de constantes de equilíbrio das reacções. Pode observar-se que é termodinamicamente favorável a utilização da amónia na degradação dos óxidos de azoto com produção de azoto. Por outro lado, as reacções de dissociação



decorrem em muito menor extensão.

O tratamento dos óxidos de azoto tem sido objecto de amplo estudo na comunidade científica [35, 36]. Diversos tipos de catalisadores foram ensaiados no tratamento dos gases: catalisadores de Ga-PCH [37], de CuO/NiO [38], de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [39], de ferro, rubídio e ródio suportado em sílica mesoporosa (Si-SBA-15 e Al-SBA-15) [40], e também zeólitos de ferro [41]. Estes zeólitos de ferro são particularmente eficazes na remoção catalítica do

Tabela 3.2 Entalpias ΔH e constantes de equilíbrio K de reacções de tratamento do gás de cauda. Valores termodinâmicos a 1173 K e 1 bar [35]. Entalpia expressa por mole de NH_3 excepto para as Equações 3.36 (por mole de NO) e 3.37 (por mole de N_2O).

Equação	ΔH (kJ/mol)	K
3.30	-453	8.3×10^{20}
3.32	-318	7.5×10^{15}
3.33	-275	1.3×10^{12}
3.34	-227	3.2×10^{12}
3.35	46	4.6×10^3
3.36	-90	2.3×10^3
3.37	-82	6.9×10^9

N_2O nos gases de exaustão de unidade de ácido nítrico [42, 43]. Outros materiais do tipo perovskita² também se revelaram eficazes na decomposição catalítica do N_2O em unidades de produção de ácido nítrico [44, 45]. Estudos recentes revelaram bons resultados na oxidação catalítica do NO por nanofibras de carbono à temperatura ambiente, o que constitui uma nova tecnologia muito promissora [46].

3.2.3 Controlo de emissões atmosféricas

O maior problema ambiental com a operação em instalações de produção de ácido nítrico é a descarga atmosférica dos óxidos de azoto no gás de cauda do absorvedor. A principal necessidade de regular as descargas de NOx resulta da poluição fotoquímica e dos efeitos da toxicidade do NO_2 . O dióxido de azoto é um gás irritante de coloração castanho-avermelhado, sendo nocivo a concentrações acima dos 50 ppm. No ar, em concentrações elevadas (1000 a 2000 ppm), pode provocar perda de consciência e convulsões. O padrão de higiene industrial situa a exposição nos 5 ppm para 8 h de trabalho [8].

O NO_2 , quando presente nos gases de cauda, em concentrações acima de 100 ppm (em volume), confere uma tonalidade castanha ao gás de exaustão na saída da chaminé. Regulamentação de emissões em fábricas de ácido nítrico nos Estados Unidos da América fixam 1.5 kg de NOx (como equivalente de NO_2) por tonelada de ácido, o que corresponde aproximadamente a 230 ppm de NOx e descargas incolores (opacidade de 10% ou inferior) [8].

As fábricas de ácido nítrico devem tratar os gases NO, N_2O e NO_2 produzidos durante o processo de fabrico. A nível nacional, o Decreto-Lei 78/2004 de 3 de Abril, os valores limite de emissão de óxidos de azoto para a atmosfera são $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ por hora [47]. Existe uma variedade de tecnologias para tratamento desses gases residuais, como por exemplo:

²A “perovskita” é um mineral de óxido de cálcio e titânio CaTiO_3 , relativamente raro ocorrendo na forma de cristais ortorrômnicos. Este nome é também usado para designar o grupo de materiais que apresentam a mesma fórmula química básica ABO_3 onde A e B são catiões de diferentes tamanhos.

- Aquecimento na presença de um catalisador para converter NOx em azoto;
- Instalação de pratos de absorção adicionais (ou uma torre de absorção adicional);
- Arrefecimento de ácido fraco dentro da torre de absorção;
- Uso de uma base líquida, carbonatos ou permanganato de potássio (depuradores húmidos) para solubilizar o NO do gás residual formando sais de nitrato.

3.2.4 Modelação cinética do processo

Na literatura existe extensa documentação relativa à modelação, simulação e optimização de processos de produção de ácido nítrico [48]. A etapa mais desafiante nestes modelos numéricos é a previsão do comportamento dos sistemas na absorção de gases nitrosos em colunas de absorção. Nesta etapa de absorção, os modelos são geralmente classificados de acordo com três características: i) o detalhe do mecanismo (número de reacções), ii) a cinética das reacções, ou iii) o tipo de método matemático.

i) Número de reacções: Os modelos mais simples utilizam mecanismos de passo único, descritos pela Equação 3.23, e uma formulação cinética para descrever a oxidação [49]. Outros mecanismos mais detalhados consideram igualmente a dimerização do dióxido de azoto a tetróxido de dinitrogénio ($2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$) estendendo o mecanismo à Equação 3.26 [50, 51]. Os melhores resultados são geralmente obtidos com a utilização de modelos que incluem a dissociação do ácido nítrico na fase líquida e a sua formação na fase gasosa ($2\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) [52, 53, 54].

ii) Cinética reaccional: A maior parte dos modelos propostos na literatura utilizam relações de equilíbrio para as reacções. Estes métodos apresentam a desvantagem de necessitar de factores de eficiência para considerar os desvios resultantes do transporte das espécies através das interfaces líquido-vapor [54]. Por outro lado, os métodos dinâmicos são muito mais complexos, mas dispensam a estimativa destes factores de eficiência [51, 52]. Excelentes previsões dos sistemas de absorção são obtidas por ambas as vias (equilíbrio e dinâmica).

iii) Métodos matemáticos: O modelo de previsão requer o estabelecimento e resolução de elevado número de equações não-lineares, tanto para considerações de equilíbrio ou dinâmicas. Em geral, os procedimentos computacionais usados no dimensionamento de torres de absorção, envolvem o cálculo analítico [19, 51]. Redes neuronais foram utilizadas com sucesso na simulação do comportamento de uma coluna de absorção com base num modelo detalhado de produção de ácido nítrico [50].

3.3 Descrição do Processo

A instalação de produção de ácido nítrico da ADP, seguidamente descrita, abrange todas as secções da unidade necessárias à produção de 360 000 kg HNO₃/dia com concentração

mássica de 60%, numa base de 24 horas de operação. Esta descrição do processo tem como suporte bibliográfico o "Manual de Operação da Fábrica de Ácido Nítrico"[55].

A unidade de produção de ácido nítrico pode ser dividida em três sectores essenciais: evaporação, reacção e absorção. Nos próximos subcapítulos são descritas, de maneira sumária, as sequências de operações unitárias envolvidas em cada sector da fábrica.

Na Figura 3.8 apresenta-se um diagrama simplificado do processo com as principais ligações entre os sectores da instalação.

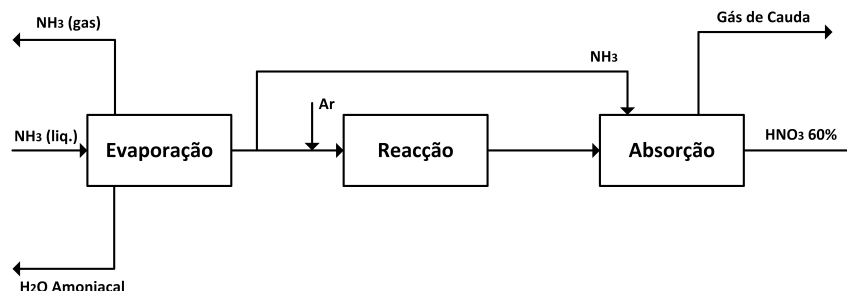


Figura 3.8 Diagrama de blocos simplificado do processo de produção de ácido nítrico.

O processo instalado na unidade de ácido nítrico é o processo UHDE, funcionando a uma pressão absoluta de 6 bar nos sectores de combustão do amoníaco e de absorção³. Desta instalação também faz parte uma unidade de tratamento catalítico do gás de cauda que utiliza o processo de redução selectiva de NOx para reduzir o teor em óxidos de azoto no gás de exaustão.

3.3.1 Sector de evaporação

A matéria-prima do processo é o amoníaco na fase líquida. A corrente de alimentação⁴ tem um caudal de 8350 kg/h que é dividido em duas correntes que alimentam dois evaporadores. Cerca de 98% deste amoníaco é alimentado ao Evaporador de Amoníaco II (5802-C), onde cerca de 70% do amoníaco é evaporado por água fria. Ao sair do evaporador 5802-C, o amoníaco evaporado está a uma pressão de cerca de 7.3 bar e a uma temperatura de 15 °C. O amoníaco líquido restante é alimentado ao Evaporador de Amoníaco I (5801-C) onde é, em conjunto com a alimentação fresca, quase completamente evaporado por água de refrigeração de retorno aquecida. Um diagrama deste sector é apresentado na Figura 3.9. A água arrastada com o amoníaco líquido acumula-se no dispositivo receptor do evaporador 5801-C e faz aumentar a temperatura de ebulição. Por esse motivo, a água tem de ser purgada e drenada para o Evaporador Auxiliar de NH₃ (5803-C) onde o amoníaco é recuperado por evaporação com aquecimento a vapor [55]. A restante mistura de água-NH₃ (H₂O amoniaca) é descarregada do evaporador 5803-C e recuperada para reciclagem noutros processos.

³Esta tecnologia da ThyssenKrupp Industrial Solutions é conhecida por ser de alta confiança, de manutenção fácil, energeticamente eficiente e de baixas emissões [56]

⁴O amoníaco líquido é fornecido a, aproximadamente, 14 bar e a uma temperatura de 7 °C [55]. Vem contaminado com água.

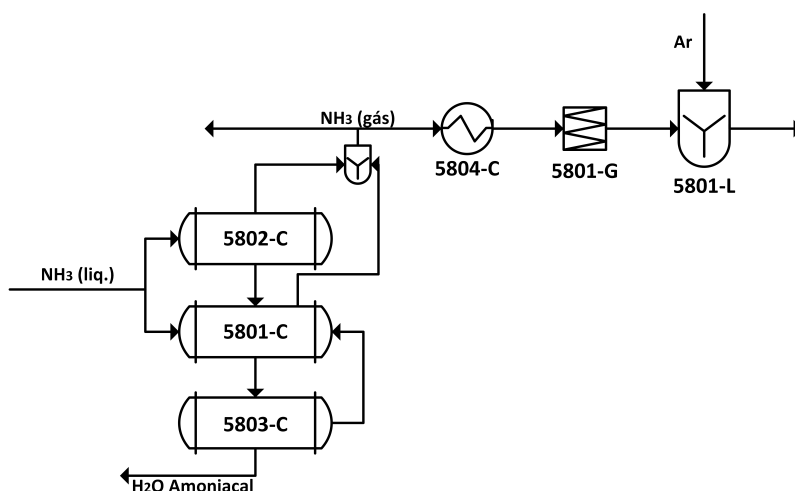


Figura 3.9 Diagrama do sector de evaporação do amoníaco no processo de produção de ácido nítrico.

A evaporação do amoníaco provoca o arrastamento de gotículas de líquido que são retidas em câmaras colocadas na saída dos evaporadores (Figura 3.10). O líquido proveniente das gotas de amoníaco é reintroduzido nos evaporadores.

Uma parte da mistura de amoníaco gasoso que vem dos evaporadores 5801-C e 5802-C é alimentada à instalação de Nitrato de Amónio, a uma temperatura de, aproximadamente, 19 °C.

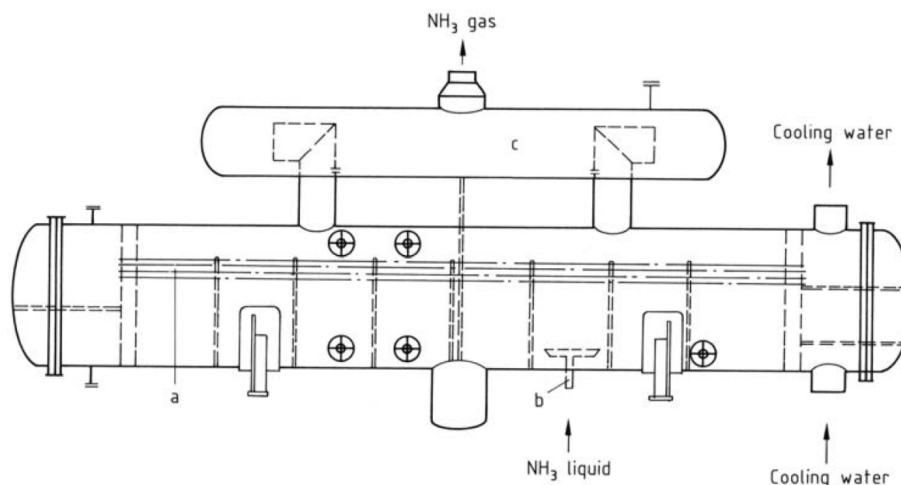


Figura 3.10 Esquema de um evaporador de amoníaco típico: a) tubos de evaporação, b) sparger, c) separador de gotas [19].

