

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

PAOLA ESTRADA SARTORE

OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DE UMA
PLANTA DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA
(UFN V)

RIO DE JANEIRO

2014

**OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DE UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA
(UFN V)**

Paola Estrada Sartore

**Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos
Químicos e Bioquímicos**

Dissertação de Mestrado

Orientador:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa,

D. Sc.

Rio de Janeiro

2014

OTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA DE UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA
(UFN V)

Paola Estrada Sartore

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da EQ/UFRRJ, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.

Orientada por:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Aprovada por:

Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.

Rogério Mesquita de Carvalho, D.Sc.

Reinaldo Coelho Mirre, D.Sc,

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro, 2014

Sartore, Paola Estrada.

Otimização Energética de uma Planta de Produção de Amônia (UFN V) / Paola Estrada Sartore. – 2014.

83 f.: il.

Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica.) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

1. Amônia. 2. Integração. 3. Otimização. I. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini (Orient.). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Otimização Energética em Plantas de Amônia

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, que me guiou e fortaleceu para cada uma das conquistas alcançadas até hoje. E em especial a minha família pelo apoio e carinho oferecidos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me ergueu nos momentos de maior fraqueza. Obrigada Senhor, por me tornar a cada dia uma pessoa mais forte e dedicada para o alcance de tantas conquistas.

À minha família e ao meu namorado Vitor por me “suportar” em momentos de ansiedade e desespero, vocês foram maravilhosos. Sem a paciência, carinho e cuidado de vocês, não teria chegado tão longe. Amo vocês de todo o meu coração! Em especial, tenho que agradecer à minha sobrinha e afilhada Duda, que nos momentos de cansaço mental e física, recarregava minhas energias com aquele sorriso espontâneo no rosto.

A minha amiga Camila pela ajuda e companheirismo de tantas horas do seu fim de semana. Muito Obrigada minha amiga!

Aos colegas de trabalho, pela ajuda e apoio oferecido ao longo três últimos anos de estudo.

E por fim, ao meu orientador Pellegrini.

Obrigada a todos. Estou me tornando Mestre graças à ajuda e compreensão de cada um de vocês!

SARTORE, Paola Estrada. **Otimização Energética de uma Planta de Produção de Amônia (UFN V)**. Rio de Janeiro. 2014. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

Diante de um cenário cada vez mais marcado pela necessidade de produção de fertilizantes agrícolas, dentre outros produtos oriundos da amônia, este trabalho visa contribuir para a caracterização e otimização no consumo de energia para a produção de amônia.

A amônia, além de matéria prima para diversos fertilizantes nitrogenados, é fonte de produção para o ARLA, agente líquido redutor de emissões de óxidos de nitrogênio, que está sendo introduzido no mercado com o intuito de reduzir os níveis de poluição.

O objetivo geral deste trabalho é a otimização do processo de síntese de amônia via reforma a vapor. Para alcançar este objetivo, um fluxograma típico de produção é ilustrado e analisado, tanto do ponto de vista energético como econômico. Posteriormente, oportunidades de otimização do processo foram identificadas com o intuito de reduzir o consumo de utilidades, impacto ambiental e aumentar a rentabilidade econômica.

A construção do processo, a caracterização da alimentação, os critérios operacionais, a obtenção de resultados e demais fatores foram efetuados com o auxílio do simulador de processo *Aspen HySys*.

Os resultados revelaram que o processo produz uma corrente com 99,9% em amônia. Na parte energética o processo original necessitou de 249.893 kW de utilidades frias e 22.078,7 kW em utilidades quentes. A integração energética, segundo o método de Rudd, permitiu a eliminação de utilidades quentes e a redução de 23% das utilidades frias.

Em termos econômicos, o custo total é reduzido em cerca de 13% com a integração energética, devendo-se sobretudo à redução do custo operacional, que representa 13% a menos em relação ao processo base.

A integração do processo de síntese de amônia elaborada neste estudo é energética e economicamente viável.

Palavras Chaves: amônia, energética, integração, otimização, Rudd, utilidades.

SARTORE, Paola Estrada. **Energy Optimization of a Production Plant Ammonia (UFN V)**. Rio de Janeiro. 2014. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

Faced with a scenario increasingly marked by the need for production of agricultural fertilizers, among other products derived from ammonia, this work aims to contribute to the characterization and optimization of energy consumption for the production of ammonia.

Ammonia, as well as feedstock for many nitrogen fertilizers, is the source for production of ARLA, liquid agent reducer of nitrogen oxide emissions, which is being introduced in the market in order to reduce pollution levels.

The general objective of this work is to energetically optimize the process of synthesis of ammonia through steam reforming. To accomplish this, a typical production flowchart is illustrated and analyzed both from the point of view of energy as economic. Later, opportunities for process optimization were identified in order to reduce the consumption of utilities, environmental impact and increase the economic profitability.

The process construction, the power characterization, the operability criteria, the results and other factors were performed with the aid of the process simulator Aspen HYSYS.

The results of the study showed that the process produces a current with 99.9% ammonia. The energy required in the base process was 249893 kW of cold utilities and 22078.7 kW of hot utilities. The energy integration, according to the method of Rudd, allowed the elimination of hot utilities and 23% reduction of cold utilities.

In economic terms, the total cost is reduced in about 13% with the energy integration. This reduction is mainly due to the reduction of operating costs, which is also 13% less compared to the base process.

As a final conclusion, the integration of the ammonia synthesis process developed in this study is energy and economically viable.

Key words: Ammonia, energy, integration, optimization, Rudd, utilities.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
1.1	Objetivo Geral	13
1.2	Objetivos Específicos.....	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	A Produção de Fertilizantes	14
2.2	Fertilizantes Nitrogenados	16
3	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA.....	32
3.1	Dessulfurização do Gás Natural	33
3.2	Reforma Primária	34
3.3	Compressão do Ar de Processo.....	35
3.4	Reforma Secundária	36
3.5	Conversor de Shift de Monóxido de Carbono.....	36
3.6	Remoção de Dióxido de Carbono.....	37
3.7	Metanação	39
3.8	Secagem do Gás de Síntese.....	40
3.9	Purificação Criogênica	40
3.10	Compressão do Gás de Síntese	41
3.11	Síntese de Amônia.....	41
3.12	Loop de Recuperação da Purga de Amônia	42
3.13	Refrigeração da Amônia	43
4	SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA.....	49
4.1	Alimentação do Sistema.....	49
4.2	Modelo Termodinâmico.....	50
4.3	Reações Químicas na Síntese de Amônia.....	50
4.4	Capacidade de Processo.....	53
4.5	Diagrama do Processo.....	53

4.6	Caracterização das etapas do processo	55
4.6.1	Reforma Primária	55
4.6.2	Reforma Secundária	57
4.6.3	Conversão CO / CO ₂	58
4.6.4	Stripper de CO ₂	59
4.6.5	Metanação	60
4.6.6	Purificação	61
4.6.7	Síntese da Amônia.....	61
4.7	Análise Energética do Processo.....	63
5	INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DA SÍNTESE DE AMÔNIA.....	64
5.1	Esquematização das correntes do processo	65
5.2	Projeto da Rede de Trocadores de Calor	67
6	AValiação EconôMica	76
6.1	Informações Complementares e Dados Econômicos.....	76
6.2	Processo Base de Síntese de Amônia.....	77
6.3	Processo Integrado de Síntese de Amônia.....	80
6.4	Custo Total Anualizado.....	82
6.5	Análise do Resultados Econômicos	83
7	CONCLUSÃO.....	86
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:	88

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o consumo de fertilizantes no Brasil apresentou um constante crescimento, estando concentrado em algumas culturas, tais como soja e milho, que representam juntas mais da metade da demanda nacional.

A dependência na agricultura indica a volatilidade da demanda de fertilizantes no Brasil, pois as *commodities* agrícolas vêm sofrendo variações bruscas nos seus preços internacionais.

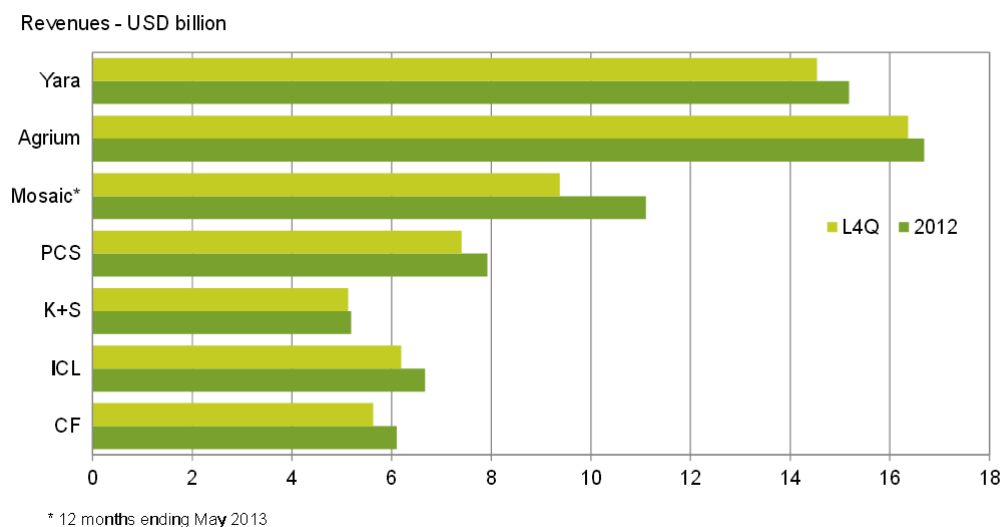
A definição de fertilizantes, segundo o decreto de 1982, são “substâncias orgânicas ou minerais, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas”.

Os fertilizantes podem ser classificados em dois grupos: macronutrientes e micronutrientes. As deficiências mais apresentadas no crescimento das plantas são dos macronutrientes, mais especificamente os fertilizantes do grupo NPK (nitrogênio, fósforo e potássio).

Dentre os principais grupos e empresas que atuam no cenário de fertilizantes, o grupo Yara Internacional é o maior fabricante mundial. Embora considerando os nutrientes em separado, as três maiores companhias são a Potash Corporation of Saskatchewan (fertilizantes potássicos), Agrium (fertilizantes nitrogenados) e grupo Mosaic Co. (fertilizantes fosfatados) [1].

Nos anos de 1940, as primeiras fábricas de fertilizantes foram instaladas no Brasil próximas a portos marítimos, como Cubatão (SP) e Rio Grande (RS), dedicando-se exclusivamente à mistura NPK com base em fertilizantes simples importados [2].

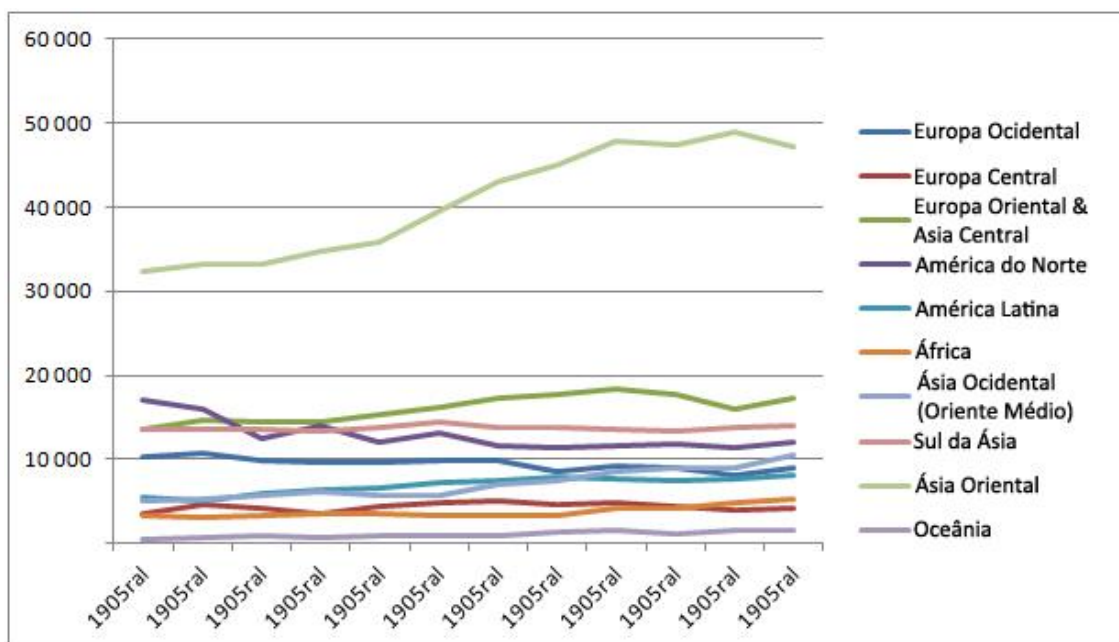
Na Tabela 1 observam-se os principais produtores de fertilizantes que atuam no cenário mundial, utilizando como ano de referência 2014.

Tabela 1: Maiores Fabricantes Mundiais de Fertilizantes

Fonte: Yara Fertilizer Industry Handbook 2014.

Tomando como foco os fertilizantes nitrogenados, estes têm como insumo principal a amônia anidra (NH_3).

A importância da produção de fertilizantes no mundo pode ser observada levando-se em conta as principais matérias primas utilizadas, chegando até ao produto final desejado. Com isso, na Figura 1 observa-se distribuição da produção mundial de amônia, no período de 1999 até 2010.

**Figura 1: Produção Mundial de Amônia (1999-2010)**

Fonte: International Fertilizer Industry Association - [3].