A outra parte do amoníaco gasoso segue para o Pré-Aquecedor de Amoníaco (5804-C). Aqui, o gás é sobreaquecido para cerca de 70 °C por vapor de baixa pressão, evitando assim o arrastamento de gotas ou névoa de amoníaco líquido. Posteriormente, o amoníaco gasoso passa através do Filtro de Amoníaco (5801-G), para reter eventuais impurezas, antes de entrar no Misturador de Ar-Amoníaco (5801-L) onde se vai misturar com ar.

3.3.2 Sector de tomada de ar

A admissão de ar atmosférico ao processo tem como objectivo o tratamento e preparação do ar atmosférico, de modo a poder ser utilizado como oxidante da amónia no processo. O diagrama deste sector está representado na Figura 3.11.

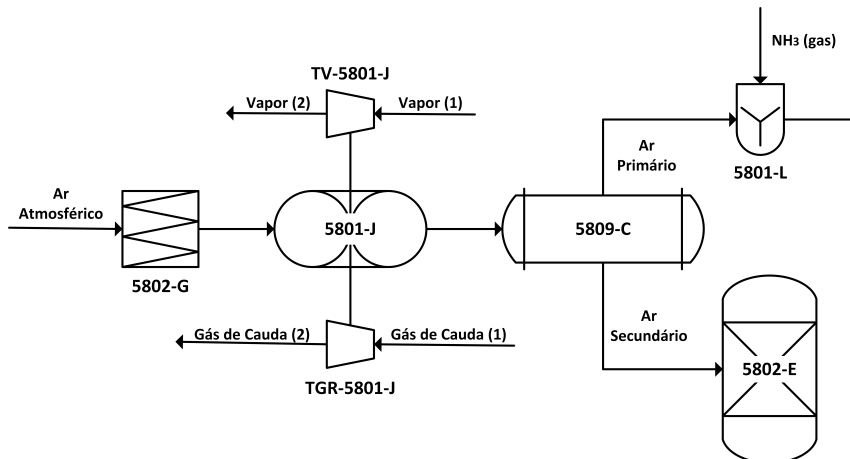


Figura 3.11 Diagrama da unidade admissão de ar atmosférico ao processo de produção de ácido nítrico.

O ar atmosférico é tomado pelo Compressor de Ar (5801-J) sendo previamente filtrado para remoção de partículas através do Filtro de Tomada de Ar (5802-G) e do Silenciador de Ar (5807-L). O filtro 5802-G (Figura 3.12) tem duas componentes. A primeira é um filtro para retirar as impurezas sólidas do ar (mosquitos, borboletas, poeiras, etc.) e a segunda



(a) Vista Exterior



(b) Vista Interior

Figura 3.12 Fotografias da vista exterior e interior do Filtro de Tomada de Ar (5802-G) para remoção de partículas: (a) vista exterior, (b) vista interior

(5811-C) onde o gás é arrefecido de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ para, aproximadamente, $258\text{ }^{\circ}\text{C}$. Desta forma, o calor da reacção de oxidação do amoníaco (Equação 3.2), bem como parte do calor da reacção do NO em NO_2 (Equação 3.1) é usado para gerar vapor de água na caldeira La Mont cuja energia é aproveitada na Turbina de Vapor (TV-5801-J).

Depois de passar pelo aquecedor de gás de cauda 5811-C, o gás nitroso proveniente do reactor de oxidação passa pelo Economizador (5806-C) onde continua o arrefecimento até cerca de $181\text{ }^{\circ}\text{C}$ por água de alimentação⁷. O gás de saída do 5806-C é então introduzido no Aquecedor de Gás de Cauda II (5810-C) até $156\text{ }^{\circ}\text{C}$, antes de entrar no Pré-Aquecedor de Água de Alimentação (5807-C), no qual o gás nitroso permuta calor com a água de alimentação e é arrefecido para aproximadamente $107\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em simultâneo com esta sequência de arrefecimento, o NO sofre oxidação a NO_2 (Equação 3.2) que ocorre em fase gasosa e é favorecida em temperaturas baixas. À medida que a temperatura diminui, começa a existir condensação do vapor de água e formação de ácido.

O pré-aquecedor 5807-C está montado na tubuladura de entrada do Condensador Arrefecedor (5808-C) para que o condensado ácido formado no 5807-C possa escoar livremente para a parte inferior do condensador 5808-C. Neste condensador 5808-C o gás nitroso é arrefecido rapidamente abaixo do ponto de orvalho para cerca de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁸. Neste ponto do processo, a água condensada formará um ácido fraco (Equação 3.3) com a concentração mássica em ácido nítrico de, aproximadamente, 38%.



(a) Com rede catalítica

(b) Sem rede catalítica

Figura 3.14 Vista interior do Reactor de Amoníaco (5801-D): (a) com a rede catalítica de Pt/Rh, (b) sem a rede catalítica.

3.3.4 Sector de absorção

O sector de absorção é o culminar do processo produtivo. É onde se obtém o produto final (solução de ácido nítrico a 60%). Na Figura 3.15 é apresentado um diagrama simplificado

⁷ A água de alimentação corresponde à água destinada à produção de vapor na caldeira La Mont.

⁸ O arrefecimento do gás nitroso destina-se a prepara-lo para a etapa de absorção. Este arrefecimento irá condensar a maior parte do vapor de água da corrente gasosa e remover ou eliminar calor da reacção e condensação.

das unidades do sector. Este sector é composto pelas Colunas de Absorção I e II (5801-EA/EB) que, apesar de serem, tecnicamente, dois equipamentos separados, comportam-se como um só, e pela Torre de Branqueamento (5802-E) de onde é retirado o ácido nítrico forte.

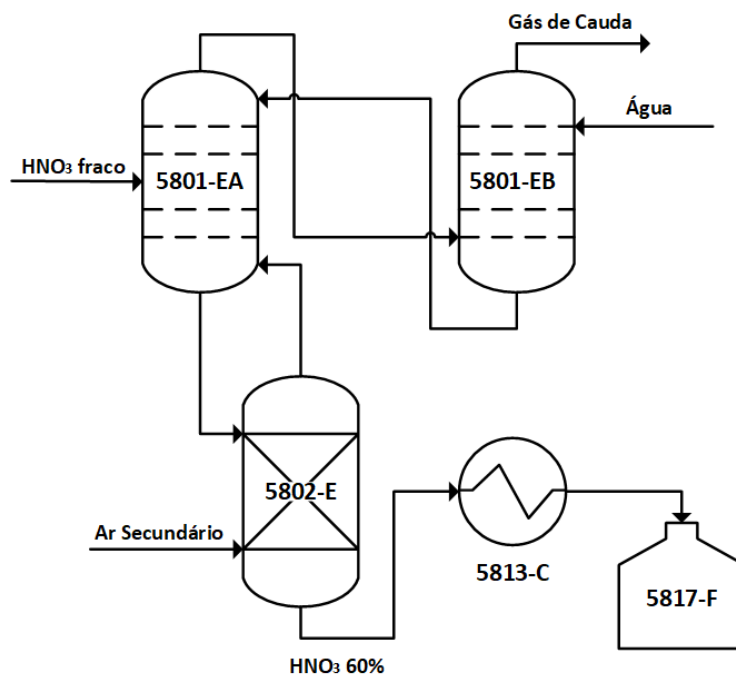


Figura 3.15 Esquema do sector de absorção da unidade de produção de ácido nítrico.

O condensado que sai do condensador 5808-C, no final do sector de oxidação (Secção 3.3.3), é bombado pelas Bombas de Condensado Ácido (5811-J/JA) para a Coluna de Absorção I (5801-EA) para um prato com aproximadamente a mesma concentração de ácido⁹.

O ar secundário, que vem arrefecido do Aquecedor de Gás de Cauda I (5809-C), no final da Tomada de Ar (Secção 3.3.2), é arrefecido pelo gás de cauda que sai da Coluna de Absorção II (5801-EB), antes de entrar na Torre de Branqueamento (5802-E), para branquear o ácido nítrico. O ar de branqueamento, que abandona a 5802-E, carregado de vapores nitrosos, é introduzido na linha de gás nitroso entre o condensador 5808-C e a coluna 5801-EA. Depois de misturado com o ar de branqueamento, a temperatura do gás nitroso aumenta para 60 °C à entrada da coluna 5801-EA, devido a oxidação de NO em NO₂ (Equação 3.2). O gás nitroso é introduzido na coluna 5801-EA a uma pressão de 5.7 bar por baixo do primeiro prato perfurado. A água de processo requerida é introduzida no topo da coluna 5801-EB.

A água de processo fornece a água de reacção necessária à formação do ácido nítrico, bem como a água de diluição para produção de ácido nítrico a 60%. A transferência de massa ocorre em contra corrente sobre os pratos perfurados, entre o liquido para o gás nitroso que borbulha através destes pratos perfurados. O teor em ácidos nitrosos diminui no gás

⁹Existem três pontos de alimentação do condensado na coluna, nos pratos 11, 14 e 16, para permitir ajustamentos caso seja necessário, devido a diferentes condições de serviço.

que flui da base para o topo, enquanto que o teor em HNO_3 líquido aumenta do topo para a base da coluna.

O ácido fraco que é recolhido no fundo da coluna de absorção 5801-EB é bombado pelas Bombas de Circulação de Ácido (5814-J/JA) para o topo da coluna 5801-EA. O ácido forte é recolhido no fundo da coluna 5801-EA e bombado pelas Bombas de Produção de Ácido (5809-J/JA) para a torre de branqueamento, onde é distribuído sobre o enchimento da coluna. Os compostos nitrosos dissolvidos são separados por evaporação até um teor final de menos de 20 ppm expressos sob a forma de HNO_2 .

Depois da torre de branqueamento, o ácido nítrico concentrado passa pelo Arrefecedor de Ácido (5813-C), onde é arrefecido para 35°C por água de refrigeração. O ácido nítrico produzido é finalmente enviado para os Tanques de Armazenamento de Ácido (5817-FA/FB).

3.3.5 Tratamento catalítico do NO_x

O gás de cauda que é removido no topo da segunda coluna de absorção à temperatura de 27°C , é aquecido em três etapas: no Aquecedor de Gás de Cauda I (5809-C), por ar primário e secundário até 108°C , no Aquecedor de Gás de Cauda II (5810-C), por gás nitroso até 160°C , e no Aquecedor de Gás de Cauda III (5811-C), por gás nitroso, até 250°C . Na Figura 3.16 apresenta-se um diagrama simplificado das unidades deste sector.

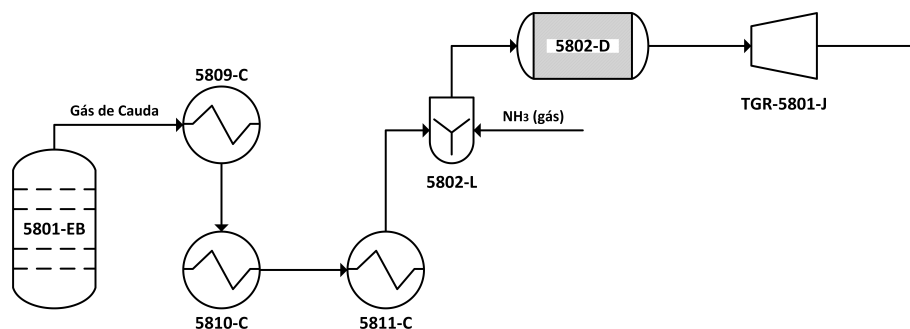


Figura 3.16 Esquema da unidade de tratamento catalítico dos gases de cauda para controlo das emissões atmosféricas de óxidos de azoto no processo de produção de ácido nítrico.

O gás de cauda, aquecido a 250°C , é misturado com amoníaco no Misturador de Gás de Cauda-Amoníaco (5802-L). A mistura de gás de cauda-amoníaco entra no Reactor Redutor de NO_x (5802-D), onde os óxidos de azoto do gás de cauda reagem produzindo azoto e água na presença de um catalisador de V_2O_5 . Através deste tratamento, a concentração de óxidos de azoto no gás de cauda é reduzida de 500 ppm NO_x para um teor inferior a 200 ppm NO_x . O gás residual, com uma pressão de 4.6 bar e uma temperatura de 255°C , é posteriormente expandido na Turbina de Gás de Cauda (TGR-5801-J). O gás de cauda expandido é libertado para a atmosfera através da chaminé do gás de cauda com uma temperatura de 110°C .

3.4 Simulador Aspen HYSYS

“Aspen HYSYS é um software de simulação de processos químicos, líder da indústria de energia, usado pelos principais produtores de petróleo e gás, refinarias e empresas de engenharia para otimização de processos em projectos e operações”¹⁰.