Na Figura 2, observa-se que a capacidade de produção mundial de amônia está concentrada no Continente Asiático e no Leste Europeu, que concentram juntos mais de 60% do total. A América do Norte tem apresentado decréscimo considerável na produção de amônia ao longo dos anos, correspondendo a apenas 9% da capacidade mundial em 2010.

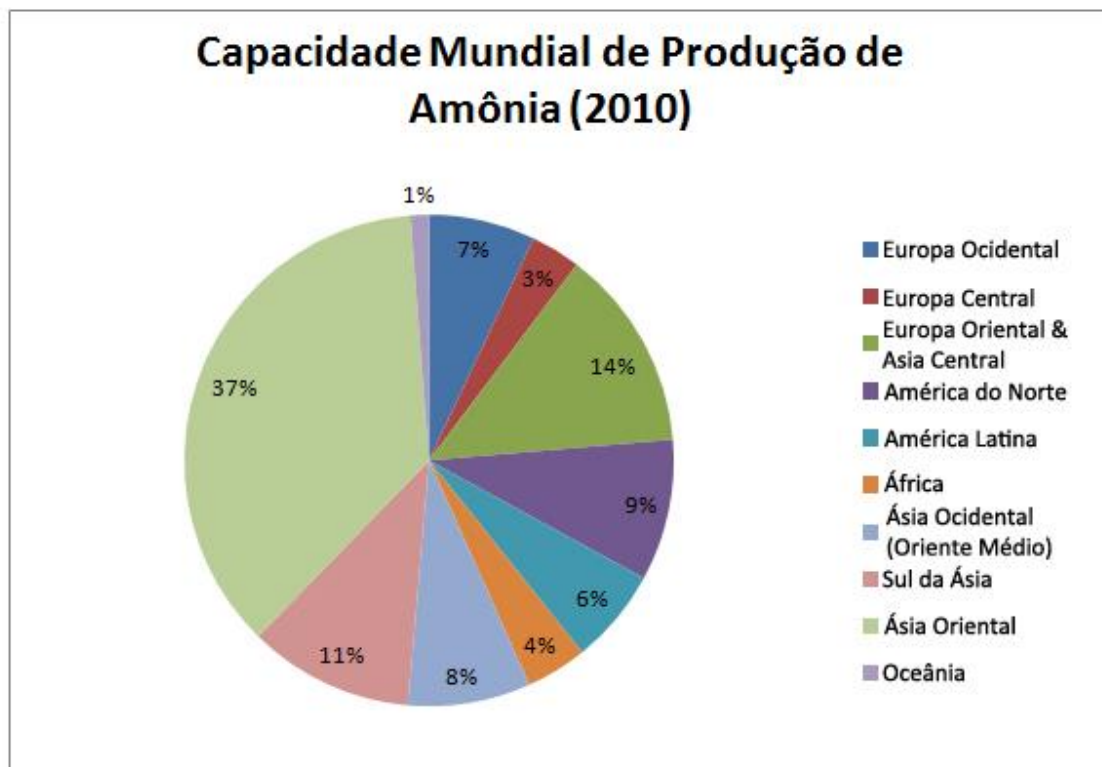


Figura 2: Capacidade Mundial de Produção de Amônia

Fonte: International Fertilizer Industry Association - [3].

Por outro lado, a América Latina, onde se engloba o Brasil, apresenta um acréscimo de produção considerável com o decorrer dos anos, correspondendo em 2010 a 6% da capacidade de produção mundial.

Sendo assim, observa-se que a capacidade de produção de amônia no Brasil vem sofrendo um aumento considerável, gerando a necessidade de ampliação no seu setor de fertilizantes, mais especificamente dos fertilizantes nitrogenados.

O setor de fertilizantes está diretamente ligado ao aumento da produtividade da agricultura, sendo um segmento estratégico para o país. Porém, a produção interna do Brasil não é suficiente para atender às demandas acarretando em aumento na importação destes produtos.

Com isso, nos últimos anos aumentaram os investimentos no setor de fertilizantes, principalmente os nitrogenados. Com a construção de novas Unidades de Fertilizantes Nitrogenados (UFN), a dependência externa será reduzida.

Além disso, a necessidade de utilização do agente líquido redutor de emissões de óxidos de nitrogênio (ARLA), desenvolvido para veículos movidos a óleo diesel, aumenta a necessidade de produção de uréia, cuja matéria prima principal é a amônia.

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como principal objetivo propor um sistema de integração energética para o processo de produção de amônia, que será instalado na Unidade de Fertilizantes Nitrogenados V (UFNV), localizada em Uberaba, Minas Gerais.

1.2 Objetivos Específicos

- Descrever o cenário nacional do setor de fertilizantes nitrogenados;
- Descrever e simular o processo de produção da amônia;
- Simular a planta de integração energética do processo de produção da amônia;
- Comparar os sistemas integrados.

No capítulo 1 será desenvolvida a revisão bibliográfica dos processos de produção de amônia, assim como o cenário nacional no setor de fertilizantes nitrogenados.

No capítulo 2, o processo utilizado na Unidade de Fertilizantes Nitrogenados V será descrito e a simulação da planta explicada.

Em seguida serão introduzidos os conceitos de integração energética, juntamente com a simulação otimizada do processo e sua avaliação econômica.

Por fim, o trabalho será concluído e serão dadas sugestões para posteriores estudos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente, os fertilizantes nitrogenados apresentam destaque com os diversos projetos de fábricas de fertilizantes nitrogenados que a Petrobras vem apresentando ao longo dos últimos anos. Neste capítulo será apresentado um panorama geral da produção de fertilizantes nitrogenados, assim como suas principais matérias primas.

2.1 A Produção de Fertilizantes

As matérias primas necessárias para a produção de fertilizantes podem ser de origem petrolífera, como no caso dos fertilizantes nitrogenados, onde geralmente é utilizado o gás natural como insumo principal ou de atividades de extração mineral, como no caso de fertilizantes potássicos e fosfatados.

Segundo o Anuário Estatístico publicado em 2013 pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2012, 0,48% das reservas mundiais de gás natural estão localizadas no Brasil. Referente às reservas brasileiras, 84,23% estão localizadas em mar. Do total de reservas terrestres, 71,51% estão localizadas no Amazonas. Já as reservas marítimas, o estado do Rio de Janeiro correspondeu a 63,71% do total nacional. Juntos o Amazonas e o Rio de Janeiro respondem a 64,75% do total das reservas provadas de gás natural no Brasil [4].

De acordo com dados coletados na ANP, o Brasil respondeu em 2012 por 0,52% da produção mundial de gás natural. A produção nacional de gás natural em 2012 foi de 17,4 bilhões de m³, o que significou um aumento de 3,96 % em relação ao ano de 2011. Os estados com maior produção foram Amazonas, Rio de Janeiro e Espírito Santo, respondendo a 71,39% da produção brasileira [4].

Em 2012, 76,3% de toda a produção de gás natural foram provenientes de reservas marítimas. O consumo de gás natural aumentou em 9,18% de 2011 para o ano de 2012 [4].

Atualmente, o consumo de gás natural no setor de fertilizantes nitrogenados concentra-se nas unidades industriais da Petrobras/FAFEN,

localizadas em Camaçari (BA) e Laranjeiras (SE), como recurso material e fonte energética [5].

Outra fonte de matéria prima para a produção de fertilizantes nitrogenados é o petróleo.

Dados obtidos na ANP no mesmo período citado acima mostra que o Brasil foi o décimo quinto país com maior reserva de petróleo do mundo, estando localizadas principalmente nos estados do Rio de Janeiro, São Paulo, Rio Grande do Norte e Espírito Santo [4].

Em 2012, observou-se que cerca de 94% do total de reservas brasileiras estão localizadas no mar, sendo o Rio de Janeiro responsável por 84,84% das reservas provadas marítimas e por 77,51% do total de reservas brasileiras. Já as reservas terrestres os maiores responsáveis são os estados do Rio Grande do Norte, Sergipe e Bahia, correspondendo a 80% do total [4].

Com relação a produção mundial de petróleo em 2012, o Brasil corresponde a 2,49% do total, se tornando o décimo terceiro maior produtor. A produção brasileira neste período foi de aproximadamente 784 milhões de barris (redução de 2% em relação a 2011), sendo que 91,2% são provenientes de reservas marítimas. [4] O Rio de Janeiro foi o principal estado produtor, sendo responsável por cerca de 74,4% da produção nacional.

A indústria de fertilizantes pode ser dividida em três atividades distintas: a primeira engloba as empresas que produzem matérias primas básicas (gás natural, rocha fosfática e enxofre) e intermediárias (ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido nítrico). Na segunda, fabricam-se os fertilizantes básicos nitrogenados, fosfatados e potássicos. E a terceira engloba as atividades de mistura, elaborando as formulações NPK nas dosagens adequadas.

A utilização de gás natural no Brasil como matéria-prima para a produção de fertilizantes nitrogenados teve início em 1971. A primeira fábrica foi em Camaçari (BA), dando origem a Nitrofertil, hoje transformada na Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados da Petrobras (Fafen). Em seguida foi construída a segunda unidade da Fafen, localizada em Laranjeiras (SE), assim consolidando a indústria de fertilizantes nitrogenados no Brasil [6].

Com isso, a demanda de fertilizantes no país apresentou um aumento significativo. Com o objetivo de ampliar e modernizar o setor de fertilizantes foi

criado o 1º Programa Nacional de Fertilizantes e Calcário Agrícola (PNFCA), que esteve em vigor entre 1974 e 1980 [6].

Dentre os principais projetos apoiados nesta época estão: a unidade de mineração e concentração de rocha fosfática da Fosfertil, em Tapira (MG); o complexo industrial da Fosfertil, em Uberaba (MG); a unidade de mineração e concentração de rocha fosfática da Goiasfertil, em Catalão (GO); unidades de produção de ácido sulfúrico e ácido fosfórico da ICC, em Imbituba (SC); e unidades de fertilizantes básicos.

No período de 1987 até 1995 ocorreu o 2º Plano Nacional de Fertilizantes, dando origem aos projetos de ampliação da capacidade de produção de rocha fosfática da Arafertil, em Araxá (MG); instalação de uma unidade de superfosfatos simples da Fertibras em SP; ampliação da capacidade de produção de rocha fosfática da Fosfertil, em Tapira (MG); ampliação da capacidade de produção de rocha fosfática da Serrana, em Jacupiranga (SP); e instalação de unidade de ácido nítrico da Ultrafertil, em Cubatão (SP) [6].

2.2 Fertilizantes Nitrogenados

A amônia anidra é um gás obtido da reação de N_2 , proveniente do ar, com H_2 , proveniente do gás de síntese, o qual pode ser obtido através de diferentes matérias primas, como gás natural, nafta, óleo combustível ou outros derivados de petróleo. No Brasil, o insumo mais utilizado atualmente é o gás natural.

Como pode ser observado na Figura 3, os produtos intermediários empregados pela indústria de fertilizantes nitrogenados são: amônia; ácido nítrico para a produção de nitrato de amônio; dióxido de carbono (subproduto da fabricação de amônia) para a produção de uréia; ácido sulfúrico para a produção de sulfato de amônio; e ácido fosfórico para a fabricação dos fosfatos de amônio: monofosfato de amônio (MAP) e difosfato de amônio (DAP). O nitrogênio pode apresentar diversas formas de participação percentual dentro dos fertilizantes aparecendo como diferentes radicais químicos, nitrato (NO_3), amônia (NH_4^+) e uréia ($OC(NH_2)_2$).

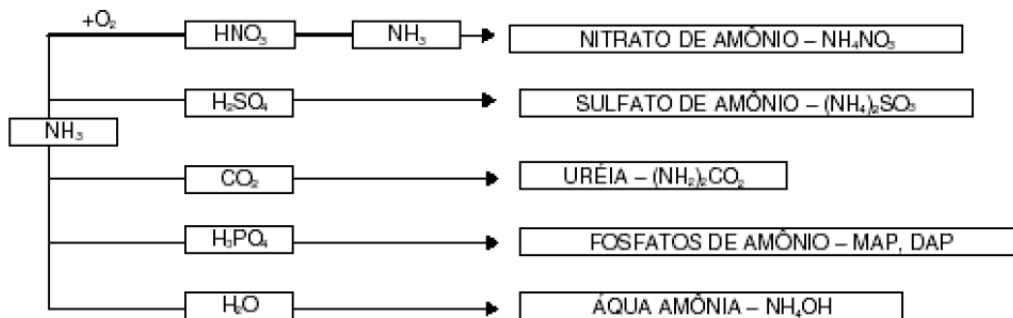


Figura 3: Rotas de produção de fertilizantes nitrogenados

Fonte: Fertipar.

Abaixo será apresentada uma descrição sucinta sobre o processo de produção destes produtos:

- **Amônia**

A amônia é o insumo principal da indústria de fertilizantes nitrogenados; a partir dela são gerados todos os fertilizantes deste setor industrial.

Segundo a *International Fertilizer Industry Association* (IFA), 97% dos fertilizantes nitrogenados produzidos no mundo são obtidos a partir da amônia pelo processo Haber – Bosch [3].

A amônia é produzida em cerca de 80 países, sendo 85% de sua produção mundial destinada à produção de fertilizantes nitrogenados, incluindo a aplicação direta como fertilizante [7].

A produção mundial de amônia em 2011, em termos do nutriente nitrogênio, foi cerca de 163,2 milhões de toneladas, sendo os principais países produtores: China ; Rússia ; Índia e Estados Unidos [7].

Como resultado do aumento sucessivo de produção a cada ano, a produção total de amônia deve subir para 188,7 milhões de toneladas em termos de nitrogênio em 2015. Deste aumento total, 22% está previsto para o leste da Ásia, 21% na África, 19% no sul da Ásia, 15% na América Latina, 9% na Ásia Ocidental, 7% na Europa Ocidental e na Ásia Central, 4% na Oceania e 2% na América do Norte [7]

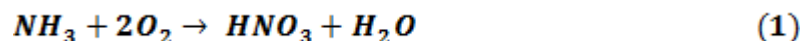
No Brasil são empregados dois tipos de processos distintos para a produção de amônia:

- I. Reforma Catalítica de hidrocarbonetos leves com vapor d'água: utilizado nas unidades industriais da Petrobras/FAFEN, localizadas em Camaçari (BA), Laranjeiras (SE) e na UFN V, que será construída em Uberaba (MG), as quais empregam gás natural como matéria – prima. Já a unidade da Fosfertil, localizada em Cubatão, utiliza gás de refinaria como fonte de matéria-prima para a produção de amônia.
- II. Oxidação Parcial de hidrocarbonetos pesados: utilizado apenas na unidade da Fosfertil em Araucária (PR), que emprega resíduo asfáltico como fonte de hidrogênio para a obtenção de amônia.

- **Ácido Nítrico**

O uso de ácido nítrico no setor de fertilizantes nitrogenados é exclusivo para a produção de nitrato de amônio pela Fosfertil S.A. na unidade de Cubatão (SP).

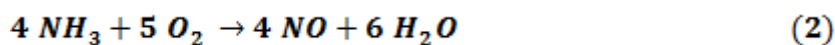
O ácido nítrico é produzido comercialmente pela Fosfertil S.A. através do processo de oxidação da amônia anidra em três etapas (processo Ostwald): oxidação da amônia pelo oxigênio do ar na presença de catalisador de platina e ródio em altas temperaturas, gerando monóxido de nitrogênio (NO); oxidação do NO à dióxido de nitrogênio (NO₂), pelo excesso de oxigênio presente nos gases, e absorção do NO₂ em água para a produção do ácido nítrico (HNO₃). Este processo pode ser observado através da seguinte reação [8]:



As etapas abaixo são comuns a todos os processos:

- I. Oxidação da amônia para produzir óxidos de nitrogênio, recuperando a energia de combustão: a amônia é oxidada cataliticamente transformando-se em monóxido de nitrogênio, em reatores com leito

de platina-ródio, sob pressão. A principal reação que representa esta etapa do processo:



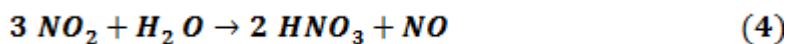
- II. Resfriamento dos gases com oxidação do monóxido de nitrogênio (NO): os gases que saem do sistema de recuperação de calor seguem para a absorção direta nas etapas de combustão da amônia e absorção do dióxido de nitrogênio.

Os gases são resfriados para que ocorra a oxidação do monóxido de nitrogênio a dióxido de nitrogênio, através do oxigênio remanescente dos gases e do oxigênio presente no ar introduzido no processo, formando junto com o vapor d'água um ácido fraco, que é separado dos gases antes de entrar no sistema de absorção.



- III. Absorção do dióxido de nitrogênio em água: Os gases contendo dióxido de nitrogênio, monóxido de nitrogênio ou nitrogênio são absorvidos em água gerando o produto final com concentração final variável.

Na absorvedora ocorre simultaneamente a absorção de dióxido de nitrogênio em água e a reação de oxidação do monóxido de carbono gerado na reação com o oxigênio residual.



A concentração do ácido é favorecida por baixas temperaturas; com isso, as colunas apresentam serpentinas localizadas em cada prato.

- IV. Sistema de purificação dos gases de exaustão: os gases exaustos que apresentam nitrogênio, oxigênio residual e mistura de óxidos de

nitrogênio são aquecidos e expandidos depois de passarem pelo sistema de purificação por processos catalíticos ou processos físicos: combustão catalítica com hidrocarbonetos; redução seletiva com amônia e absorção expandida ou à baixa temperatura.

Na Figura 4 é apresentado o diagrama de blocos do processo de produção de ácido nítrico.

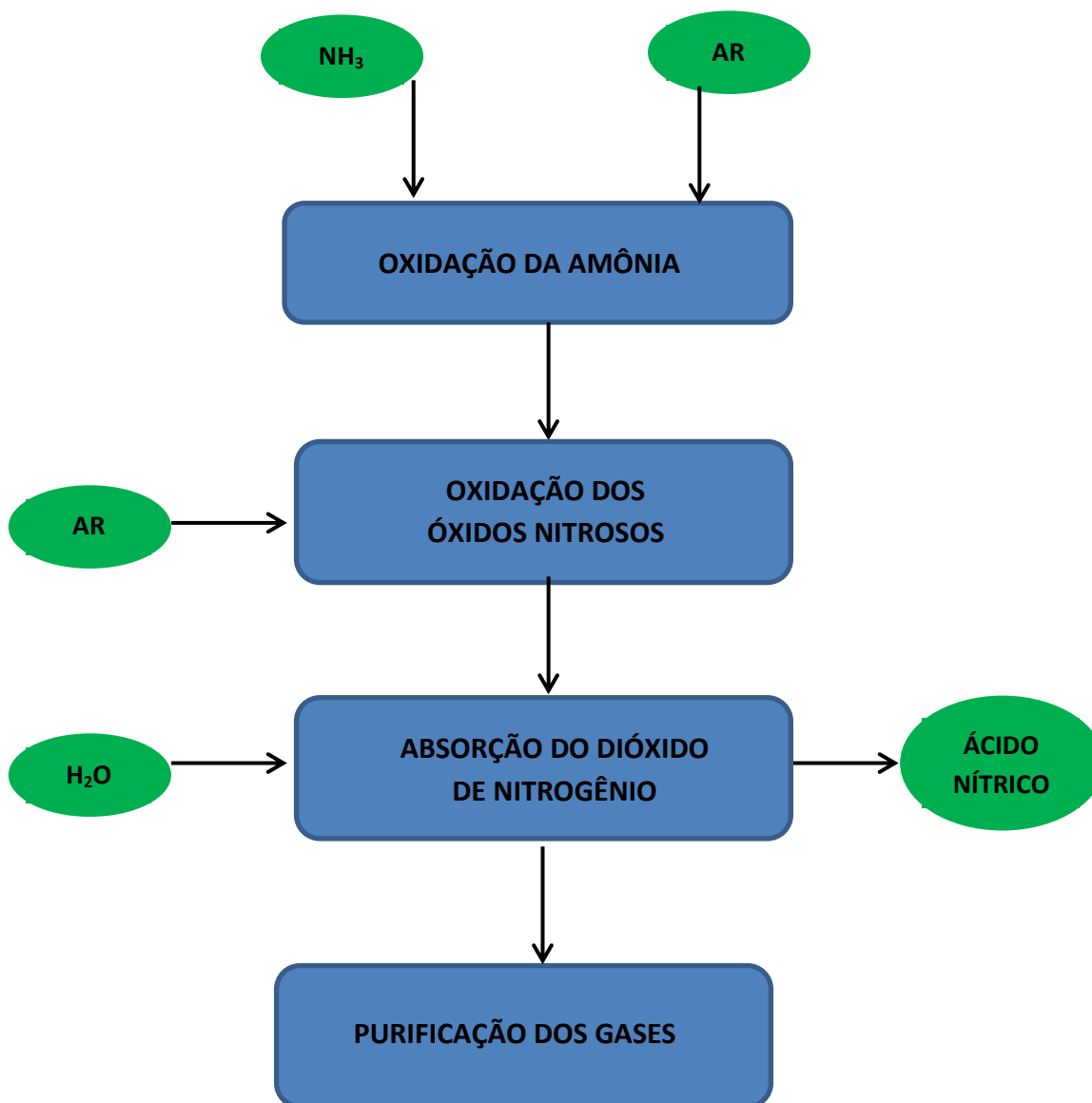


Figura 4: Diagrama de Blocos do Processo de Produção de Ácido Nítrico [1]

Fonte: Própria.

A partir do ácido nítrico, o nitrato de amônio é sintetizado, através da neutralização deste ácido com solução de amônia anidra, de acordo com a equação 5: [9]



O ácido é neutralizado com amônia gasosa em um ou dois estágios e parte da água é removida por evaporação.

A complexidade da concentração é função da concentração da solução que sai da seção de neutralização e do teor de água adequado ao processo de acabamento. Com isso, a escolha da tecnologia de granulação permite um teor de umidade do nitrato fundido de 5%, enquanto que quando se utiliza tecnologia de perolação, o teor de umidade é da ordem de 0,3 a 0,5%.

O produto perolado é resfriado, peneirado e recoberto com um material inerte para reduzir a tendência ao empedramento durante a estocagem, podendo ser substituído pela adição de agentes químicos antiaglomerantes [9]. A figura 5 representa o diagrama de blocos deste processo.

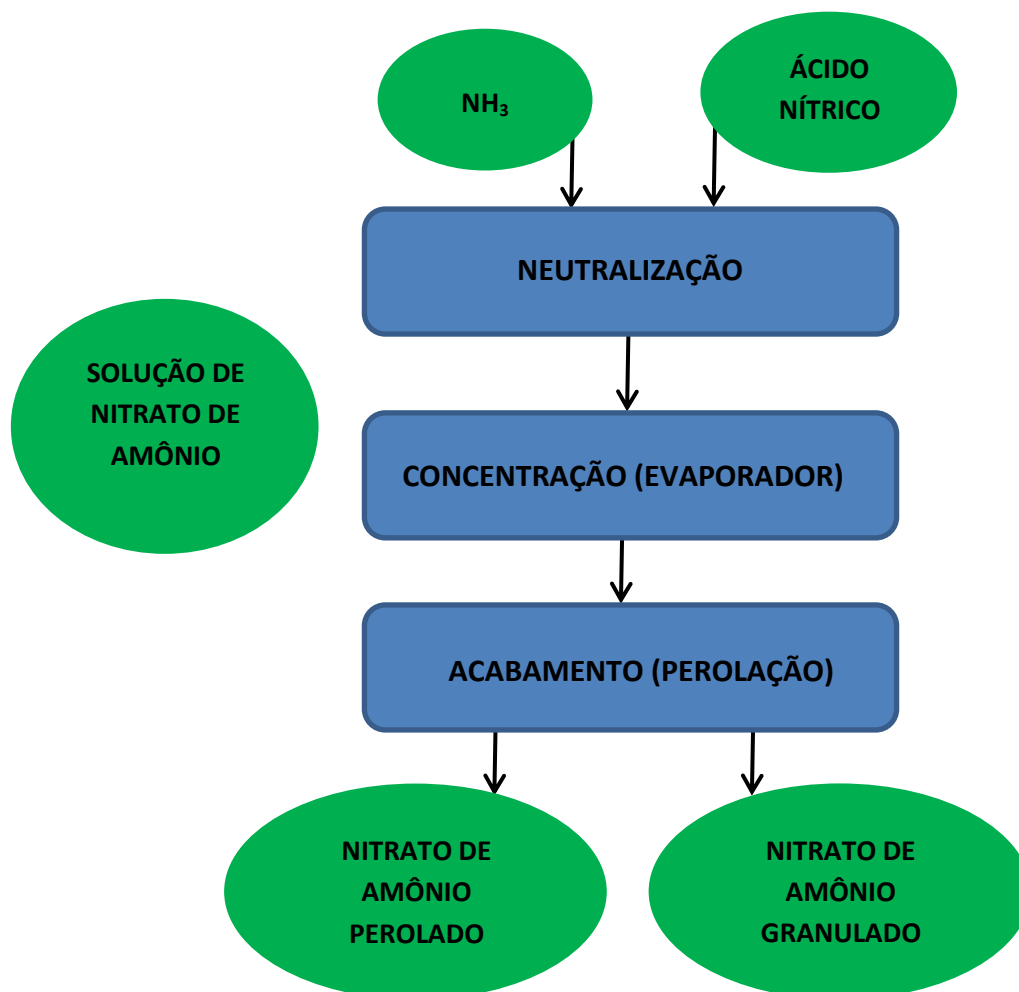


Figura 5: Diagrama de blocos do processo de produção do nitrato de amônio [1]

Fonte: Própria.

- **Ácido Sulfúrico**

O emprego de ácido sulfúrico na indústria brasileira de fertilizantes nitrogenados está relacionado a produção de sulfato de amônio.

A produção do ácido sulfúrico pode se dar a partir do enxofre elementar, a partir de sulfetos metálicos, ou pela recuperação de gases residuais dos processos metalúrgicos que contenham óxidos de enxofre. No Brasil, o processo majoritário é a partir de enxofre elementar [6].

O processo a partir do enxofre elementar se inicia com a fusão deste insumo seguida pela filtração do enxofre líquido. Na presença do catalisador pentóxido de vanádio (V_2O_5), o dióxido de enxofre é oxidado à trióxido de

enxofre (SO_3). Em seguida, o trióxido é encaminhado para uma torre de absorção, onde é absorvido com ácido sulfúrico concentrado recirculado, sendo mantido na concentração desejada através da adição de água [10].

A produção mundial em 2006 foi de aproximadamente 191,2 milhões de toneladas, sendo a China (25,4%), os Estados Unidos (15,6%), o Marrocos (5,9%), a Rússia (4,9%) e a Índia (4%) os maiores produtores, respondendo a 55,8% da produção mundial [11].