O Aspen HYSYS é uma ferramenta de modelação de processos, líder de mercado do *design* conceptual, optimização, planeamento de negócios, gestão de activos e monitorização de desempenho para produção de petróleo e gás, processamento de gás, refinarias de petróleo e indústrias de separação de ar. Aspen HYSYS é um elemento central das aplicações AspenONE da Aspen Tech. É de grande importância para os engenheiros químicos simular um processo. O simulador Aspen HYSYS estabeleceu-se como um simulador de processos muito intuitivo e fácil de usar na indústria de refinaria de petróleo e gás. Os utilizadores com pouco conhecimento prévio de Aspen HYSYS podem aprender e treinar os seus recursos de modelação com facilidade. A simulação de processos é usada para a construção, desenvolvimento, análise e optimização de processos técnicos e é principalmente aplicada a fábricas e processos químicos, mas também a centrais eléctricas e instalações técnicas semelhantes. A simulação de processos é uma representação baseada em modelo de processos químicos, físicos, biológicos e outros processos técnicos e operações unitárias em *software*. Os pré-requisitos básicos são um conhecimento profundo das propriedades químicas e físicas do processo [57].

O simulador Aspen HYSYS é principalmente usado indústria de processamento de petróleo e gás, mas foi expandido para várias indústrias como [57]:

- Indústria petrolífera;
- Refinaria de crude;
- Indústria química pesada;
- Indústria petroquímica;
- Processamento de gás natural;
- Produção de gás de síntese;
- Adoçante de gases ácidos com DEA (Dietanolamina);
- Produção de etanol;
- Produção de biodiesel.

Algumas das vantagens do Aspen HYSYS são [57]:

- Maior compreensão do processo;
- Melhoria da eficiência do processo;

¹⁰tradução da frase de introdução ao Aspen HYSYS no site da AspenTech (www.aspentech.com)

- Melhoria da eficiência energético;
- Redução dos custos de capital;
- Fornece uma abordagem extremamente poderosa para simulação em estado estacionário;
- Base termodinâmica abrangente para cálculos precisos de propriedades físicas, termodinâmicas e comportamento de fases;
- Estimativa de emissões de gases de efeito estufa.

Apesar de existirem muitos programas de simulação de processos (Tabela 1.1), por razões de disponibilidade, neste trabalho foi utilizado o simulador Aspen Hysys (versão 11). Esta escolha deveu-se igualmente ao facto do programa ser adequado à simulação do processo de produção de ácido nítrico e de existir *know-how* prévio na sua utilização.

Existem dois modos de simulação: modo de estado estacionário e modo dinâmico. Modelos de estado estacionário realizam um balanço de massa e energia de um processo estacionário (um processo em um estado de equilíbrio), mas quaisquer mudanças ao longo do tempo são ignoradas. A simulação dinâmica é uma extensão da simulação de processo em estado estacionário em que a dependência do tempo é incorporada aos modelos por meio de termos derivados, ou seja, acumulação de massa e energia. A simulação dinâmica significa que a descrição dependente do tempo, a previsão e o controlo de processos reais em tempo real tornaram-se possíveis. Isso inclui iniciar e desligar uma unidade, mudanças de condições durante uma reacção, atrasos, mudanças térmicas e muito mais. As simulações dinâmicas requerem maior tempo de cálculo e são matematicamente mais complexas do que uma simulação de estado estacionário. Pode ser visto como uma simulação de estado estacionário multiplamente repetida (com base em um intervalo de tempo fixo) com parâmetros em constante mudança [57]. Para a simulação do processo da Fábrica de Ácido de Nítrico da ADP no Lavradio, foi usado o estado estacionário.

3.4.1 Base de dados

Para a simulação é necessário possuir dados sobre as características das substâncias (base de dados) e seleccionar um modelo termodinâmico adequado à estimativa do comportamento das espécies e misturas, em diferentes condições de pressão e temperatura. As espécies químicas utilizadas na montagem do modelo numérico do simulador foram as seguintes: NH_3 , H_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 , HNO_3 , O_2 , N_2 , HNO_2 e N_2O . Na Tabela 3.3 apresenta-se para a lista das espécies químicas da utilizadas, algumas propriedades básicas extraídas da base de dados do simulador Aspen HYSYS.

3.4.2 Pacote de propriedades

Compilar uma lista de componentes é uma das primeiras operações nas simulações em Aspen HYSYS [2], mas a mais importante é, provavelmente, a escolha do pacote de propriedades. Este passo é uma etapa crucial na simulação do processo. A precisão e credibilidade

Tabela 3.3 Propriedades físicas das espécies usadas na simulação. Valores extraídos da base de dados do simulador. Massa molecular: M (kg/kmol). Temperatura de ebulição normal: T_b (°C). Volume molar do líquido: ρ_{liq} (kg/m³). Temperatura crítica: T_c (°C). Pressão crítica: p_c (atm). Volume crítico: V_c (m³/kmol).

Composto	M (kg/kmol)	T_b (°C)	ρ_{liq} (kg/m ³)	T_c (°C)	p_c (atm)	V_c (m ³ /kmol)
NH ₃	17.03	-33.45	616.1	132.4	112.8	0.0804
H ₂ O	18.02	100.00	998.0	374.2	221.2	0.0571
NO	30.01	-151.75	71.3	-93.2	64.7	0.0577
NO ₂	46.01	21.15	1469.8	157.8	100.0	0.0807
N ₂ O ₄	92.01	29.07	1463.4	158.0	101.3	0.0825
HNO ₃	63.01	83.00	1523.6	246.9	68.9	0.1450
O ₂	32.00	-182.95	1137.7	-118.4	50.8	0.0732
N ₂	28.01	-195.80	806.4	-147.0	33.9	0.0900
HNO ₂	47.01	83.00	1524.0	322.7	83.4	0.2043
N ₂ O	44.01	-88.45	816.9	36.5	72.4	0.0974

dos resultados da simulação dependem do quão adequado é o pacote de propriedades que está a ser utilizado.

O pacote de propriedades é usado para calcular as propriedades químicas, físicas e termodinâmicas dos componentes e misturas presentes na simulação, tais como a entalpia, entropia, densidade, equilíbrio líquido-vapor e muitas mais [58]. O utilizador deve seleccionar um pacote de propriedades que forneça uma representação suficientemente precisa do sistema que se está a implementar. A selecção de um pacote de propriedades adequado requer um bom conhecimento do sistema químico, físico e termodinâmico do sistema. Frequentemente, os diferentes pacotes de propriedades devem ser verificados em relação aos dados reais medidos para que se selecione o modelo mais preciso [2].

De modo a obter uma melhor precisão de resultados de simulação, foi feito um estudo no HYSYS onde se comparou o valor de propriedades como o calor específico na fase líquida, calor específico na fase vapor e o equilíbrio de fases numa mistura de amónia-água, nas gamas de temperatura e pressão de trabalho, com valores experimentais recolhidos através de referências bibliográficas. Foi calculado um desvio relativo para cada entrada de dados, normalmente associada a uma temperatura, calculando-se a média absoluta desses desvios relativos. O processo foi repetido para vários pacotes de propriedades diferentes e para *vapor models* diferentes, de modo a avaliar os resultados. No final, o pacote de propriedades seleccionado foi o UNIQUAC - SRK.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os valores experimentais obtidos, a selecção do modelo termodinâmico, os *inputs* experimentais que fizeram parte da montagem do modelo numérico do processo e a análise de sensibilidade a alguns parâmetros relevantes.

4.2 Selecção do modelo termodinâmico

A selecção do modelo termodinâmico utilizado nas simulações baseou-se na avaliação do comportamento físico de misturas binárias amónia-água em condições de elevada concentração de amónia. Foi analisado a dependência do calor específico da amónia em fase gasosa e em fase líquida (secção 4.2.1) e avaliado o equilíbrio líquido-vapor de misturas amónia-água (secção 4.2.2).

4.2.1 Calor específico

Nas previsões do calor específico da amónia gasosa, foram ensaiados seis modelos termodinâmicos repartidos por: três equações de estado: Peng-Robinson (PR), Sour Peng-Robinson (SPR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK); dois modelos de actividade: Wilson e UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical); e um modelo de pressão de vapor: Antoine.

Utilizou-se como referência para o calor específico C_p (kJ/kg K) da amónia a seguinte equação polinomial de terceiro grau

$$C_p = 1.4780 + 2.09307 \times 10^{-3} T - 2.0019 \times 10^{-7} T^2 - 8.07923 \times 10^{-11} T^3 \quad (4.1)$$

válida para a pressão de 1 bar e temperaturas entre 300 e 2000 K [59]. Na Equação 4.1 T é a temperatura absoluta (K).

A Figura 4.1(a) apresenta os resultados de desvios relativos médios no valor do C_p do vapor de amónia (de 50 a 910 °C), entre os valores gerados pela Equação 4.1 e as previsões dos seis modelos termodinâmicos indicados. Os rectângulos coloridos correspondem ao desvio percentual médio entre o valor de referência e o valor simulado, e as linhas verticais correspondem à amplitude dos desvios na gama ensaiada (desvios máximo e mínimo). Todos os modelos testados apresentam previsões com um baixo desvio, de aproximadamente 0.45%. A equação de Antoine caracteriza-se por uma maior amplitude dos desvios e o modelo UNIQUAC pela menor amplitude.

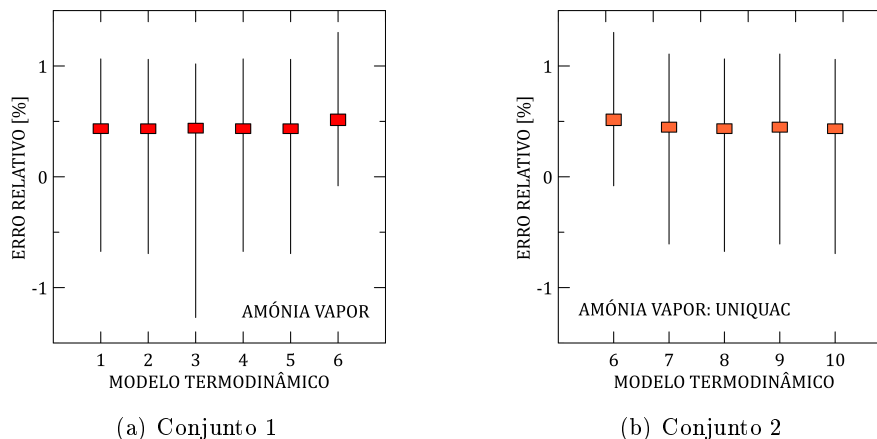


Figura 4.1 Incertezas relativas médias nas previsões do calor específico do vapor de amónia a 1 bar, entre 50 e 910 °C. Modelos termodinâmicos: 1. Peng-Robinson, 2. Wilson-SRK, 3. Antoine, 4. Sour Peng-Robinson, 5. SRK, 6. UNIQUAC-Ideal, 7. UNIQUAC-Virial, 8. UNIQUAC-PR, 9. UNIQUAC-RK, 10. UNIQUAC-SRK. Valores de referência: Equação 4.1 [59].

Para avaliar a influência do modelo de descrição da fase de vapor, para o UNIQUAC foi modelada a fase de vapor como gas ideal, pela equação de Virial, pela equação de Peng-Robinson, pela equação de Redlich-Kwong e pela equação de Soave-Redlich-Kwong. Os resultados são apresentados na Figura 4.1(b). Não foi detectado efeitos significativos na capacidade calorífica da amónia gasosa resultante da equação de descrição da fase de vapor. Foi também avaliada a previsão do calor específico C_p da amónia na fase líquida. Na gama de temperaturas entre -45 °C e 50 °C o C_p (kJ/kg K) da amónia pode ser calculado por

$$C_p = -3.787 + 0.0949 T - 0.3734 \times 10^{-3} T^2 + 0.5064 \times 10^{-6} T^3 \quad (4.2)$$

onde T (K) é a temperatura absoluta [59]. Ensaaiaram-se previsões numéricas com base em dez modelos termodinâmicos. Cinco deles são equações de estado: Peng-Robinson, Lee-Kessler Plocker (LKP), SRK, Zudkevitch Joffe e Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV); três são modelos de actividade: UNiVersal QUAsi Chemical (UNIQUAC), Non-Random-Two-Liquid (NRTL) e Wilson: um é um método semi-empírico: Chao Seader; e um é um modelo de pressão de vapor: Antoine.

A Figura 4.2 representa os resultados dos desvios no C_p da amónia líquida quando estimados pelos modelos termodinâmicos indicados. O erro nos valores estimados para o C_p da amónia na fase líquida é uma ordem de grandeza superior ao erro nas estimativas da fase de vapor. As melhores equações de previsão correspondem a modelos de actividade: UNIQUAC, NRTL e Wilson, com incertezas médias de -5.6% e baixa amplitude de variação do erro de $\pm 0.45\%$ em torno do desvio médio.