O processo de produção de ácido sulfúrico se dá a partir do enxofre elementar. O enxofre sólido é fundido em um tanque com serpentina, que utiliza vapor de baixa pressão como fluido de aquecimento [1].

Através da combustão por injeção de ar no enxofre líquido, este é convertido em dióxido de enxofre (SO_2).



Em seguida ocorre o resfriamento para que haja uma boa conversão do dióxido a trióxido de enxofre, pois esta reação é favorecida em temperaturas mais baixas.



Esta conversão ocorre em três ou mais leitos catalíticos, de tal forma que a temperatura em cada leito seja controlada para atingir o ponto ótimo de conversão.

Para controlar a temperatura, o gás que deixa o primeiro leito deve ser resfriado, que pode ser feito através da injeção de ar frio ou pela troca de calor em caldeiras de recuperação. No segundo e terceiro leito este resfriamento também é necessário, porém com níveis de temperatura mais baixos.

Ao sair do conversor o gás é resfriado e segue para uma torre de absorção, onde o SO_3 é absorvido por ácido sulfúrico concentrado recirculado, que é mantido na concentração desejada através da adição de água.



Parte do ácido é enviado a torre de secagem de ar de alimentação da fornalha de enxofre e o restante segue para a estocagem.

Neste processo de simples absorção, a conversão do enxofre elementar para ácido sulfúrico é da ordem de 97 a 98%, sendo o restante enviado para a atmosfera na forma de SO_2 [1].

Para aumentar as taxas de conversão e diminuir as emissões de óxidos de enxofre, foi desenvolvido um processo de dupla absorção. Nesse processo, a conversão é de até 99,7% de rendimento na conversão global [1]. O diagrama de blocos deste processo está representado na Figura 6:

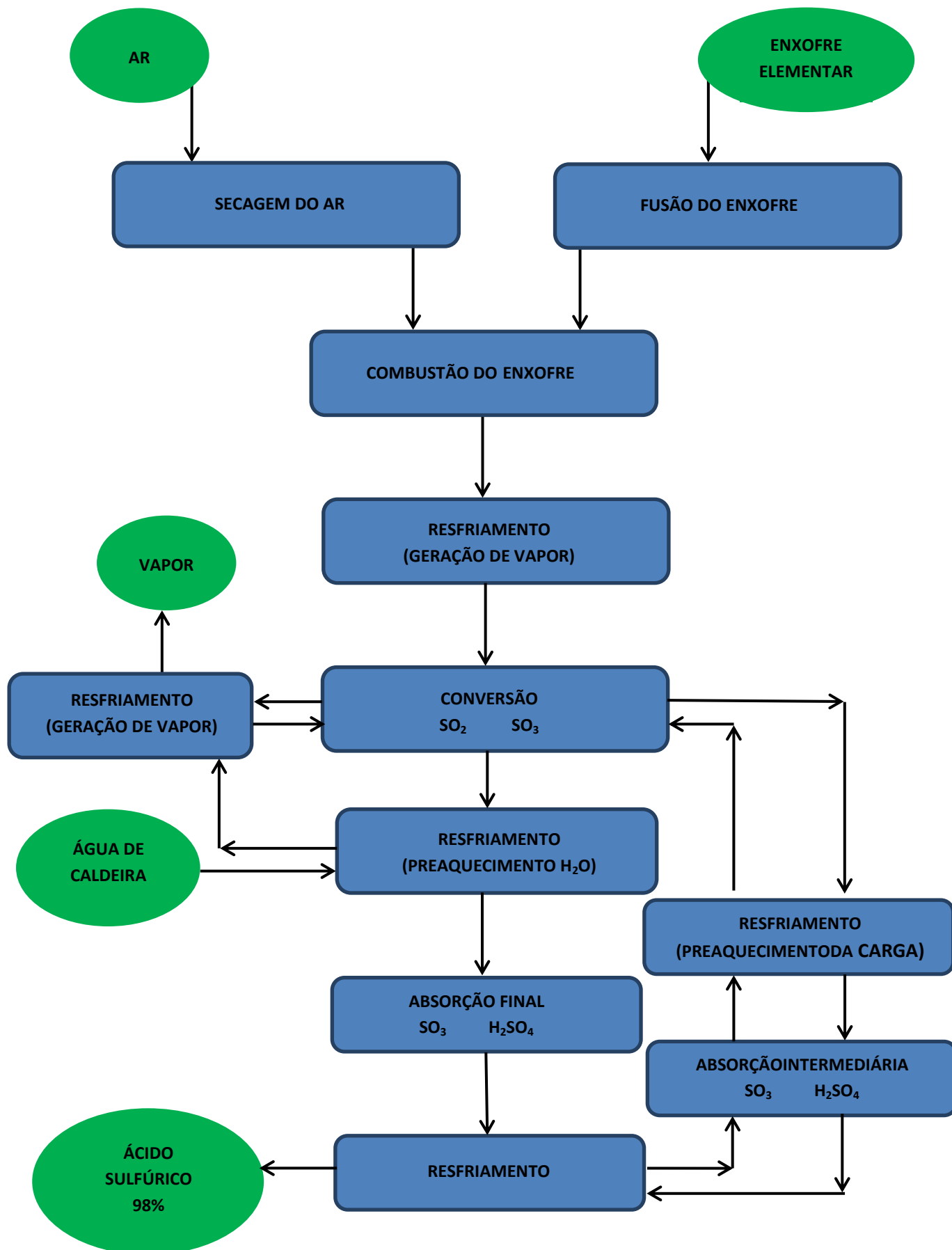
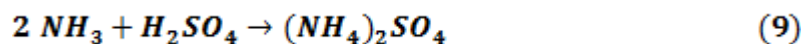


Figura 6: Diagrama de Blocos do Processo de Dupla Absorção do Ácido Sulfúrico[1].

A produção do sulfato de amônia se dá a partir da reação do ácido sulfúrico com a amônia. A síntese é conhecida como processo combinado reação-evaporação [3].



Amônia e ácido sulfúrico alimentam um evaporador – cristalizador, originando pequenos cristais de sulfato de amônio. O calor liberado na reação é removido através da evaporação da água presente no ácido sulfúrico ou da água alimentada no sistema para controlar a temperatura. Do evaporador os cristais seguem para centrífugas, onde os mesmos são removidos e seguem para um secador rotativo e são classificados [1].

Na Figura 7 é representado o diagrama de blocos da produção de sulfato de amônio.

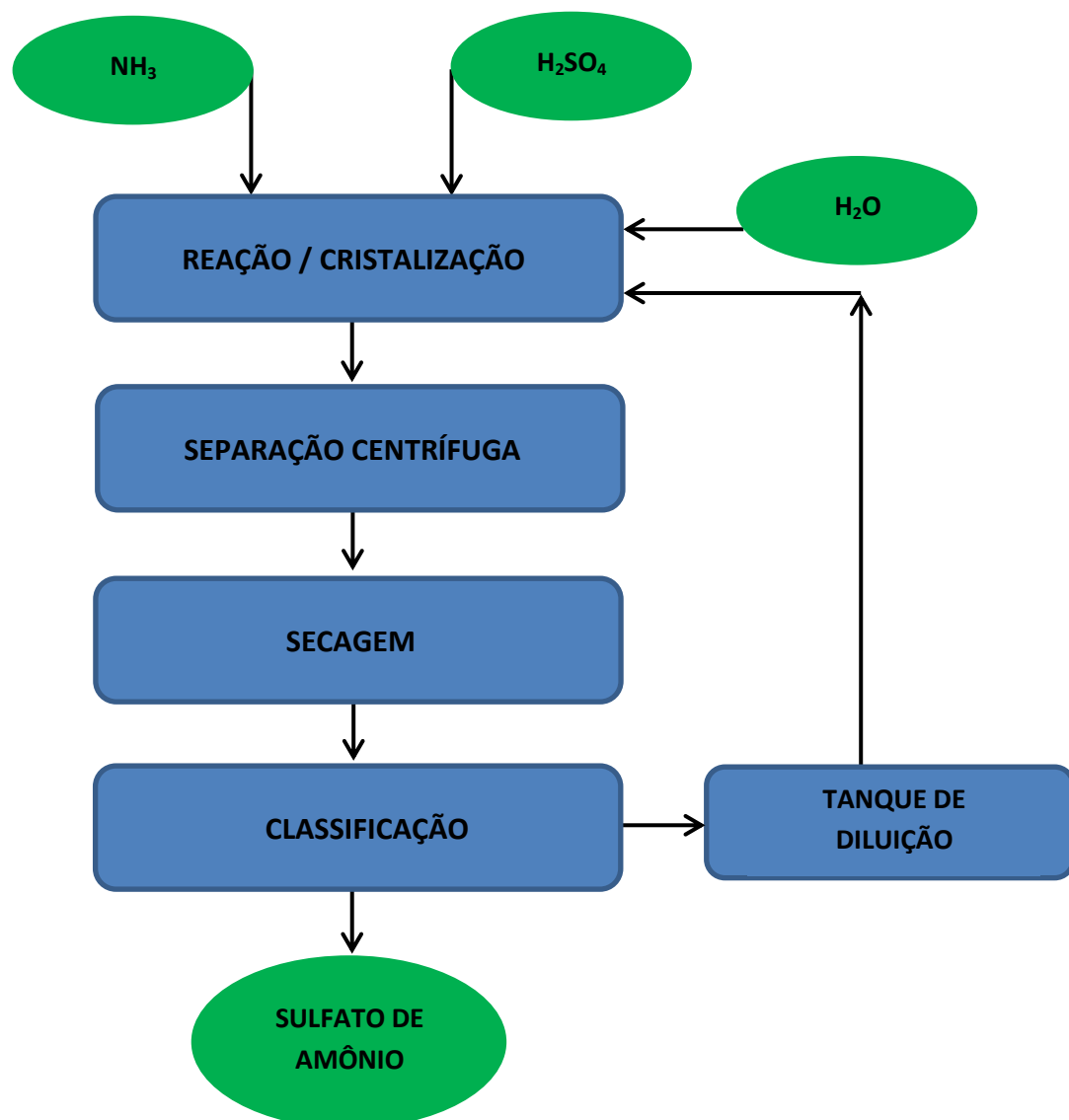


Figura 7: Diagrama de Blocos da Produção de Sulfato de Amônio [1].

Fonte: Própria.

- **Dióxido de Carbono**

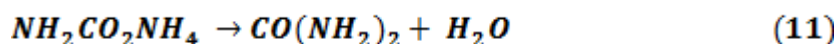
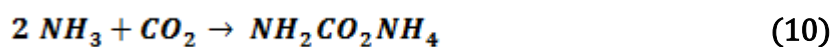
É gerado na produção da amônia e aproveitado pelos fabricantes do setor de fertilizantes nitrogenados, nas plantas da FAFEN/Petrobras e Fosfertil, na fabricação de uréia.

No processo de produção de amônia, o dióxido de carbono é removido da mistura de gases para não prejudicar o catalisador do reator de síntese de amônia.

Através de absorção do gás em um solvente a baixas temperaturas, o dióxido de carbono é recuperado da mistura de gases. Na Fosfertil [3], o solvente utilizado é o metanol, e na Petrobras/FAFEN é utilizada uma solução de carbonato de potássio [5].

O gás extraído no processo de produção de amônia é utilizado posteriormente na produção de uréia.

A produção da uréia se dá em duas etapas: formação do carbamato de amônio, $NH_2CO_2NH_4$, e a desidratação do carbamato para a formação da uréia [9]. As etapas são representadas pelas seguintes reações:



Neste processo não é obtida a conversão total dos reagentes em uréia, sendo necessário o reciclo dos reagentes.

Após a eliminação do excesso de amônia do efluente, o carbamato é removido da corrente de uréia por decomposição em amônia e dióxido de carbono, gerando uma solução de uréia.

Esta solução pode ser usada diretamente para a elaboração de fertilizantes líquidos, ou pode ser concentrada para posterior cristalização na forma de cristais, pérolas ou grânulos.

No processo de cristalização, a uréia passa por um cristalizador onde a água é evaporada, dando origem aos cristais de uréia. Já no processo de perolação, a uréia concentrada é pulverizada sob a forma de pequenas gotículas no topo da torre.

Na granulação, a solução de uréia é aspergida sobre grânulos menores em sistemas rotativos ou de leito fluidizado, obtendo-se os grânulos do tamanho desejado. Após a etapa de classificação, os grânulos fora de especificação voltam para o granulador (Figura 8).



Figura 8: Uréia Granulada

Na Figura 9 é representado um diagrama de blocos para a produção de uréia líquida, através de processo com reciclo total.

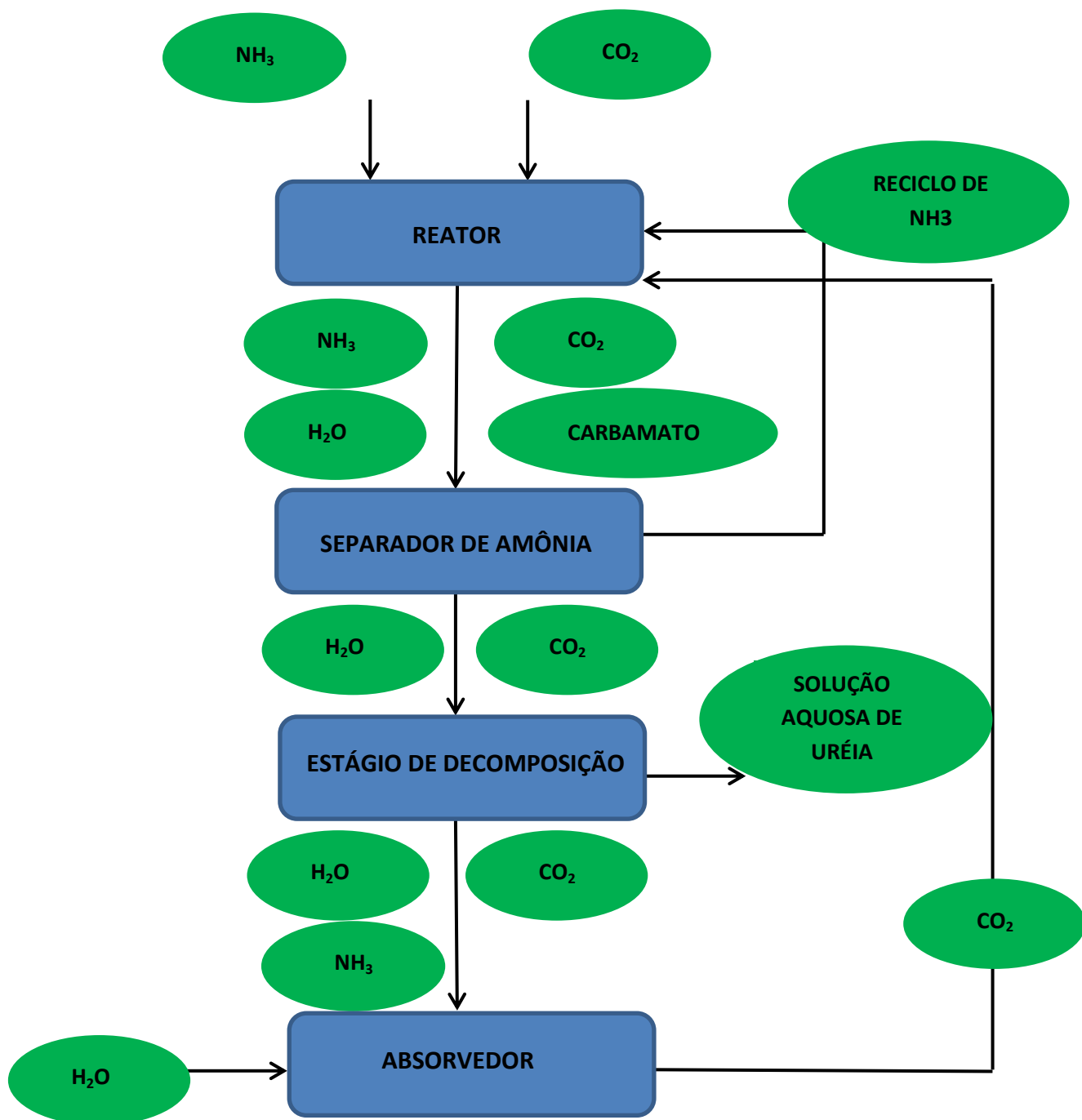


Figura 9: Diagrama de Blocos da Produção de Uréia Líquida [1]

Fonte: Própria.

A figura 10 mostra que o Brasil apresenta níveis desprezíveis de exportação de fertilizantes nitrogenados. Em 2013, as exportações significaram apenas 3,03% das importações e 7,06% da produção. As importações no período 2010-2013 apresentaram trajetória de crescimento, com cerca de 41,46% de aumento, apresentando uma queda de 1,54% entre 2011 e 2012.

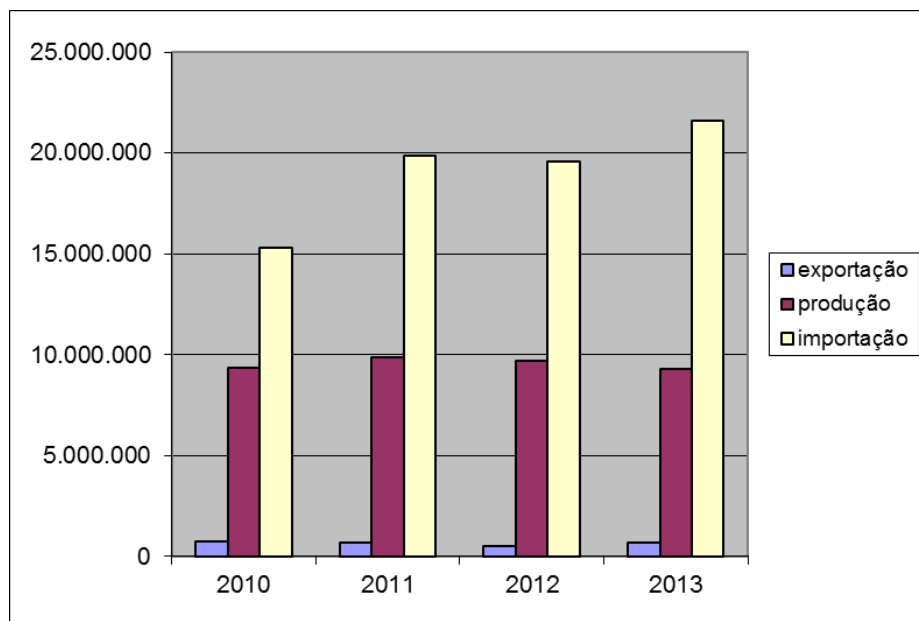


Figura 10: Exportação, importação e produção de fertilizantes nitrogenados (toneladas).

Fonte: Anda.

Devido à grande dependência brasileira do mercado internacional de fertilizantes nitrogenados torna-se necessário o aumento de investimentos em plantas de produção de amônia, a fim de suprir a demanda nacional, diminuindo a necessidade de exportação.

3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA

Neste trabalho será abordado o processo de produção da amônia, principal matéria prima na produção de fertilizantes nitrogenados, tomando-se como ponto de partida a reforma a vapor do gás natural, principal insumo utilizado neste processo no Brasil.

Na figura 11 observa-se uma planta de fertilizantes nitrogenados, apresentando as plantas de amônia e uréia , compressores de CO₂ para exportação, estocagem de produtos (amônia e uréia), unidades de efluentes e utilidades. Vale ressaltar que este trabalho aborda apenas a unidade de amônia.

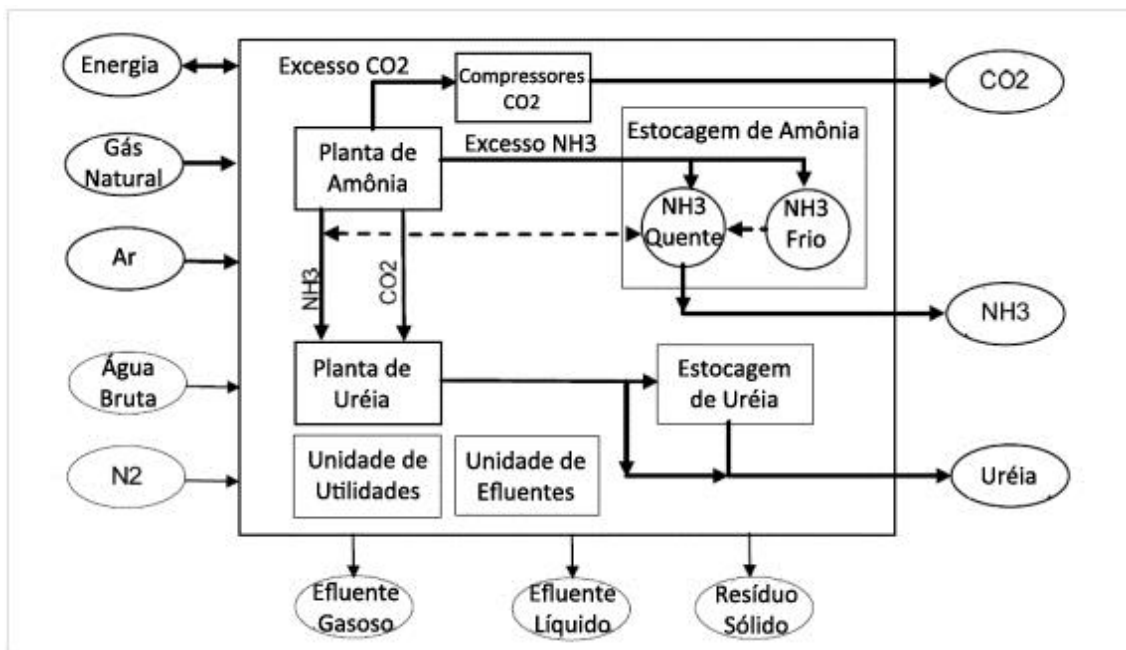


Figura 11: Esquema Ilustrativo de Unidades de Fertilizantes Nitrogenados

Fonte: Própria

Na figura 11 é observado que, para a partida da unidade é necessária a utilização de energia, gás natural, ar, água bruta e nitrogênio sendo gerados gás efluente, efluentes líquidos e sólidos, além dos produtos de interesse amônia, uréia e gás carbônico.

O processo de produção de amônia é conhecido por diversas empresas de tecnologia. Neste estudo será abordado o processo da KBR, instalada em Houston, Texas, uma das principais detentoras da tecnologia.

O processo da KBR [13] para a produção de fertilizantes nitrogenados V (UFNV) consiste nas seguintes etapas:

- Dessulfurização do gás natural;
- Reforma Primária;
- Compressão do ar de processo;
- Reforma Secundária;
- Conversão de Shift de monóxido de carbono;
- Remoção do dióxido de carbono;
- Metanação;
- Secagem do gás de síntese;
- Purificação Criogênica;
- Compressão do gás de síntese;
- Síntese da Amônia;
- Recuperação de amônia pelo loop de purga
- Refrigeração da amônia;

3.1 Dessulfurização do Gás Natural

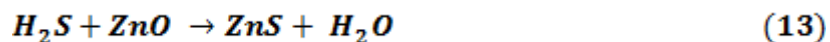
Na primeira etapa do processo, gás natural e combustível são fornecidos pelo limite de bateria e seguem para a etapa de filtração e separação. Parte do gás natural segue para a turbina a gás e outra parte vai para o forno reformador primário.

O gás natural contém em média 0,12ug/Nm³ de mercúrio. Por isso, após o separador ele passa por um leito onde grande parte do mercúrio é retirada. Após a retirada do mercúrio, outro contaminante do gás deve ser retirado, o enxofre. Normalmente a quantidade de enxofre presente no gás natural encontra-se abaixo de 5 ppmv além de contaminantes clorados.

O gás natural é misturado com uma pequena quantidade de hidrogênio reciclado do loop de síntese e aquecido na seção de convecção do reformador primário e entra na etapa de dessulfurização que consiste de 3 etapas. Na primeira etapa o gás passa um único vaso que contém catalisadores de cobalto-molibdênio para converter compostos de enxofre orgânico em sulfeto de hidrogênio de acordo com a reação abaixo:



Na segunda etapa, tanto os contaminantes clorados como o sulfeto de hidrogênio são removidos em separadores, contendo leitos de óxido de zinco. Os clorados são removidos primeiro seguido da remoção do sulfeto de hidrogênio. A reação do sulfeto de hidrogênio com o óxido de zinco produz sulfeto de zinco e água:

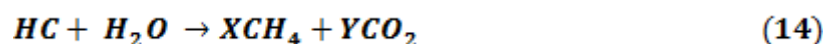


A corrente de enxofre resultante segue como efluente da unidade contendo menos de 0,1 ppmv de enxofre.

3.2 Reforma Primária

A corrente de gás tratada é misturada com vapor de média pressão para obter a razão vapor/carbono=2,7. A vazão do gás é controlada para manter esta razão. A mistura é pré-aquecido para 525 °C na seção de convecção do reformador primário. Depois de aquecida a corrente segue para a reforma catalítica dentro dos tubos do reformador, onde o gás e o vapor reagem na presença de catalisadores a base de níquel.

Durante a primeira etapa da reforma, hidrocarbonetos pesados são convertidos a metano:



A reação principal converte metano em hidrogênio e monóxido de carbono:



A reação de shift converte monóxido de carbono em dióxido de carbono e mais hidrogênio:



O gás efluente deixa a seção de radiação a 711°C e 41,6 Kgf/cm² contendo aproximadamente 29,3 % de metano não reagido e é enviado para o topo do reformador secundário.

O calor convectivo é utilizado para os seguintes fins do processo:

- Pré-aquecimento da alimentação Vapor/ mistura de gás;
- Pré-aquecimento do ar de processo;
- Superaquecimento do vapor de alta pressão;
- Pré-aquecimento do gás natural para dessulfurização;
- Pré-aquecimento da água de caldeira;
- Pré-aquecimento do combustível e gás residual;

O forno reformador primário é também provido com queimadores para o controle das temperaturas

3.3 Compressão do Ar de Processo

O ar de processo proveniente do compressor centrífugo de quatro estágios alimenta o reformador secundário. O ar de processo é filtrado, comprimido e depois aquecido da seção de convecção do reformador primário antes de ser enviado ao reformador secundário.

O ar ambiente é filtrado e comprimido em um compressor axial da turbina a gás. Gás natural combustível é misturado com o ar na turbina a gás. Os gases quentes são expandidos para fornecer energia requerida para a compressão do ar de processo. O exaustor da turbina de gás quente é encaminhado para o reformador primário.

Por volta de 90% do gás de exaustão da turbina é enviado para os queimadores do reformador primário (seção de radiação) e o restante para a seção de convecção. Essa divisão é controlada normalmente pela quantidade de combustível requerida da seção de radiação, através de análise de oxigênio no gás combustível e temperatura de saída da seção de radiação.