Poderemos então considerar que a estimativa do calor específico da amónia poderá ser efectuada pelo modelo de actividade UNIQUAC-SRK, o qual apresenta incertezas médias para a fase de vapor inferiores a 0.5% e para a fase líquida da ordem dos 5% .

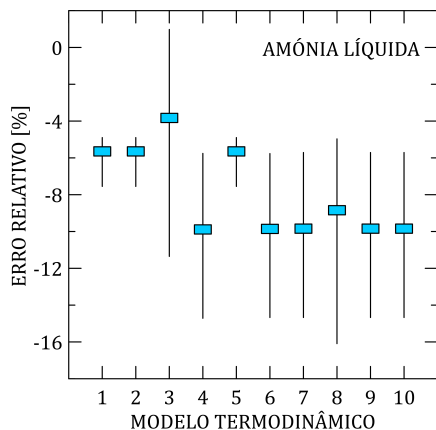


Figura 4.2 Incertezas relativas médias nas previsões do calor específico da amônia líquida, entre -45 e 50 °C. Modelos termodinâmicos: 1. UNIQUAC-SRK, 2. NRTL-SRK, 3. Peng-Robinson, 4. LKP, 5. Wilson, 6. Chao Seader, 7. Antoine, 8. SRK, 9. Zudkevitch, 10. PRSV. Valores de referência: Equação 4.2 [59].

4.2.2 Equilíbrio líquido-vapor

O equilíbrio líquido-vapor de misturas amônia-água, em condições de elevada concentração de NH_3 , foi também testado no simulador. Utilizaram-se como referência os valores listados na Tabela 4.1 com composição molar de NH_3 na fase líquida superior a 76.6% e na fase de vapor superior a 96.0%, numa gama de pressões entre 1.232 MPa e 11.763 MPa [60].

Tabela 4.1 Valores de referência do equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária amônia-água [60], usados na avaliação dos modelos termodinâmicos de previsão de propriedades.

p (MPa)	1.232	1.254	2.884	3.212	4.524	4.743	5.239	6.752	8.321	8.69	11.193	11.763
T (K)	309.03	305.64	339.51	341.81	359.64	359.66	376.27	381.96	399.15	412.05	405.71	422.77
x_{NH_3}	0.9085	1	0.956	1	0.9711	1	0.7662	0.9457	0.8896	0.869	0.9931	0.874
y_{NH_3}	0.9989	1	0.997	1	0.998	1	0.9777	0.9943	0.9682	0.9601	0.9932	0.9153

Foram ensaiados nove modelos termodinâmicos: Antoine, UNIQUAC, Peng-Robinson, Wilson, Soave-Redlich-Kwong (SRK), Lee-Kessler Plocker (LKP), NRTL, Sour Peng-Robinson e Sour SRK. Para cada um dos modelos foi calculada para a mistura $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ a previsão da composição da fase líquida x_{NH_3} , da fase de vapor y_{NH_3} , da temperatura de ebulição T_b e da temperatura de orvalho T_o . A diferença entre os resultados computacionais e os valores de referência (Tabela 4.1) permitiram determinar os desvios relativos na composição da fase líquida Δx_{NH_3} , da fase de vapor Δy_{NH_3} , da temperatura de ebulição ΔT_b e da temperatura de orvalho ΔT_o .

A Figura 4.3 apresenta os resultados expressos em erro médio para as composições nas duas fases (Figura 4.3(a)) e para as temperaturas (Figura 4.3(b)). Para todos os modelos testados, o erro nas previsões da composição da fase líquida é superior ao erros de previsão da composição da fase de vapor. A mesma tendência também se verifica para a temperatura onde o erro médio na estimativa do ponto de ebulição é superior ao erro na determinação do ponto de orvalho. O modelo de pressão de vapor de Antoine apresentou excelentes resultados para as condições testadas. Por se tratar de um modelo simples não incluindo as interações entre espécies químicas, a sua utilização foi descartada.

Considerando os modelos de actividade (UNIQUAC, Wilson e NRTL) para os quais existem coeficientes de interação binários para as espécies químicas, foi testada a descrição da fase

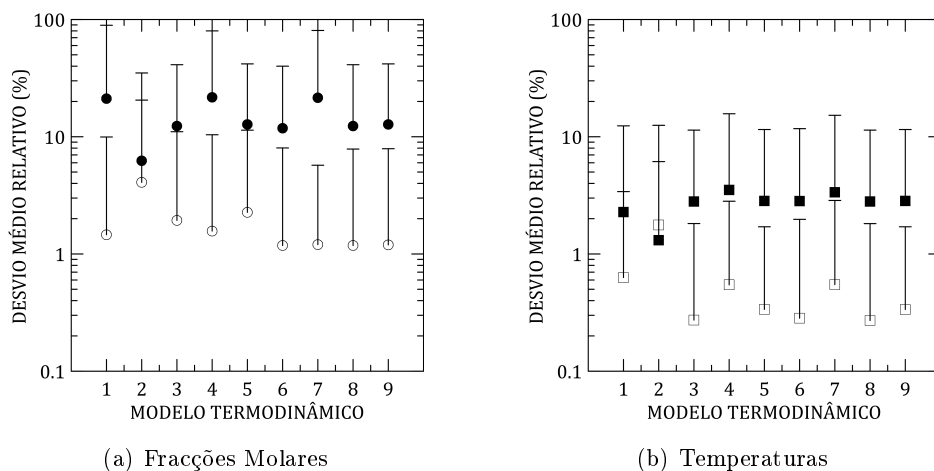


Figura 4.3 Incertezas relativas médias nas previsões das: (a) fracções molares e (b) temperaturas, com utilização de modelos termodinâmicos: 1. UNIQUAC-Ideal, 2. Antoine, 3. Peng-Robinson, 4. Wilson-Ideal, 5. SRK, 6. LKP, 7. NRTL-Ideal, 8. Sour-PR, 9. Sour-SRK. Símbolos: valores médios, Barras de erro: valores máximos. (●) fracção líquida, (○) fracção de vapor, (■) temperatura de ebulição, (□) temperatura de orvalho.

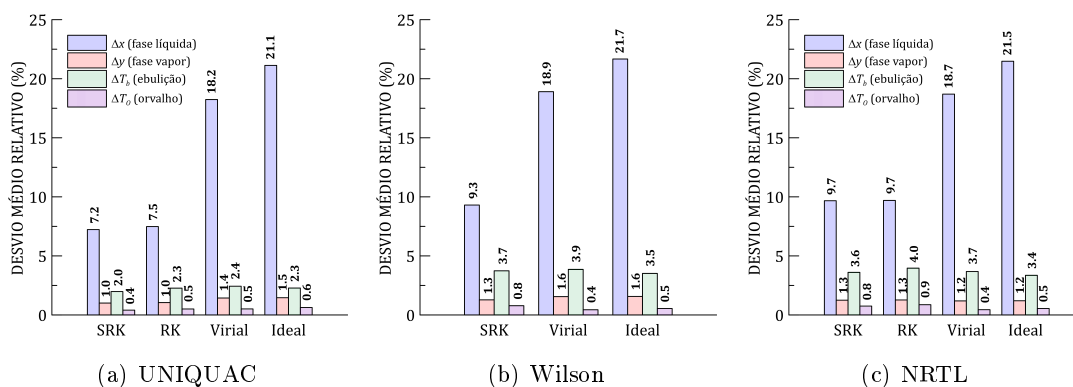


Figura 4.4 Incertezas relativas médias nas previsões dos: (a) modelo UNIQUAC, (b) modelo de Wilson e (c) modelo NRTL. Para cada modelo as fases de vapor foram modeladas como ideais, pela equação de virial, pela equação Redlich-Kwong (RK) e pela equação Soave-Redlich-Kwong (SRK). As quatro barras correspondem aos desvios percentuais médios relativos para a composição das fases líquida e gasosa e temperaturas de ebulição e de orvalho.

de vapor com comportamento ideal, através da equação de virial, pela equação de Redlich-Kwong, e pela equação de Soave-Redlich-Kwong (Figura 4.4). O erro na composição da fase líquida é dependente do modelo de descrição da fase de vapor. As equações SRK e RK são as que produzem menores erros e o UNIQUAC é o melhor modelo termodinâmico de previsão (Figura 4.4(a)). A equação de descrição da fase de vapor influencia muito pouco a estimativa da composição do vapor, e das temperaturas de ebulição e de orvalho.

As Figuras 4.5 e 4.6 representam uma confrontação directa entre os valores usados como referência e as previsões para os três modelos de actividade com a fase de vapor modelada pela equação SRK (Figura 4.5) e pela equação RK (Figura 4.6). Os valores estimados rigorosamente situam-se junto à diagonal dos gráficos.

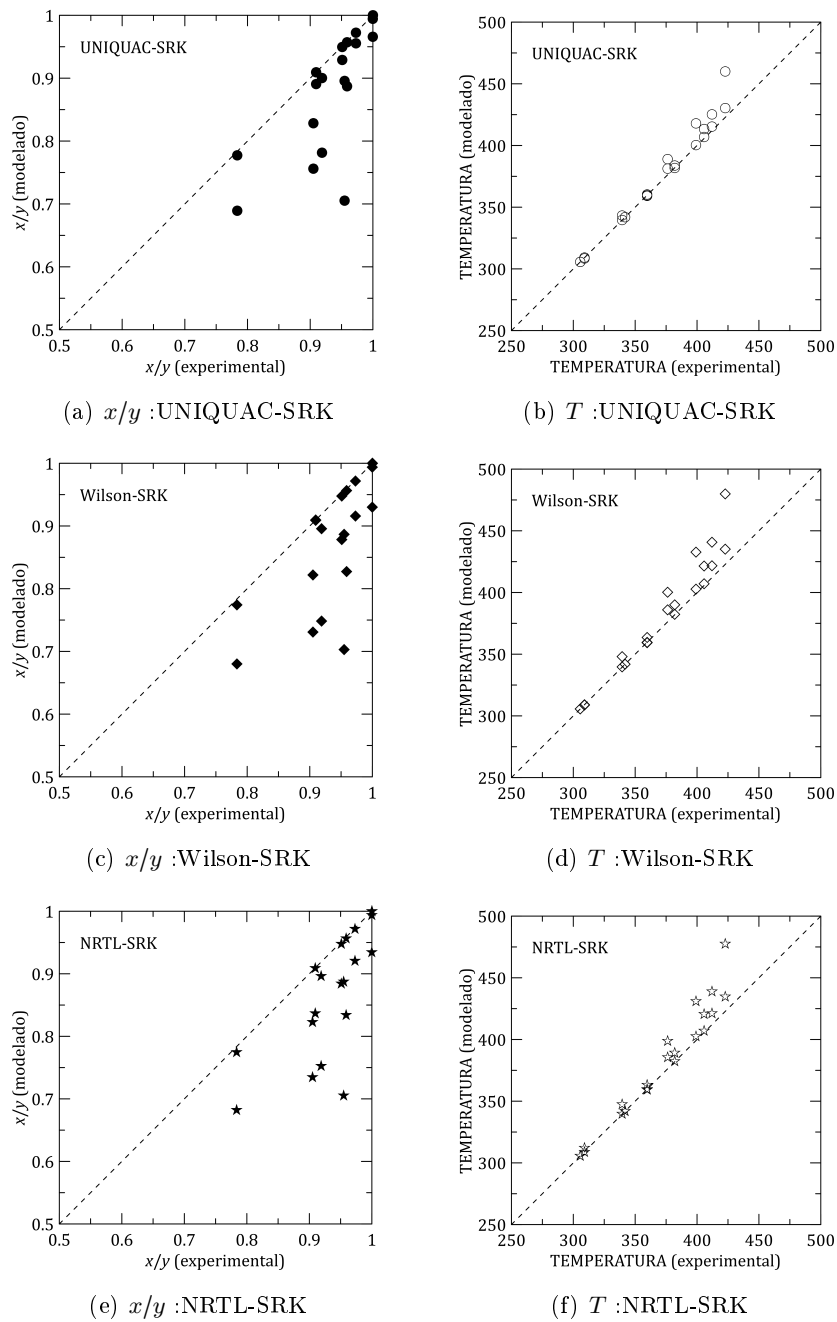


Figura 4.5 Comparação de valores de referência (experimentais) [60] com resultados simulados de razão líquido/vapor da fracção de NH_3 x/y , e das temperaturas T (ebulição e condensação), para três modelos termodinâmicos (UNIQUAC, Wilson e NRTL). Fase de vapor modelada pela equação de estado SRK.