3.4 Reforma Secundária

O ar de processo comprimido e aquecido alimenta o reformador primário a 500°C pelo topo. Na seção superior do reformador, o oxigênio do ar reage com a corrente efluente do reformador primário para formar óxidos de carbono e água enquanto gera calor.

A mistura de gás passa por um leito catalítico a base de níquel. Nesta etapa ocorre mais conversão de metano em hidrogênio e óxido de carbono. A corrente deixa o reformador secundário com concentração aproximada de 1,8 mol % de metano.

No reformador convencional, a quantidade de ar é controlada para produzir a razão 3:1 hidrogênio: nitrogênio no gás de síntese. Todo o metano junto com o excesso de nitrogênio e o argônio são removidos como gás residual na purificação criogênica na sequência do processo e enviados para sistema o sistema de combustível.

O efluente do reformador secundário é resfriado para geração e superaquecimento de vapor de alta pressão. O gás de síntese cru é então enviado para a etapa do reator de shift CO a aproximadamente 371°C.

3.5 Conversor de Shift de Monóxido de Carbono

Na etapa do conversor de shift, monóxido de carbono reage com vapor para gerar mais hidrogênio e dióxido de carbono:



A reação é reversível e exotérmica. A razão do reator de shift é favorecida através de altas temperaturas, porém a máxima atividade de conversão do CO a CO₂ é favorecida através de baixas temperaturas. A reação é desenvolvida em dois estágios.

A massa da reação entra no conversor de shift de alta temperatura (HTS), que contém promotores de cobre com catalisadores de ferro. Este catalisador é de baixo-custo e durável, a razão de reação é alta devido a altas temperaturas. A temperatura de operação normal é de 371°C dentro do conversor. Cerca de 70% do monóxido de carbono é convertido no HTS. A

corrente de saída deste conversor tem aproximadamente 3,2% mol de CO. O gás que deixa o conversor a 427°C é resfriado através da geração de vapor e aquecimento da água de caldeira em trocadores de calor.

A corrente de saída do HST segue para o conversor de shift de baixa temperatura (LTS) que contém catalisadores de cobre/zinco. A temperatura de operação dentro do conversor é em média 205°C. O gás que deixa o conversor apresenta 0,28% mol de CO.

Calor é recuperado do gás de processo através de 3 trocadores de calor na saída do LTS. Primeiramente o gás efluente é resfriado para 165°C, depois ele passa pelo refeedor da stripper de CO₂ onde é mais resfriado e por fim passa por um outro trocador onde é resfriado para 70°C. O condensado do gás de síntese é retirado em um vaso de knock-out e bombeado para o processo de stripper de condensado.

E o gás de síntese bruto sai pelo topo do vaso e segue para a absorvedora de CO₂, para remoção do CO₂ da corrente.

3.6 Remoção de Dióxido de Carbono

O gás de processo entra na absorvedora de CO₂ com conteúdo aproximado de 17,5 %mol de CO₂ e deixa a coluna com aproximadamente 500ppmv.

O sistema de remoção de dióxido de carbono usa amina ativada (aMDEA), processo licenciado pela BASF. O gás de processo entra pelo fundo da absorvedora a 70°C e em contracorrente entra solução de aMDEA pobre que lava o gás de processo. Após a lavagem o gás de processo passa por outro vaso de knock-out para retirar qualquer quantidade de aMDEA que possa estar na corrente. O gás que deixa o topo da absorvedora contém menos de 500 ppmv de dióxido de carbono e é enviado para a seção de metanação.

A solução de aMDEA rica que deixa o fundo da absorvedora passa por uma turbina hidráulica. A energia recuperada da turbina é usada para operar uma ou duas bombas da solução de aMDEA, ambas são operadas com vapor, enquanto uma terceira é operada com motor elétrico em reserva. A solução de amina rica é enviada para a coluna de flash de alta pressão, onde muitas impurezas são retiradas da solução garantindo alta pureza na geração de dióxido de carbono. O gás flasheado do vaso segue para o separador de CO₂

de alta pressão onde mais de 80% do CO₂ é recuperado das impurezas antes de seguir como combustível. Isso é alcançado através da separação das impurezas com uma pequena divisão da corrente de amina pobre.

A solução de amina rica deste vaso se junta com a restante antes de entrar na coluna de flash de baixa pressão. A coluna é mantida a 1,7 kgf/cm². O líquido entra no flash de baixa e o CO₂ é enviado junto com o CO₂ da stripper como gás de topo.

A solução de amina pobre é retirada pelo fundo da coluna do flash de baixa pressão e grande parte é bombeada para as bombas de solução de amina pobre que transfere amina para o meio da absorvedora de CO₂. O resto da amina é bombeada pelas bombas de circulação para pré-aquecedores e para a stripper de CO₂.

A corrente de dióxido de carbono do topo da coluna de flash de baixa pressão é resfriado no condensador de topo da coluna e segue para exportação.

O tanque de estocagem de solução de aMDEA é fornecido para garantir o inventário durante o “turnaround” da planta. Um sistema de drenagem e um sump de solução são dedicados para a recuperação de qualquer vazamento da solução.

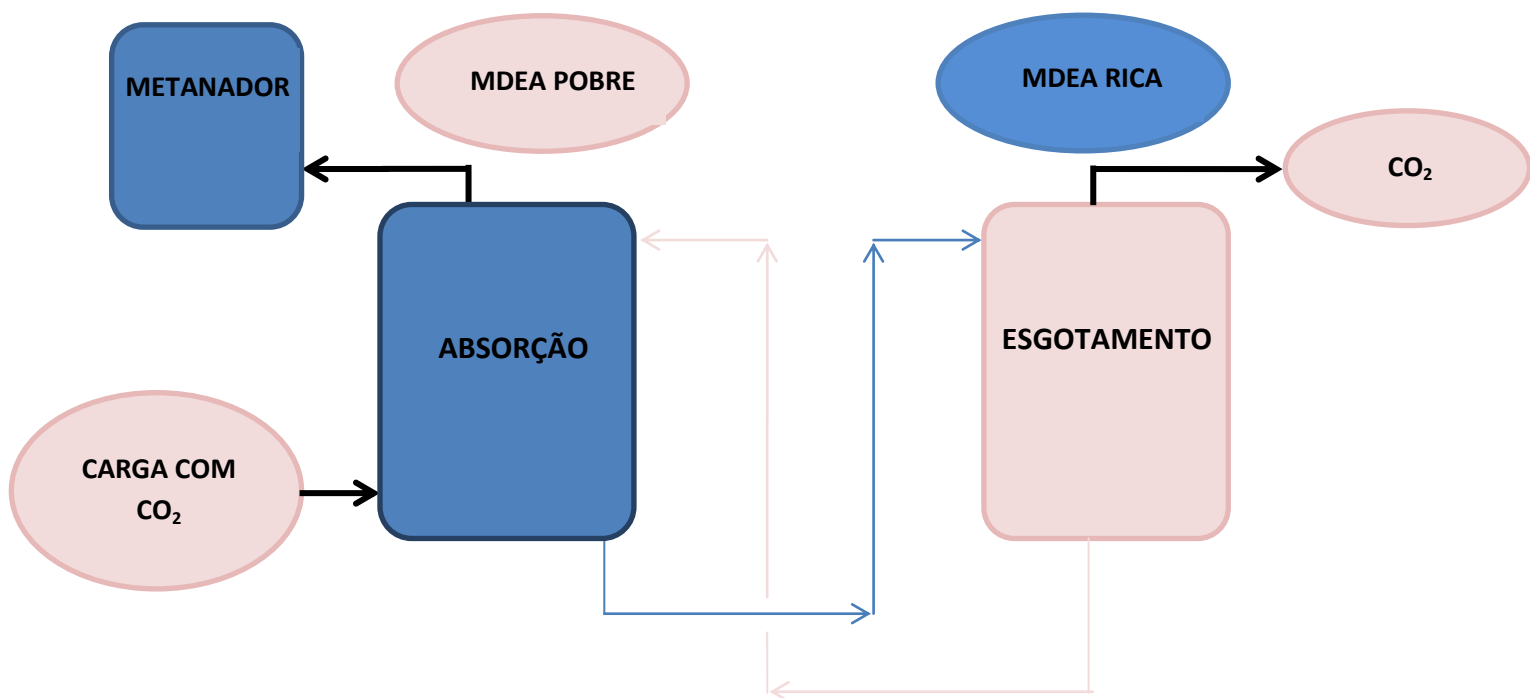
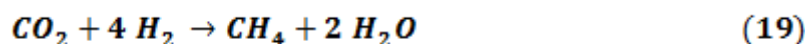


Figura 12: Esquemático do Sistema de Remoção de CO₂.

Fonte: Própria

3.7 Metanação

O gás tratado do absorvedor de CO₂ a 50°C passa pelo vaso de knockout e depois é aquecido até 305°C. O aquecimento para o metanador é adicionado através de trocas térmicas com vapor saturado de alta pressão, elevando a temperatura para 316°C. O gás tratado é então enviado para o metanador, onde o CO e CO₂ remanescentes reagem com hidrogênio em contato com catalisadores a base de níquel formando metano e água:



O valor total de óxido de carbono que deixa o metanador é menor que 5ppmv e a corrente efluente apresenta aproximadamente 2,3%mol de metano.

3.8 Secagem do Gás de Síntese

No preparo da secagem, o efluente do metanador é resfriado para 40°C e segue para o resfriador de amônia onde é novamente resfriado para 4°C.

O gás resfriado que sai pelo topo do vaso de knockout segue para peneiras moleculares. Cada peneira é dimensionada para remover amônia, dióxido de carbono residual e água para a vazão total de gás de síntese em um ciclo de secagem de 24 horas.

A regeneração das peneiras inclui vapor de média pressão, onde parte do gás residual de lavagem do purificador é aquecido a 245°C. Este gás de secagem quente é usado para transportar os compostos retidos nas peneiras, enquanto a outra peneira esta em operação. Após a secagem, os secadores são resfriados gradualmente usando a mesma corrente de gás residual do purificador. O ciclo completo de aquecimento, secagem e resfriamento das peneiras leva em média 20 horas para ser finalizada, sendo considerado este ciclo para uma única peneira. Após este ciclo, a corrente passa por filtro que detêm partículas que possam ter permanecido no processo.

3.9 Purificação Criogênica

Quase todo o metano e cerca de 50% do argônio são removidos do gás de síntese no purificador. O pacote completo de purificação é compreendido do trocador tipo placa, expensor, retificador de purificação e condensador de topo do purificador. O trocador apresenta duas partes, o expensor é localizado de forma que tenha meios de dissipar energia do gás de síntese. O gás de síntese seco das peneiras é primeiramente resfriado no topo do trocador de placas, após o resfriamento o gás passa pelo turbo expensor onde a energia é removida fechando a rede de resfriamento requerida pelo purificador. A energia do expensor é recuperada através do gerador elétrico. O efluente do expensor é mais resfriado e parcialmente condensado na parte inferior do trocador de placa segue para a coluna de retificação do purificador. O líquido de fundo do retificador é parcialmente evaporado para reduzir a pressão do lado do casco do condensador de topo.

O fundo do retificador contém excesso de nitrogênio, metano e cerca de 60% de argônio. O líquido parcialmente evaporado deixa o lado do casco da parte superior do retificador e é reaquecido e vaporizado no trocador de placas.

O gás ventado do trocador de placas é usado para regeneração das peneiras e também como combustível para os queimadores do reformador primário.

O gás de síntese do condensador de topo do retificador é reaquecido a 1,8°C e enviado para o compressor de gás de síntese. A operação do purificador é controlada através do analisador de hidrogênio no gás de síntese, para manter a razão exata 3:1 hidrogênio:nitrogênio. O único contaminante nesta corrente de reciclo é cerca de 0,3%mol de argônio.

3.10 Compressão do Gás de Síntese

O gás de síntese purificado é comprimido em dois estágios para cerca de 150 Kgf/cm² em um compressor operado com turbina a vapor. Gás de reciclo é adicionado ao gás de síntese antes de passar para o último estágio e a corrente deixa o compressor com 158 Kgf/cm². Este gás combinado pré-aquecido e direcionado para o conversor de síntese.

3.11 Síntese de Amônia

Amônia é sintetizada a partir da seguinte reação:



A reação é exotérmica e feita em leito fixo com catalisadores a base de ferro. A conversão é feita em três estágios, sendo que o terceiro estágio é dividido em dois leitos em série, totalizando 4 leitos. Cada leito é preenchido com 1,5~3 mm de promotores de ferro convencionais. O primeiro leito será preenchido com um pré-redutor catalítico. O gás de síntese é pré-aquecido novamente e alimenta o conversor de amônia, esta corrente apresenta cerca de 1,8%mol de amônia.

O efluente do primeiro estágio é resfriado e segue para o segundo estágio onde o calor é recuperado. A concentração final na corrente de saída do conversor é cerca de 19,8%mol de amônia e esta corrente passa por trocadores de calor sofrendo resfriamento alcançando a temperatura de 40°C.

A corrente efluente do conversor é mais resfriada e condensada no refrigerador de amônia. Neste refrigerador a amônia é resfriada em 4 níveis de temperatura: 16,6°C;-2,4°C;-17,6°C;-33°C.

Este refrigerador consiste de multitubos concêntricos que correm através dos compartimentos. O gás de síntese que retorna do fundo do vaso separador de amônia passa pelo centro dos tubos em contra-corrente a amônia refrigerada. A corrente de saída do resfriador sai com temperatura de -17,8°C com amônia líquida livre de gás.

Aproximadamente 2,6% do vapor do vaso é removido no loop de síntese para purga do argônio, que encontra-se presente no gás de make-up. A alta pressão da corrente de purga é ajustada para manter o nível de gás inerte na corrente de alimentação do conversor de amônia em aproximadamente 3,5%mol e é direcionada para a seção de recuperação de gás de purga.

A maioria do vapor do separador de amônia, que contém aproximadamente 2,6%mol de amônia, é reaquecido para 34°C no refrigerador e direcionado para o compressor de gás de síntese.

A amônia líquida do vaso separador de amônia é despressurizada e “flasheada” com pressão de 19 Kgf/cm² no vaso “letdown” de amônia. O flash de vapor é misturado com o gás de purga do sistema de refrigeração do receptor refrigerante de amônia e enviado para o purificador de amônia de baixa pressão.

A amônia líquida do vaso “letdown” de amônia é enviada diretamente para o receptor refrigerante de amônia, de onde é retirada a amônia quente. Uma pequena porção é enviada para refluxo da coluna de destilação de amônia e o restante enviado para o sistema de refrigeração de amônia.

3.12 Loop de Recuperação da Purga de Amônia

A corrente de gás de purga do vaso separador de amônia é enviado para o purificador de amônia para recuperação da amônia. O gás livre de amônia é dividida em duas partes, uma segue para os dessulfurizadores como hidrogênio de reciclo e outra parte é reciclada para misturar com o efluente do metanador que seguirá para as peneiras moleculares.

Nos purificadores de alta e baixa pressão, amônia é recuperada como solução aquosa de amônia, que segue para a coluna de destilação para ser separada. O vapor de amônia recuperada da coluna de destilação é encaminhado para a descarga do compressor de amônia, onde é combinado com a corrente principal de amônia e condensado.

3.13 Refrigeração da Amônia

A fase vaporizada de amônia dos quatro níveis do refrigerador é encaminhada para o compressor de amônia, que é comprimida até 18 kgf/cm² e condensada e segue para o receptor de amônia refrigerante. A corrente de gás não condensada é enviada para o sistema de recuperação de amônia.

Parte da amônia líquida do receptor de amônia é usada como refrigerante. O sistema de refrigeração produz normalmente 2024 MTPD de amônia quente a 40°C e 224 MTPD de amônia fria a -33°C. A amônia fria inclui 2000 Kg/h de vapor de amônia para o tanque atmosférico de estocagem de amônia.

Na sequência podem ser observados os fluxogramas de processo para a produção de amônia (Figuras 13, 14, 15 e 16) e na Figura 17 de forma simplificada é ilustrado o diagrama de blocos do processo.

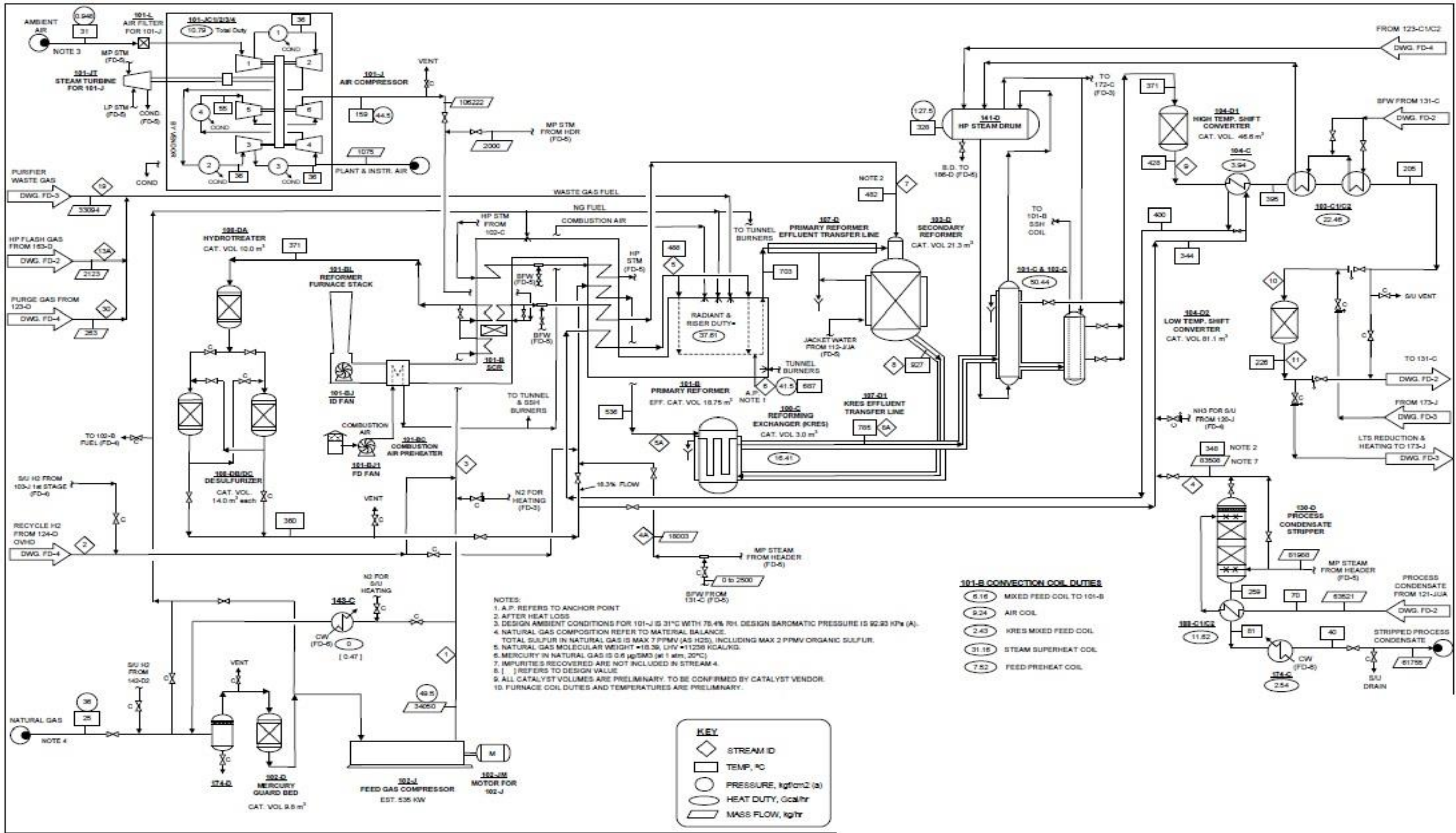


Figura 13: Fluxograma de Processo 1 – Amônia [13]

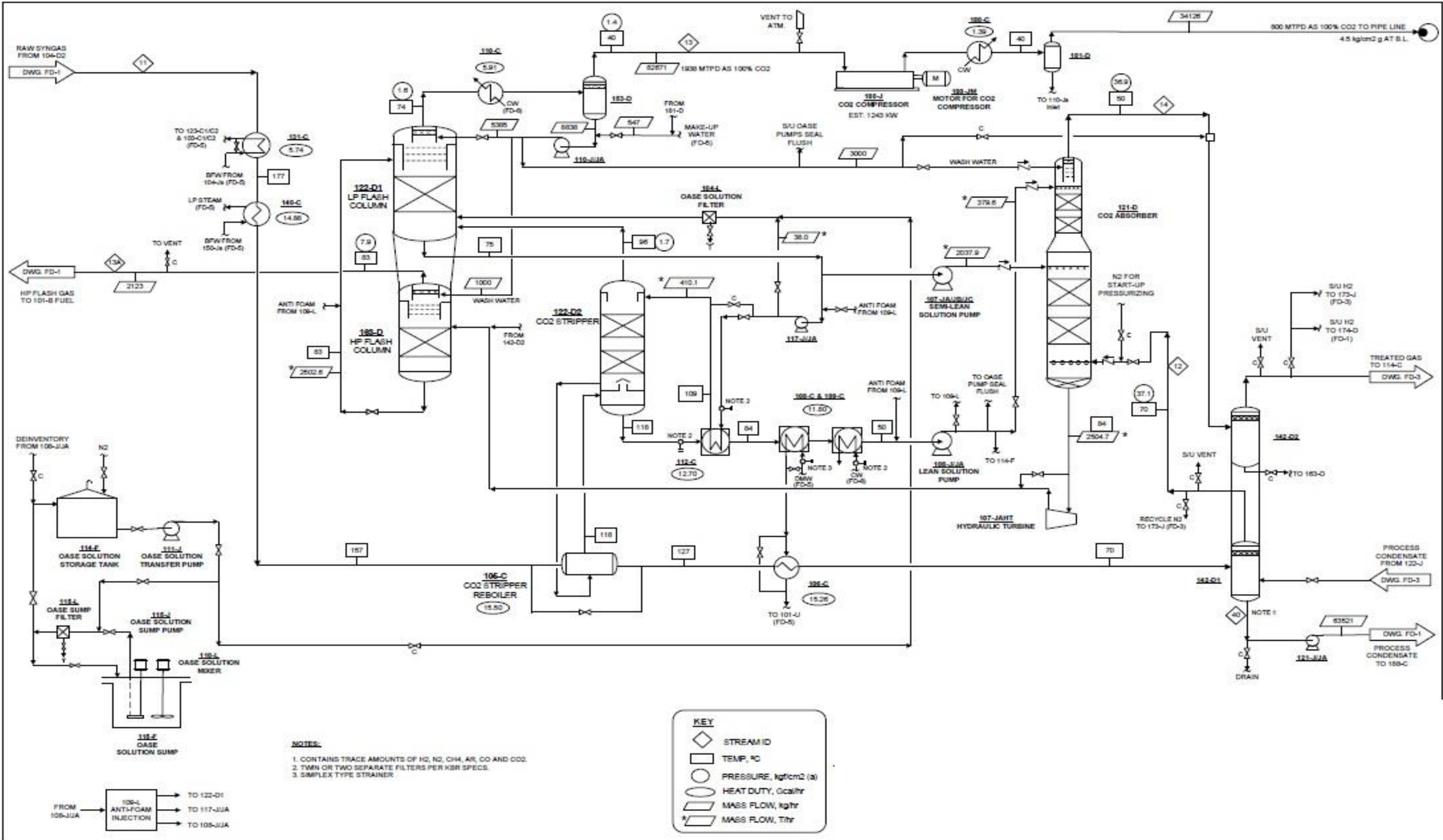


Figura 14: Fluxograma de Processo 2 – Amônia [13]

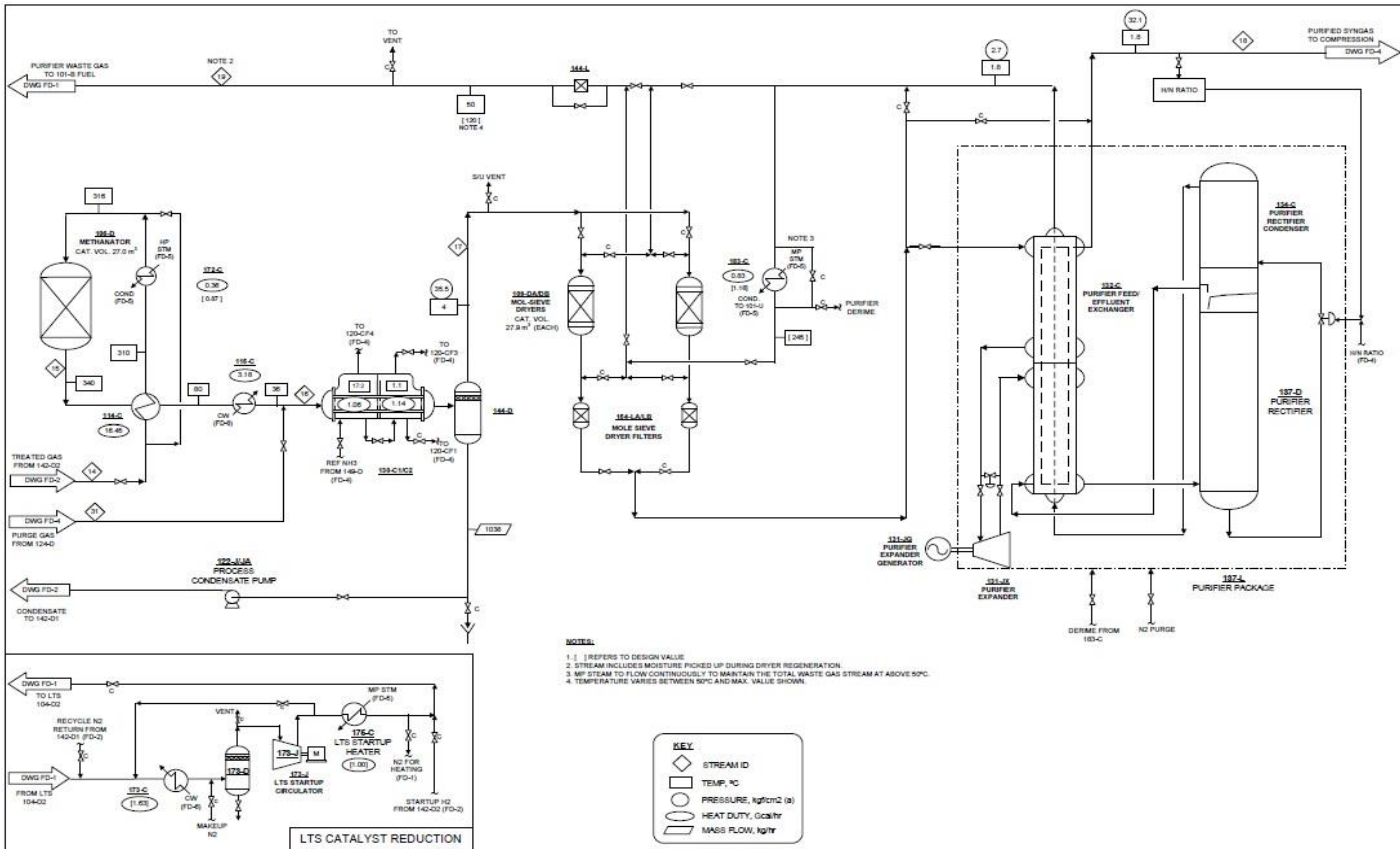


Figura 15: Fluxograma de Processo 3 – Amônia [13]