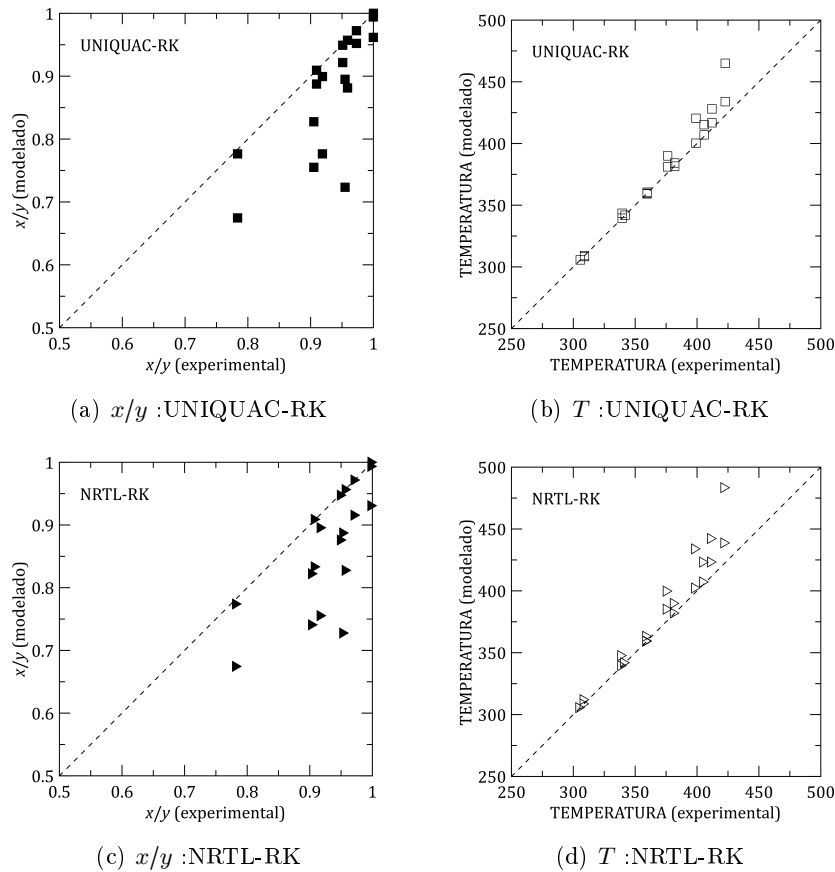


Figura 4.6 Comparação de valores de referência (experimentais) [60] com resultados simulados de razão líquido/vapor da fracção de NH_3 x/y , e das temperaturas T (ebulição e condensação), para dois modelos termodinâmicos (UNIQUAC e NRTL). Fase de vapor modelada pela equação de estado RK.

Os valores de temperaturas encontram-se alinhados junto à diagonal com maiores afastamentos para temperaturas mais altas que correspondem a pressões mais elevadas. Isto significa que os modelos de previsão deixam de ser adequados à medida que a pressão aumenta. Em relação à composição das fases, razão x/y , as previsões são melhores para concentrações elevadas de NH_3 , quando a concentração de água aumenta os desvios tornam-se mais elevados. Não existem diferenças muito significativas entre as previsões com a equação SRK e com a equação RK. As maiores diferenças ocorrem como consequência do modelo de actividade utilizado. O UNIQUAC apresenta melhores resultados do que o NRTL e o Wilson.

Os resultados computacionais permitiram seleccionar como modelo termodinâmico de previsão o modelo UNIQUAC-SRK. Tendo por base os valores para as misturas de amónia-água, a incerteza na previsão da composição da fase líquida é de aproximadamente 7%, da fase de vapor é de 1%, na estimativa da temperatura de ebulição é de 2% e na temperatura de orvalho de 0.4%.

4.3 Simulação do Processo

Na montagem do modelo computacional em AspenHYSYS da instalação de produção de ácido nítrico da ADP foram necessárias algumas adaptações. No simulador HYSYS ainda não estão disponíveis algumas unidades na configuração com que estão presentes na fábrica (*e.g.* os evaporadores). Por isso, foi necessário encontrar soluções alternativas para simular, da melhor maneira possível, o funcionamento da instalação fabril usando os recursos disponíveis no simulador. O modelo numérico no simulador foi montado em estado estacionário, com o pacote de propriedades UNIQUAC - SRK e usando dez espécies químicas (NH_3 , H_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 , HNO_3 , O_2 , N_2 , HNO_2 e N_2O) na simulação do processo.

Tal como referido anteriormente na Secção 3.3, o *flowsheet* da unidade de produção de ácido nítrico está dividido em três sectores essenciais: evaporação, reacção e absorção. Nas secções seguintes descreve-se resumidamente cada um destes sectores na perspectiva de montagem do modelo numérico de simulação. A matéria-prima do processo é o amoníaco na fase líquida que é fornecido a 14 bar, a uma temperatura de 7 °C e com um caudal de 8350 kg/h. Esta corrente de matéria-prima está contaminada com 0.2% (mássico) de H_2O .

4.3.1 Sector de evaporação

Este sector de evaporação tem como objectivo principal vaporizar a matéria-prima de modo a preparar o amoníaco para a reacção de oxidação. É composto por três evaporadores: Evaporador de Amoníaco I (5801-C), Evaporador de Amoníaco II (5802-C) e o Evaporador Auxiliar de NH_3 (5803-C). Após o tratamento da matéria-prima nos três evaporadores, o amoníaco gasoso é misturado e aquecido no Pré-Aquecedor de Amoníaco (5804-C). A Figura 4.7 representa o sector de evaporação do amoníaco, montada no modelo computacional.

Para simular uma unidade de evaporação efectuou-se a associação entre um permutador de calor seguido de um separador *flash* (separador de fases). Deste modo foi possível obter o aquecimento da mistura e a separação de fases necessárias para simular os fenómenos que ocorrem dentro dos evaporadores.

Tal como descrito na Secção 3.3.1, cerca de 98% da matéria-prima é alimentada ao Evaporador de Amoníaco II (5802-C), onde cerca de 70% é evaporada com água. Na saída do evaporador 5802-C, o amoníaco evaporado está a uma pressão de 7.3 bar e a uma temperatura de 15 °C. A corrente líquida do 5802-C é alimentada ao Evaporador de Amoníaco I (5801-C) onde, em conjunto com os restantes 2% da alimentação fresca, é quase completamente evaporado por água de refrigeração de retorno aquecida. A água arrastada com o amoníaco líquido acumular-se no dispositivo receptor do evaporador 5801-C e faz aumentar a temperatura de ebulição. Por esse motivo, a água tem de ser purgada e drenada para o Evaporador Auxiliar de NH_3 (5803-C) onde parte do amoníaco é recuperado por evaporação com aquecimento a vapor. A fracção líquida de água- NH_3 (H_2O amoniacal) é descarregada do evaporador 5803-C e recuperada para reciclagem noutros processos. Esta corrente de água amoniacal tem um caudal de 4.5 kg/h, encontra-se a uma pressão de

7.3 bar, uma temperatura de 100 °C e contem 4.69% (mássico) de NH_3 . Metade amoníaco gasoso gerado nos evaporadores 5801-C e 5802-C é alimentada à instalação de Nitrato de Amónio, os restantes 50% são usados na instalação de ácido nítrico. O amoníaco gasoso à saída dos evaporadores possui um caudal de 4259 kg/h, contendo um teor em NH_3 de 99,86% (mássico), uma temperatura de 21.6 °C e pressão de 7.3 bar.

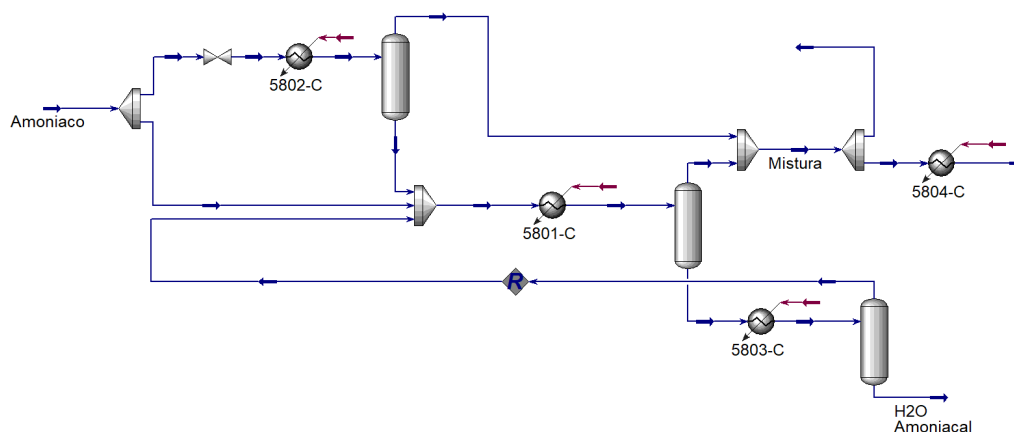


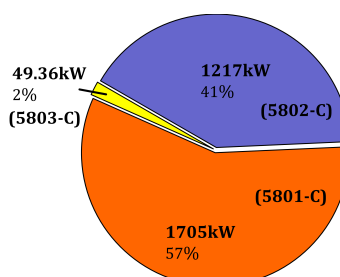
Figura 4.7 Flowsheet do simulador Aspen HYSYS correspondente ao sector de evaporação do amoníaco na unidade de produção de ácido nítrico.

Neste sector, efectuaram-se estudos de sensibilidade para avaliar a influência de algumas variáveis no funcionamento da unidade, nomeadamente no consumo de energia nos evaporadores, na percentagem de remoção de H_2O e na percentagem de perdas de NH_3 . As variáveis consideradas no estudo, e os respectivos valores de referência, foram: a razão de separação do caudal de alimentação de matéria-prima entre os evaporadores 5802-C e 5801-C (referência 0.9893), a fracção da alimentação vaporizada no evaporador 5802-C (referência 0.40), a fracção da alimentação vaporizada no evaporador 5801-C (referência 0.98) e a fracção da alimentação vaporizada no evaporador 5803-C (referência 0.95).

Para estas variáveis, nos respectivos valores de referência indicados, observa-se um consumo energético total nos três evaporadores de 2971 kW, uma percentagem de perdas de NH_3 de 0.003% e uma percentagem de remoção de H_2O de 30.81% na corrente de água amoniacal. A distribuição do consumo energético pelos três evaporadores, nas condições de referência, está representada na Figura 4.8.

O efeito da razão de separação do caudal de alimentação de matéria-prima entre os evaporadores 5802-C e 5801-C no consumo energético dos evaporadores, na remoção de água e nas perdas de amónia está representada na Figura 4.9, para valores entre 0.7 e 1 (toda a

Figura 4.8 Distribuição do consumo energético de aquecimento pelos três evaporadores do processo na situação de referência simulada.



alimentação fresca de amoníaco tratada no evaporador 5802-C). Observa-se que o consumo energético total nos três evaporadores não varia significativamente (diferença máxima de 2 kW). O consumo energético do separador 5802-C aumenta com o aumento da razão de separação, uma vez que o caudal a processar também aumenta. O aumento da razão de separação, corresponde a uma diminuição na percentagem de perdas de NH₃ na corrente H₂O Amoniaca. A percentagem de remoção de H₂O é afectada por esta razão de separação. O aumento da razão de separação reduz a eficiência de remoção de água, passando de uma remoção de 36.36% para uma razão de separação de 0.70 para 30.80% a uma razão de 0.99.

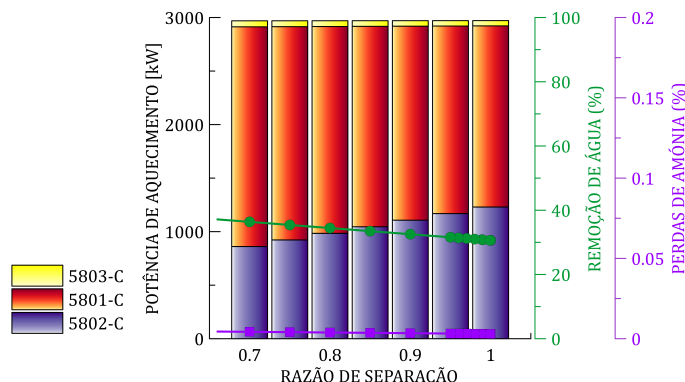
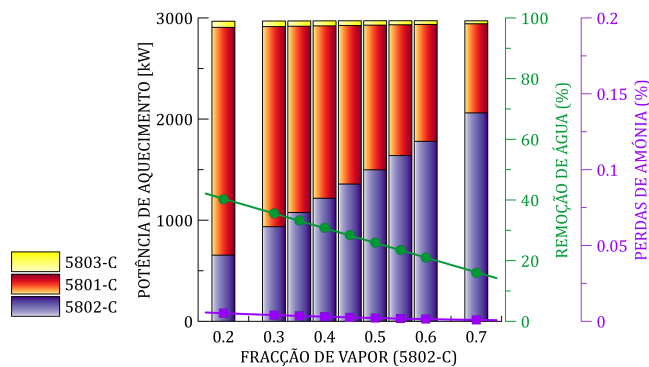


Figura 4.9 Efeito da razão de separação do caudal de alimentação de amoníaco entre os evaporadores 5802-C e 5801-C no consumo energético dos evaporadores, na remoção de água e nas perdas de amónia.

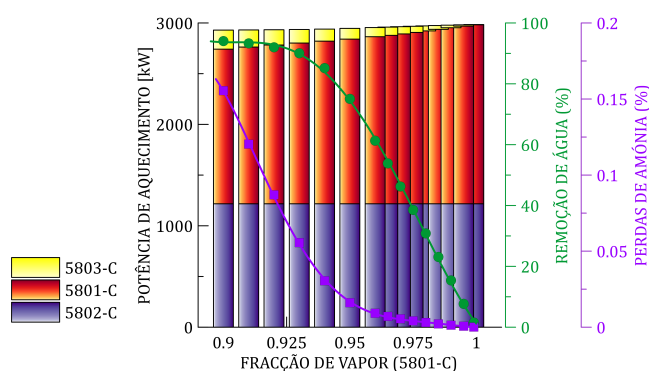
O efeito da fracção da alimentação vaporizada nos evaporadores 5802-C, 5801-C e 5803-C no consumo energético, na remoção de água e nas perdas de NH₃ está representada na Figura 4.10. Nela observam-se diferentes comportamentos no funcionamento da unidade. Apesar do consumo energético total dos três evaporadores nunca variar significativamente com a variação da fracção de vaporizada em cada evaporador, a distribuição do consumo energético nos evaporadores sofre variação em algumas situações.

No evaporador 5802-C, observa-se que com o aumento da fracção de alimentação que é vaporizada, o consumo energético desse mesmo evaporador aumenta significativamente, tendo uma variação de 1407 kW entre os valores de fracção de vapor de 0.2 e 0.7 (Figura 4.10(a)). No evaporador 5801-C, o aumento da fracção vaporizada não afecta o seu consumo energético, diminuindo ligeiramente o consumo energético do evaporador 5803-C em apenas 185 kW, quando a fracção vaporizada varia entre 0.9 e 1 (Figura 4.10(b)). No evaporador 5803-C, a fracção vaporizada não afecta a distribuição de energia. As percentagens de remoção de H₂O e de perdas de NH₃ apresentam um comportamento semelhante sob o efeito das evaporações efectuadas nos evaporadores 5802-C e 5803-C (Figuras 4.10(a) e 4.10(c)). Observando-se uma redução insignificante nas perdas de NH₃ e uma diminuição da remoção de H₂O mais significativa (24,19% para o 5802-C e 21,27% para o 5803-C). Mas na variação da fracção de vaporizada no evaporador 5801-C (Figura 4.10(b)), observa-se

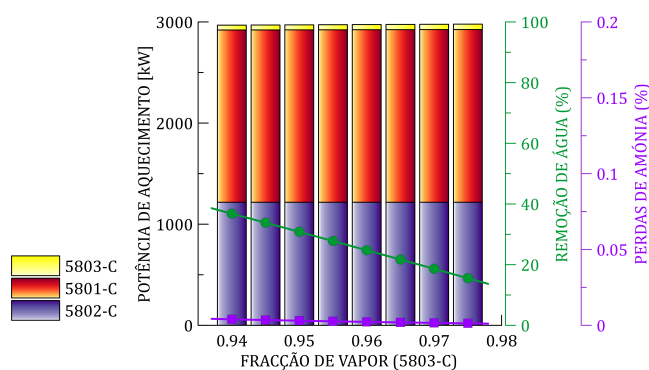
que as percentagens de remoção de H_2O e de perdas de NH_3 exibem um comportamento diferente, apresentando uma diminuição, em ambas, muito mais extensa e não linear.



(a) Fracção vaporizada no 5802-C



(b) Fracção vaporizada no 5801-C



(c) Fracção vaporizada no 5803-C

Figura 4.10 Efeito da fracção de vaporização nos evaporadores: (a) 5802-C, (b) 5801-C, e (c) 5803-C, no consumo de energia de aquecimento, na remoção de água e nas perdas de amônia.

Tendo em conta os resultados obtidos através do modelo numérico, é possível concluir que o processo pode beneficiar de uma redução da razão de separação do caudal de alimentação de amoníaco entre os evaporadores 5802-C e 5801-C, de modo a aumentar a percentagem de remoção de H_2O . O aumento da percentagem de perdas de NH_3 que resultaria deste

aumento da razão de separação não é significativo o suficiente para ser considerado uma desvantagem.

4.3.2 Sector de tomada de ar

Este sector da tomada de ar tem como objectivo o tratamento e preparação do ar atmosférico de modo a poder reagir no processo. Este ar entra no processo com um caudal de 77017 kg/h à pressão e temperatura ambiente. Neste caso de estudo considerou-se a temperatura de 29 °C como valor de referência. Esta secção do processo é composta pelo Compressor de Ar (5801-J) e pelo Aquecedor de Gás de Cauda I (5809-C). O Filtro de Tomada de Ar (5802-G) foi ignorado na montagem do modelo computacional porque não é possível quantificar nem qualificar a variabilidade das impurezas no ar atmosférico, por isso não foram consideradas. A Figura 4.11 representa o sector de tomada de ar atmosférico implementada no simulador numérico.

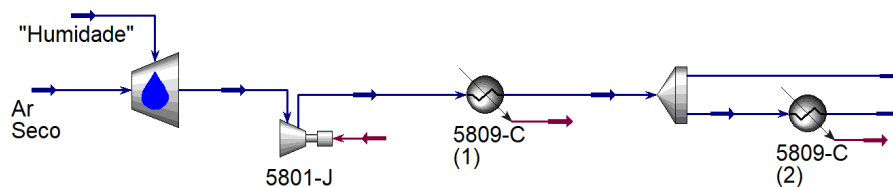


Figura 4.11 Flowsheet do simulador Aspen HYSYS correspondente ao sector de tomada de ar atmosférico no processo de produção de ácido nítrico.

Para simular o ar húmido considerou-se no HYSYS uma corrente de ar seco e uma função de saturação que calcula a quantidade de vapor de água a adicionar ao ar seco. Como situação de referência, considerou-se para a humidade relativa do ar atmosférico o valor de 50%. Devido às características do Aquecedor de Gás de Cauda I (5809-C), foi necessário dividir este equipamento em duas unidades, 5809-C (1) e 5809-C (2). O ar atmosférico é captado à temperatura de 29 °C, o compressor 5801-J comprime-o até 6 bar o que aumenta a temperatura até 267.5 °C. O arrefecedor 5809-C (1) reduz a temperatura do ar comprimido para 235 °C. Um caudal de 12940 kg/h de ar a 235 °C é desviado para a Torre de Branqueamento (5802-E). Os restantes 64175 kg/h de ar continuam o arrefecimento no 5809-C (2) até 85 °C, tendo como destino o Misturador Ar-Amoníaco (5801-L).

Testou-se o efeito da humidade relativa do ar atmosférico nos consumos energéticos do compressor 5801-J e do arrefecedor 5809-C. Para o valor de referência de 50% de humidade, o compressor consome 5358 kW e o arrefecedor permuta 1316 kW. Quando a humidade relativa do ar varia de 0% até 100%, verifica-se um aumento de 187 kW no consumo do compressor e uma diminuição de somente 1 kW no arrefecedor. Estes valores correspondem a uma variação muito pequena em relação aos valores de referência da energia ($\pm 1.73\%$ no compressor e $\pm 0.08\%$ no arrefecedor). Estes resultados levam à conclusão que a humidade do ar tem um efeito muito reduzido no consumo energético deste sector.

4.3.3 Sector de oxidação

O sector da oxidação do amoníaco é onde ocorre a reacção de oxidação do amoníaco pelo oxigénio do ar atmosférico (Equação 3.1) sendo formado NO e NO₂. Na Figura 4.12 está representado o modelo numérico montado para a simulação da oxidação do amoníaco.

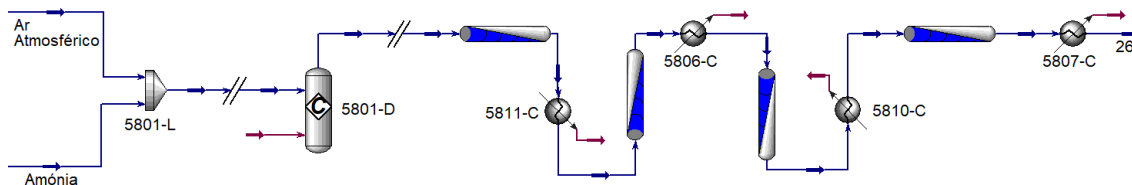
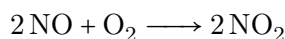
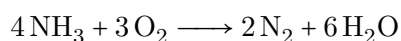
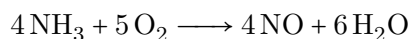


Figura 4.12 Flowsheet do modelo montado no simulador Aspen HYSYS correspondente ao sector de oxidação do amoníaco no processo de produção de ácido nítrico.

A alimentação deste sector é feita através da mistura de uma corrente de ar atmosférico comprimido (64175 kg/h), proveniente do sector de tomada de ar (Secção 3.3.2), e uma corrente de amónia (4259 kg/h) com pureza mássica de NH₃ de 99,87%, proveniente do sector de evaporação (Secção 3.3.1). A mistura gasosa NH₃/O₂/N₂ (68434 kg/h), alimenta o reactor de oxidação de amoníaco a 214 °C e 6 bar, possuindo o valor de 1.85 para a razão molar O₂/N₂. No modelo numérico o reactor (5801-D) é representado por um reactor do tipo conversão. Para simular as reacções químicas de oxidação foi criado um pacote de reacções (*reaction set*) ao qual foram adicionadas três reacções.

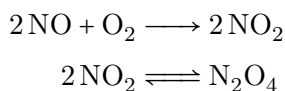


Na primeira reacção (Equação 3.1) foi definida uma percentagem de conversão de 95.78% com a amónia como reagente limitante. A segunda reacção (Equação 3.5) tem definida uma percentagem de conversão de 4.22%, também com o NH₃ como espécie limitante. A última reacção (Equação 3.8) tem conversão de 26.01% e o NO como reagente limitante. Estes valores de conversão foram determinados para condições típicas de funcionamento do reactor de oxidação, calculados com base nas equações cinéticas apresentadas anteriormente na “Cinética reaccional do processo” (Secção 3.2).

A corrente gasosa de saída do reactor (5801-D) a 300 °C possui uma concentração mássica de NO de 7.76% e de NO₂ de 4.18%, com a amónia completamente consumida. A exotermicidade das reacções geram a produção de 14990 kW de energia térmica, usada na produção de vapor de água.

A reacção de oxidação do NO a NO₂ (Equação 3.8), é favorecida por baixas temperaturas, podendo ocorrer ao longo da linha de tubagens e permutadores de calor, até à coluna de absorção. Para a simulação deste efeito reactivo assumiu-se que as tubagens e os permutadores de calor funcionam igualmente como reactores. Construiu-se um novo *reaction set*

(mecanismo reaccional) designado por “fase gasosa” formado pelas Equações 3.8 e 3.9.



A Equação 3.8 foi definida como cinética na fase vapor (pressão parcial em atmosferas) e NO como reagente limitante. Os coeficientes cinéticos considerados foram: pré-exponencial de 0.062 kmol/s m³ e energia de activação de 5421.6 kJ/kmol. A segunda reacção (Equação 3.9) foi definida como de equilíbrio, ocorrendo na fase vapor (pressões parciais em atmosferas) e cuja constante de equilíbrio k_{eq} é calculada pela Equação 4.3.

$$\ln k_{eq} = \frac{6866}{T(\text{K})} - 2108 \tag{4.3}$$

O *reaction set* “fase gasosa” foi associado a quatro elementos correspondentes aos permutadores de calor: 5811-C, 5806-C, 5810-C e 5807-C. A corrente de saída do reactor com o caudal de 68434 kg/h a 300 °C, circula sequencialmente pelas tubagens através destes permutadores de calor. As dimensões estimadas para as tubagens e permutadores de calor nesta linha são apresentadas na Tabela 4.2. A temperatura de saída do reactor vai progressivamente baixando ao longo dos permutadores de calor e a concentração de NO₂ vai aumentando como resultado da Equação 3.8. O NO₂ passa de 4.2% (massa) na saída do reactor de oxidação para 11.4% (massa) na saída do quarto permutador 5807-C. A composição de NO tem um comportamento inverso, passa de 7.8% (massa) na saída do reactor para 3.0% (massa) na saída do permutador 5807-C.

Tabela 4.2 Características e condições de funcionamento simuladas para a linha de quatro permutadores de calor na saída do reactor de oxidação da amónia. As concentrações de NO e NO₂ referem-se à saída do permutador de calor e estão expressas em fracção mássica.

Permutador	Potência (kW)	$T_{saída}$ (°C)	Volume (m ³)	t_R (s)	[NO]	[NO ₂]
5811-C	1472	258	11.97	2.2	0.063	0.064
5806-C	2006	181	11.67	2.3	0.054	0.077
5810-C	1189	156	59.19	13.6	0.037	0.103
5807-C	1330	107	57.50	14.1	0.030	0.114

Nesta etapa, a reacção de dimerização do NO₂ (Equação 3.9), na fase de vapor, tem pouco significado, apresentando conversões muito baixas ao longo dos permutadores de calor. No permutador 5810-C a conversão é de somente 0.09% e no permutador 5807-C de 0.28%. A fracção de N₂O₄ na saída do permutador de calor 5807-C é de 0.04% (massa).

4.3.4 Sector de absorção

O último sector da fábrica a ser simulado foi o sector de absorção, que é o culminar do processo produtivo. Nele, o NO₂ e N₂O₄ são transformados na fase líquida em ácido nítrico. Na Figura 4.13 está representado o modelo numérico da simulação desta secção.

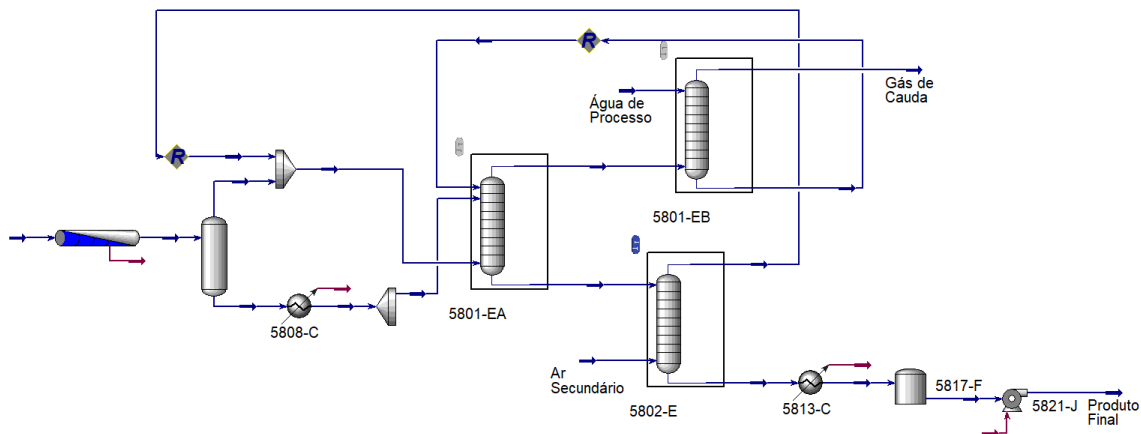
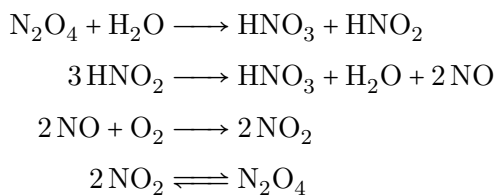


Figura 4.13 Flowsheet do modelo montado no simulador Aspen HYSYS correspondente ao sector de absorção no processo de produção de ácido nítrico.

Este sector é alimentado pela corrente de saída do permutador 5807-C, do sector de oxidação (Secção 4.3.3). A corrente de ácido fraco entra no Condensador Arrefecedor (5808-C) construído no simulador pela junção de três unidades diferentes. A primeira unidade consiste num reactor de escoamento pistão, onde ocorrerem as reacções de formação do HNO_3 na fase líquida. A segunda unidade é um separador *flash* onde ocorre a separação de fases e, por fim, um arrefecedor onde é reduzida a temperatura da fase líquida, que alimenta a coluna de absorção. Devido ao arrefecimento, no condensador 5808-C a mistura gasosa condensa parcialmente, promovendo as reacções de formação de ácido nítrico descritas na Secção 3.2.2. Para simular estas reacções químicas que ocorrem neste condensador foi criado um mecanismo (*reaction set*) ao qual foram adicionadas quatro reacções (Equações 3.17, 3.18, 3.8 e 3.9).



A Equação 3.17 foi definida como cinética de primeira ordem em fase líquida (concentração de N_2O_4 em kmol/m^3) onde o N_2O_4 é o reagente limitante. Os coeficientes cinéticos considerados foram: pré-exponencial de 4165 kmol/s m^3 e energia de activação de 34414 kJ/kmol . A segunda reacção (Equação 3.18) foi igualmente definida como cinética em fase líquida com o HNO_2 como reagente limitante. Os coeficientes cinéticos considerados para esta reacção foram: pré-exponencial de $2191.7 \text{ kmol/s m}^3$ e energia de activação de 51550 kJ/kmol . Esta reacção é de quarta ordem em relação ao HNO_2 e de ordem -2 em relação do NO (concentrações em kmol/m^3). A terceira reacção (Equação 3.8) ocorre na fase gasosa e foi definida como cinética de segunda ordem em relação ao NO e de primeira ordem em relação ao O_2 . As concentrações das espécies são expressas em atm com o NO como reagente limitante. Os coeficientes cinéticos considerados para esta reacção foram: pré-exponencial de 5 kmol/s m^3 e energia de activação de 5421.6 kJ/kmol . A quarta reacção

(Equação 3.9) foi definida como de equilíbrio, ocorrendo na fase de vapor (pressões parciais em atmosferas), e constante de equilíbrio igual a 1.18 (valor constante). A reactividade indicada acima possui algumas alterações relativamente à cinética das reacções apresentadas anteriormente na Secção 3.2. Este mecanismo reaccional requer ainda afinação.

No condensador 5808-C ocorre separação de fases. No topo sai a corrente gasosa, contendo óxidos nitrosos, que se vai misturar com a saída da corrente do topo da Torre de Branqueamento (5802-E) para entrar na base da coluna de absorção 5801-EA. Na base do condensador 5808-C, a corrente líquida de ácido nítrico fraco sai a uma temperatura de 45 °C directamente para o prato de alimentação da coluna 5801-EA, que depende da necessidade do processo.

A corrente de saída do topo coluna 5801-EA é introduzida na base da coluna 5801-EB. Do topo desta segunda coluna sai uma corrente designada por gás de cauda (para o tratamento catalítico) e da base retira-se uma corrente líquida de reciclo que retorna à coluna 5801-EA, sendo alimentada no topo. A corrente líquida na base da coluna 5801-EA irá alimentar a torre de branqueamento 5802-E que, juntamente com o ar secundário proveniente da secção de tomada de ar atmosférico, permitirá obter a solução de HNO_3 que é arrefecido pelo permutador de calor 5813-C e armazenado no tanque de produto final 5817-F.

Não foi possível explorar os resultados estimados pelo simulador por falta de possibilidade em concluir este sector no AspenHYSYS.

Capítulo 5

Conclusões

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado e são sugeridas metas para trabalho futuro.

5.1 Principais conclusões

O objectivo desta dissertação é o de contribuir para a caracterização e análise ao funcionamento da unidade industrial de produção de ácido nítrico da empresa ADP - Fertilizantes (Lavradio). Para isso, foi efectuado um acompanhamento local da laboração da fábrica durante, um período aproximado de seis meses, de modo a ganhar a compreensão e *know-how* suficiente para proceder à modelização e simulação numérica em Aspen HYSYS. No simulador estão incluídos os sectores de: i) evaporação, ii) tomada de ar atmosférico, iii) oxidação da amónia e iv) absorção.

Seguidamente descreve-se as principais conclusões que foram possíveis obter no âmbito deste trabalho.

A informação recolhida, em ambiente fabril, é essencial para montar no simulador de processos Aspen HYSYS um modelo numérico aproximado, com o qual é possível simular o funcionamento da instalação de produção de ácido nítrico. O ambiente de fábrica tem nuances e particularidades distintas do âmbito académico, às quais houve necessidade de ambientar-me para conseguir adquirir o conhecimento do processo, essencial à realização do presente trabalho.

Apesar do Aspen HYSYS ser um simulador potente e completo, não deixa de ter limitações. Os modelos numéricos nos quais assentam a estimativa das propriedades dos compostos não deixam de ser aproximações da realidade e em alguns casos, neste trabalho, houve necessidade de alguma inventividade na procura de soluções para simular certas unidades que existiam em ambiente fabril mas não existiam no simulador. A simulação numérica tem ainda um longo caminho a percorrer.

Compilar a lista de espécies químicas é uma das primeiras operações nas simulações de processos, mas a mais importante é, provavelmente, a escolha do pacote de propriedades. Esta selecção é uma etapa crucial na simulação do processo. A precisão e fiabilidade dos resultados da simulação dependem do quão adequado é o pacote de propriedades que está a ser utilizado. A selecção do modelo termodinâmico utilizado nas simulações baseou-se na avaliação do comportamento físico de misturas binárias amónia-água, em condições de elevada concentração de amónia. Foi analisada a dependência do calor específico da

amónia em fase gasosa e em fase líquida e avaliado o equilíbrio líquido-vapor de misturas amónia-água para seis modelos termodinâmicos diferentes. Os resultados computacionais permitiram seleccionar como modelo termodinâmico mais adequado para a previsão o modelo UNIQUAC-SRK. Tendo por base os valores para as misturas de amónia-água, a incerteza na previsão da composição da fase líquida é inferior a 7%, da fase de vapor é de 1%. A estimativa da temperatura de ebulição da amónia possui incertezas de 2% e a estimativa de temperatura de orvalho de 0.4%. O calor específico da amónia estimado pelo modelo UNIQUACK-SRK tem incertezas médias para a fase de vapor inferiores a 0.5% e para a fase líquida da ordem dos 5%.

Na simulação do processo, no sector de evaporação, observa-se que o efeito da razão de separação do caudal de alimentação de matéria-prima entre os evaporadores 5802-C e 5801-C não afecta o consumo energético total (diferença máxima de 2 kW). O aumento da razão de separação reduz a eficiência de remoção de água, passando de uma remoção de 36% para uma razão de separação de 0.70 para 30.8% a uma razão de 0.99. Apesar do consumo energético total dos três evaporadores nunca variar significativamente com a variação da fracção de vaporizada em cada evaporador, a distribuição do consumo energético nos evaporadores sofre variação em algumas situações. Tendo em conta os resultados obtidos através do modelo numérico, é possível concluir que o processo pode beneficiar de uma redução da razão de separação do caudal de alimentação de amoníaco entre os evaporadores 5802-C e 5801-C de modo a aumentar a percentagem de remoção de H₂O. O aumento da percentagem de perdas de NH₃, que resultaria deste aumento da razão de separação, não é significativo o suficiente para ser considerado uma desvantagem.

No sector da tomada de ar testou-se o efeito da humidade relativa do ar atmosférico nos consumos térmicos e eléctricos. Para o valor de referência de 50% de humidade, o compressor consome 5358 kW de energia eléctrica e o arrefecedor permuta 1316 kW de energia térmica. Quando a humidade relativa do ar varia de 0% até 100%, verifica-se um aumento de 187 kW no consumo do compressor e uma diminuição de somente 1 kW no arrefecedor. Estes valores correspondem a uma variação muito pequena em relação aos valores de referência da energia ($\pm 1.73\%$ no consumo eléctrico e $\pm 0.08\%$ no consumo térmico). Estes resultados levam à conclusão que a humidade do ar tem um efeito muito reduzido no consumo energético deste sector, sendo maior o impacto no consumo eléctrico.

Não houve oportunidade de afinar os sectores da oxidação e absorção do processo, por isso não foi possível efectuar a análise de sensibilidade a estes sectores e retirar conclusões acerca do ponto óptimo de funcionamento.

5.2 Trabalho futuro

Num projecto desta dimensão e ambição, e agora que terminou fica a vontade de continuar e fazer muito mais. Deixo aqui algumas sugestões para trabalho futuro, no âmbito do objectivo deste trabalho:

- Conclusão da modelação do sector de absorção e de tratamento catalítico. Avaliar a cinética dentro das colunas.
- Simulação das utilidades do processo, *i.g.* a produção de vapor. Optimização energética do processo.
- Extensão do estudo do pacote de propriedades para todas as substâncias envolvidas no processo.
- Avaliação de outros simuladores, como o Aspen Plus. Avaliar que vantagens podem trazer à simulação numérica do processo.
- Diversificação das análises de sensibilidade para os diferentes sectores do processo, de modo a proceder a uma optimização do produto final e de custos das utilidades.

Referências

- [1] J. M. Silva and I. M. Joao, “Designing Experiments with Aspen HYSYS Simulation to improve Distillation Systems,” *International Conference of the Portuguese Society for Engineering Education*, 2016.
- [2] J. Haydary, *Chemical Process Design and Simulation: Aspen Plus and Aspen Hysys Applications*. Wiley, Mar. 2019.
- [3] S. Y. Siddiki, M. Afroz, G. Munib, and M. Amin, “Simulation of production of nitric acid,” 11 2015.
- [4] *Manual de Acolhimento: ADP Fertilizantes*, 2019.
- [5] Fertiberia S. A., “Informe Anual del Ejercicio 2019,” tech. rep., Fertiberia, <https://www.grupofertiberia.com/media/605578/fertiberia-informe-anual-2019.pdf>, 2019.
- [6] P. E. Corporation, “Understanding the 3 different nitric acid production processes.” <https://www.phxequip.com/resource-detail.1/understanding-the-3-different-nitric-acid-production-processes.aspx>, Nov. 2019. Consultado a: 2021-05-25.
- [7] E. Commision, “Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on: Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers,” techreport, Aug. 2007.
- [8] M. B. Hocking, “11 - Ammonia, Nitric Acid and Their Derivatives,” in *Handbook of Chemical Technology and Pollution Control (Third Edition)* (M. B. Hocking, ed.), pp. 321–364, San Diego: Academic Press, third edition ed., 2005.
- [9] M. Thiemann, E. Scheibler, and K. W. Wiegand, *Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides*, ch. ULLMANN’S Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [10] E. J. Nowak, “Catalytic oxidation of ammonia on platinum,” *Chemical Engineering Science*, vol. 21, no. 1, pp. 19–27, 1966.
- [11] M. M. Martin, “Chapter 6 - Nitric acid,” in *Industrial Chemical Process Analysis and Design* (M. M. Martin, ed.), pp. 299–345, Boston: Elsevier, 2016.
- [12] G. Nettesheim, “Zundgrenzen des Systems NH₃/N₂/O₂ bis 130 atm,” *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 41, no. 13, pp. 773–775, 1969.
- [13] T. P. Hignett, *Ammonium Salts, Nitric Acid, and Nitrates*. In: *Fertilizer Manual. Developments in Plant and Soil Sciences*, vol. vol. 15. Dordrecht: Springer, 1985.

- [14] V. A. Sadykov, L. A. Isupova, I. A. Zolotarskii, L. N. Bobrova, A. Noskov, V. N. Parmon, E. A. Brushtein, T. V. Telyatnikova, V. I. Chernyshev, and V. V. Lunin, "Oxide catalysts for ammonia oxidation in nitric acid production: properties and perspectives," *Applied Catalysis A: General*, vol. 204, no. 1, pp. 59–87, 2000.
- [15] A. R. McCabe and G. D. W. Smith, "The Oxidation of Rhodium-Platinum. A Study By Field Ion Microscopy and Imaging Atom Probe Techniques," *Platinum Metals Review*, vol. 27, no. 1, pp. 19 – 25, 1983.
- [16] R. M. Heck, J. C. Bonacci, W. R. Hatfield, and T. H. Hsiung, "A new research pilot plant unit for ammonia oxidation processes and some gauze data comparisons for nitric acid process," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 21, no. 1, pp. 73–79, 1982.
- [17] J. Perez-Ramirez, E. V. Kondratenko, G. Novell-Leruth, and J. M. Ricart, "Mechanism of ammonia oxidation over PGM (Pt, Pd, Rh) wires by temporal analysis of products and density functional theory," *Journal of Catalysis*, vol. 261, no. 2, pp. 217–223, 2009.
- [18] J. Perez-Ramirez and B. Vigeland, "Lanthanum ferrite membranes in ammonia oxidation: Opportunities for pocket-sized nitric acid plants," *Catalysis Today*, vol. 105, no. 3, pp. 436–442, 2005. 2nd International Conference on Structured Catalysts and Reactors ICOSCAR-2.
- [19] M. Thiemann, E. Scheibler, and K. W. Wiegand, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 24, ch. Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides. Wiley-VCH, 2012.
- [20] M. Bodenstein, "Bildung und Zersetzung der höheren Stickoxyde," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 100, no. 1, pp. 68 – 123, 1922.
- [21] W. T. Richards and J. A. Reid, "The Velocity of Dissociation of Nitrogen Tetroxide by the Method of Sound Waves," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, no. 7, pp. 3014–3015, 1932.
- [22] R. M. Counce, "A Literature Review of Nitrogen Oxide Absorption Into Water and Dilute Nitric Acid," resreport ORNL/TM-5921, Oak Ridge National Laboratory, Union Carbide Corporation, Aug. 1977. Chemical Technology Division.
- [23] A. ul Rauf Salman, B. C. Enger, X. Auvray, R. Lodeng, M. Menon, D. Waller, and M. Ronning, "Catalytic oxidation of NO to NO₂ for nitric acid production over a Pt/Al₂O₃ catalyst," *Applied Catalysis A: General*, vol. 564, pp. 142–146, 2018.
- [24] S. P. S. Andrew and D. Hanson, "D1. the dynamics of nitrous gas absorption," *Chemical Engineering Science*, vol. 14, no. 1, pp. 105–113, 1961.
- [25] M. M. Wendel and R. L. Pigford, "Kinetics of nitrogen tetroxide absorption in water," *AIChE Journal*, vol. 4, no. 3, pp. 249–256, 1958.

- [26] U. Hoffmann and G. Emig, “Auslegung von Kolonnen für die Nitrosegas-Absorption bei der Salpetersäure-Herstellung,” *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 51, no. 5, pp. 516–517, 1979.
- [27] E. Abel and H. Schmid *Z. Phys. Chem.*, vol. 132, pp. 55–63, 1928.
- [28] E. Abel and H. Schmid *Z. Phys. Chem.*, vol. 134, pp. 279–301, 1928.
- [29] J. J. Carberry, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*. McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 2001. pp. 289-293.
- [30] W. Brotz and F. Schnur, “Chemische Reaktionstechnik,” *Chem. React. Eng. Eur. Symp, lct 1957*, 1957. Amsterdam.
- [31] C. Toniolo and G. Giammarco *C. R. Congr. Int. Chim. Ind.*, vol. 4, pp. 829–859, 1932.
- [32] J. J. L. Lee and B. S. Haynes, “Process intensification writ large with microchannel absorption in nitric acid production,” *Chemical Engineering Science*, vol. 169, pp. 140–150, 2017. Section 1 : Special Issue on Multiphase Microfluidic Engineering; Edited by Krishna Nigam, Volker Hessel, Chun-Xia Zhao and Anton Middelberg; and Section 2 : Special issue of selected papers from CFD in the minerals and process industries; Edited by David F. Fletcher, Niels G. Deen, Petar Liovic, M. Philip Schwarz, Peter J. Witt.
- [33] Z. Wang, G. Lv, C. Zhang, and X. Sun, “Catalytic oxidation mechanism of NO to HNO₃ on TiO₂ (101) and (001) surfaces and the influence factors on NO removal: A DFT study,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 1, p. 104643, 2021.
- [34] P. Avila, C. Barthelemy, A. Bahamonde, and J. Blanco, “Catalyst for NO_x removal in nitric-acid plant gaseous effluents,” *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 27, no. 3, pp. 443–447, 1993. First Ibero-American Conference on the Atmospheric Environment, CIAMAA91/ACAE91.
- [35] J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, K. Schoffel, and J. A. Moulijn, “Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today?,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 44, no. 2, pp. 117–151, 2003.
- [36] F. Luck and J. Roiron, “Selective catalytic reduction of NO_x emitted by nitric acid plants,” *Catalysis Today*, vol. 4, no. 2, pp. 205–218, 1989.
- [37] M. Kashif, M. Yuan, M. Abdulllah, and Y. Su, “Fully selective catalytic oxidation of NO to NO₂ over most active Ga-PCH catalyst,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, no. 2, p. 103524, 2020.
- [38] J. Blanco, P. Avila, S. Suárez, M. Yates, J. A. Martin, L. Marzo, and C. Knapp, “CuO/NiO monolithic catalysts for NO_x removal from nitric acid plant flue gas,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 97, no. 1, pp. 1–9, 2004.

- [39] G. Giecko, T. Borowiecki, W. Gac, and J. Kruk, "Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts for the N₂O decomposition in the nitric acid industry," *Catalysis Today*, vol. 137, no. 2, pp. 403–409, 2008. AWPA Symposium 2007.
- [40] X. Xu, H. Xu, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, "SBA-15 based catalysts in catalytic N₂O decomposition in a model tail-gas from nitric acid plants," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 53, no. 4, pp. 265–274, 2004.
- [41] E. Tabor, G. Sadvoska, M. Bernauer, P. Sazama, J. Novakova, V. Fila, T. Kmjec, J. Kohout, K. Zaveta, and Z. Sobalik, "Feasibility of application of iron zeolites for high-temperature decomposition of N₂O under real conditions of the technology for nitric acid production," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 240, pp. 358–366, 2019.
- [42] R. W. van den Brink, S. Booneveld, J. R. Pels, D. F. Bakker, and M. J. F. M. Verhaak, "Catalytic removal of N₂O in model flue gases of a nitric acid plant using a promoted Fe zeolite," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 32, no. 1, pp. 73–81, 2001.
- [43] R. W. van den Brink, S. Booneveld, M. J. F. M. Verhaak, and F. A. de Bruijn, "Selective catalytic reduction of N₂O and NO_x in a single reactor in the nitric acid industry," *Catalysis Today*, vol. 75, no. 1, pp. 227–232, 2002. Environmental Catalysis: a step forward.
- [44] Y. Wu, X. Ni, A. Beaurain, C. Dujardin, and P. Granger, "Stoichiometric and non-stoichiometric perovskite-based catalysts: Consequences on surface properties and on catalytic performances in the decomposition of N₂O from nitric acid plants," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 149–157, 2012.
- [45] Y. Wu, C. Dujardin, C. Lancelot, J. P. Dacquin, V. I. Parvulescu, M. Cabié, C. R. Henry, T. Neisius, and P. Granger, "Catalytic abatement of NO and N₂O from nitric acid plants: A novel approach using noble metal-modified perovskites," *Journal of Catalysis*, vol. 328, pp. 236–247, 2015.
- [46] Z.-Y. Guo, X.-C. Liu, H.-D. Huang, and P.-Y. Yang, "Catalytic oxidation of NO at low concentrations by carbon nanofibers near room temperature," *New Carbon Materials*, vol. 36, no. 2, pp. 401–408, 2021.
- [47] L. A. Gomes, "Qualidade do ar em zonas industriais análise dos padrões temporais e espaciais de ozono e de óxidos de azoto na zona industrial urbana de Mirandela (Portugal)," *mathesis*, Escola Superior Agrária, Instituto Politécnico de Bragança, 2020.
- [48] I. B. Chatterjee and J. B. Joshi, "Modeling, simulation and optimization: Mono pressure nitric acid process," *Chemical Engineering Journal*, vol. 138, no. 1, pp. 556–577, 2008.
- [49] L. Hellmer *Chem. Ing. Tech.*, vol. 55, no. 6, pp. 420–424, 1972.

- [50] E. Roj and M. Wilk, "Simulation of an absorption column performance using feed-forward neural networks in nitric acid production," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 22, pp. S909–S912, 1998. European Symposium on Computer Aided Process Engineering-8.
- [51] K. W. Wiegand, E. Scheibler, and M. Thiemann, "Computation of plate columns for NO_x absorption by a new stag-to-stage method," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 13, pp. 289–297, 1990.
- [52] R. M. Counce and J. J. Perona, "A Mathematical Model for Nitrogen Oxide Absorption in a Sieve-Plate Column," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 19, no. 3, pp. 426–431, 1980.
- [53] M. P. Pradhan, N. J. Suchak, P. R. Walse, and J. B. Joshi, "Multicomponent gas absorption with multiple reactions: modelling and simulation of NO_x absorption in nitric acid manufacture," *Chemical Engineering Science*, vol. 52, no. 24, pp. 4569–4591, 1997. Festschrift for Professor M. M. Sharma.
- [54] H. Holma and J. Sohlo, "A mathematical model of an absorption tower of nitrogen oxides in nitric acid production," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 3, no. 1, pp. 135–141, 1979.
- [55] ADP, *Manual de Operação da Fábrica de Ácido Nítrico*, second revised edition ed., 2018.
- [56] ThyssenKrupp, "Nitric acid plants," Feb. 2019.
- [57] S. Mondal, M. F. Uddin, S. Majumder, and J. Pokhrel, "HYSYS Simulation of Chemical Process Equipments," Sept. 2015.
- [58] M. K. A. Hamid, *Hysys: An Introduction to Chemical Engineering Simulation*. Universiti Teknologi Nalaysia, 2007.
- [59] M. Appl, *Ammonia: Principles and Industrial Practice*. Wiley-VCH, Mar. 1999.
- [60] S. S. H. Rizvi and R. A. Heidemann, "Vapor-Liquid Equilibria in the Ammonia-Water System," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 32, no. 2, pp. 183–191, 1987.