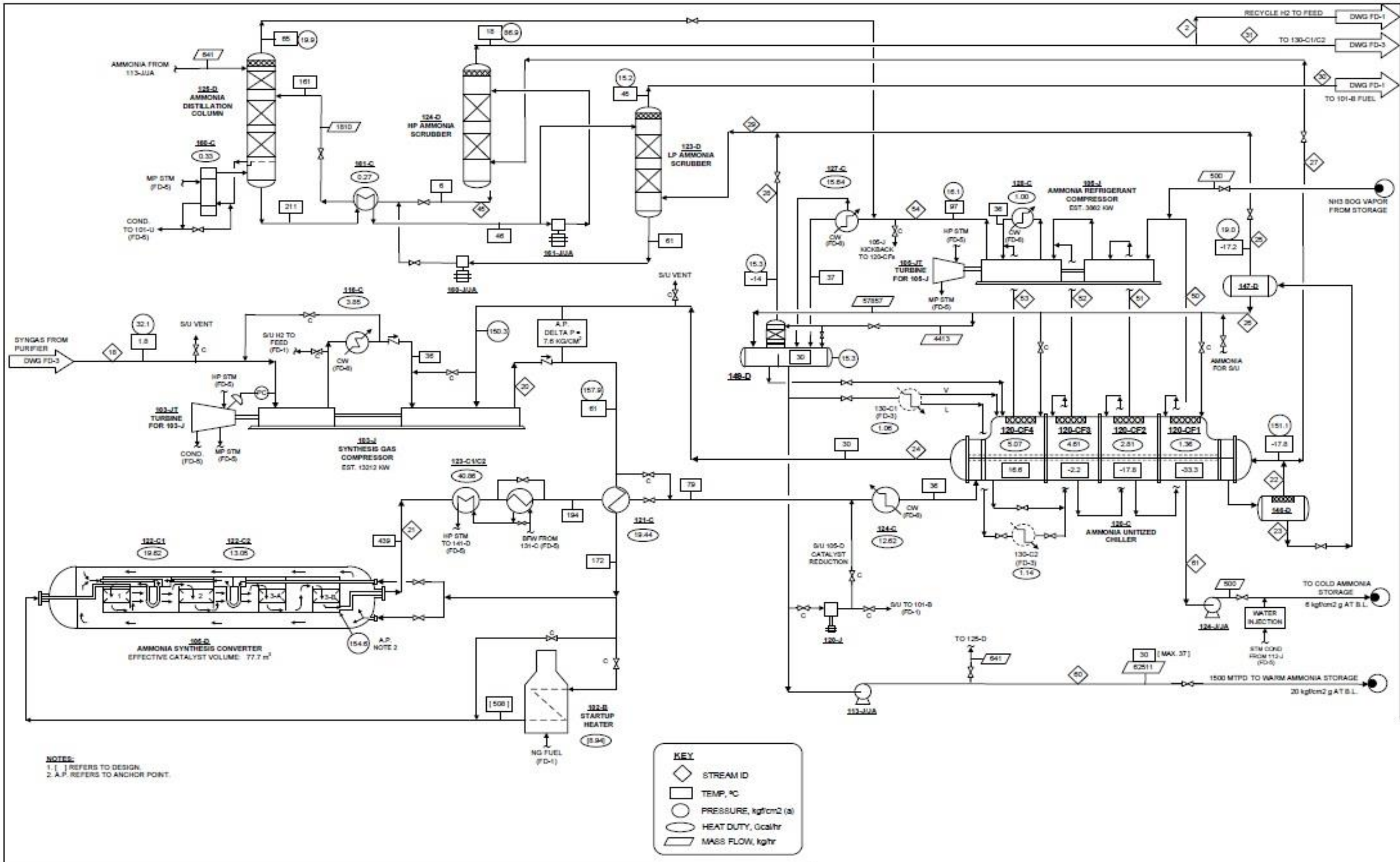


Figura 16: Fluxograma de Processo 4 - Amônia[13]

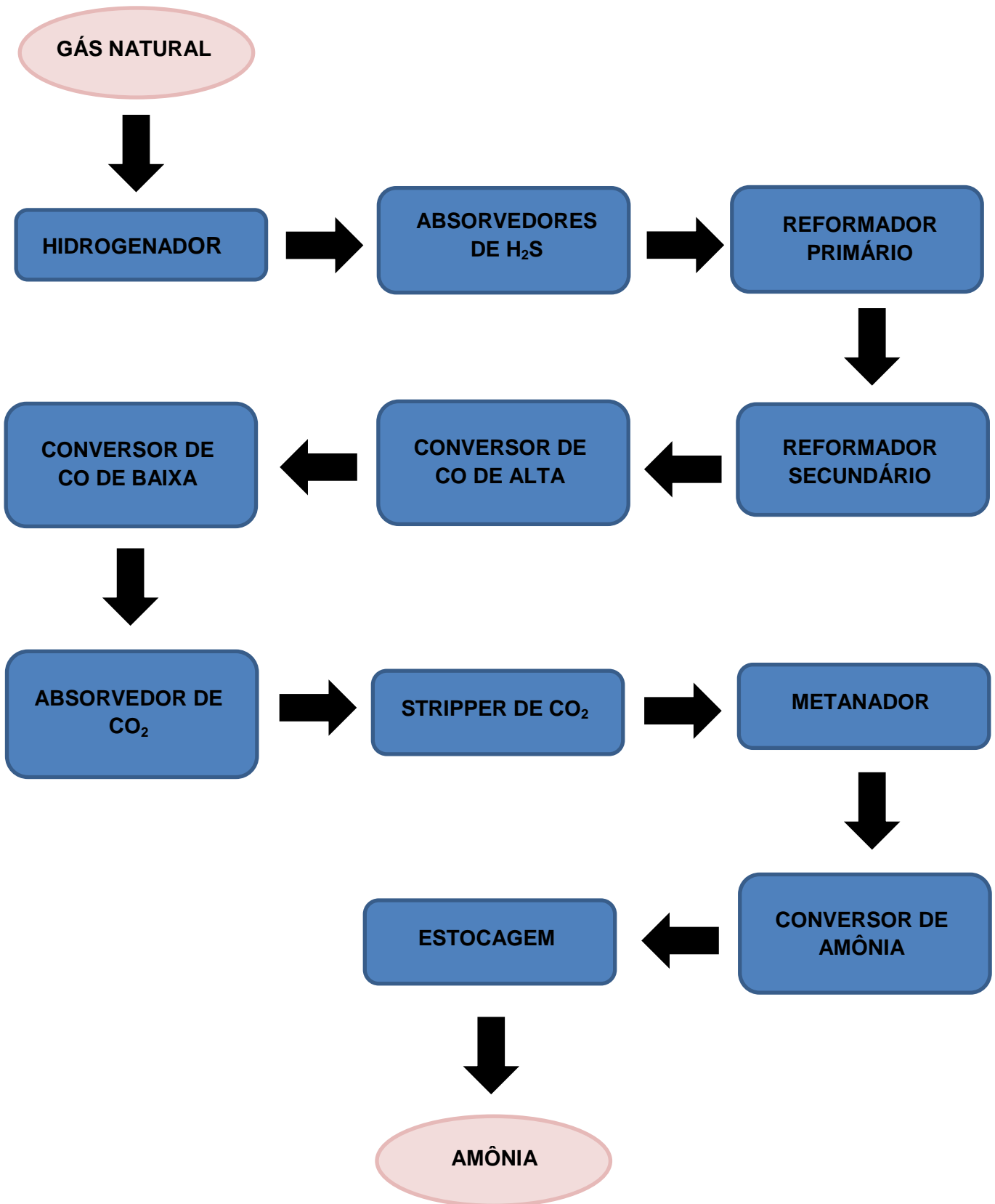


Figura 17: Diagrama de Blocos do Processo de Amônia

Fonte: Própria

4 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA

Este capítulo contempla a simulação do processo de produção de amônia via reforma a vapor do gás natural, utilizando o *software Aspen HYSYS*. Esta etapa do trabalho permite a obtenção de dados importantes para o passo seguinte de integração energética. A fonte principal dos dados e tabelas apresentadas é o simulador acima citado, além de documentos de projeto da Unidade de Fertilizantes Nitrogenados V.

Primeiramente foram definidos os principais componentes da carga de gás natural a ser utilizado no processo. Em seguida, foi definido o modelo termodinâmico a ser utilizado no sistema, assim como a composição de entrada e os dados operacionais dos equipamentos utilizados.

4.1 Alimentação do Sistema

A alimentação do sistema é constituída por uma corrente de gás natural que apresenta composição de acordo com a tabela 1.

Tabela 1: Composição do Gás Natural na Alimentação

Componente	Percentual Molar (%)
Metano	88,74
Etano	6,22
Propano	1,82
i-C4	0,28
n-C4	0,38
i-C5	0,11
n-C5	0,07
C6 e mais pesados	0,09
Dióxido de Carbono	1,56
Nitrogênio	0,73
H ₂ S	7 mg/m ³
Enxofre Total	10 mg/m ³
Mercúrio Total	0,60 µg/m ³
Oxigênio	< 0,01
Vazão Molar (Kmol/h)	1851,4
Pressão (Kg/cm ²)	49,5
Temperatura (°C)	53,3

Além do gás natural, o processo apresenta como matérias-primas vapor d'água, ar de processo e nitrogênio, que são inseridos ao processo em etapas subsequentes.

A composição presente na tabela 1 foi alimentada no simulador com suas respectivas composições, sendo utilizado o próprio banco de dados do simulador que apresenta todos os componentes. Além disso, é mostrado também que a vazão molar de alimentação do sistema, assim como pressão e temperatura.

4.2 Modelo Termodinâmico

O modelo utilizado no sistema para calcular as propriedades físicas foi o Peng Robinson [14]. Por se tratar de hidrocarbonetos, moléculas apolares, e tendo o conhecimento da composição real da mistura de acordo com a literatura e com o próprio simulador é o modelo mais adequado para simular processos que utilizam hidrocarbonetos como carga. Foram utilizados os parâmetros do próprio simulador para a o modelo.

4.3 Reações Químicas na Síntese de Amônia

Ao longo do sistema ocorrem diversas reações químicas para que ocorra a formação de amônia líquida.

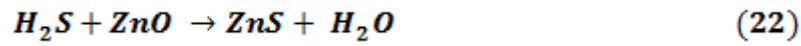
4.3.1. Leito de Mercúrio

A primeira reação que ocorre é na etapa de tratamento do gás natural, onde é retirado o mercúrio do gás de processo. Como a concentração de mercúrio na alimentação é muito baixa, este leito (102-D) foi representado por um vaso de separação simples e a concentração do mercúrio não foi inserida na composição do gás da alimentação.

4.3.2. Reação de Dessulfurização

Ainda na etapa de tratamento do gás ocorre o processo de dessulfurização para que o gás apresente como especificação de 5 ppm de enxofre. Como a concentração presente no gás na entrada também é muito baixa, para efeito de simulação foi desconsiderada esta concentração. Com isso, os reatores de dessulfurização foram representados por um resfriador (108 DA/DB/DC), pois a

reação é exotérmica e ocorre uma pequena redução de temperatura. As reações que ocorrem nesta etapa encontram-se representadas abaixo:

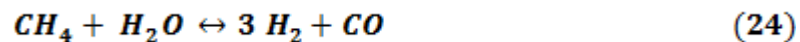
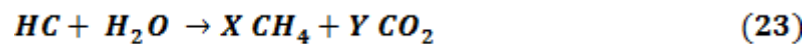


4.3.3. Reforma a Vapor

No reformador primário e secundário ocorre a reforma a vapor, onde o gás natural reage com o vapor d'água gerando gás de síntese.

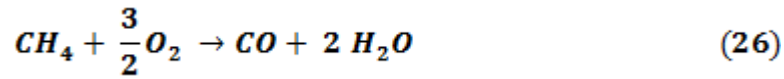
Para efeito de simulação o reformador primário foi representado como reatores de conversão, onde as reações ocorrem em três etapas diferentes, porém com a conversão de acordo com a definida pelo balanço material, e a parte convectiva do reformador simulada por um trocador (E-105) que disponibiliza a temperatura desejada (703 ° C) para a alimentação do reformador secundário.

As reações da reforma a vapor ocorrem no reformador primário, nele são inseridas correntes de vapor d'água. As reações que ocorrem nesta etapa do processo são conforme descrita abaixo:



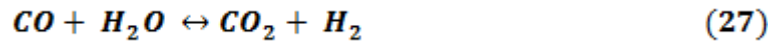
A corrente de ar (78% N₂ e 21% O₂) é alimentada no reator de reforma secundária para oxidar a corrente efluente do reformador primário formando

monóxido de carbono e água. A principal reação que ocorre nesta etapa é representada abaixo:



4.3.4. Reação de Shift

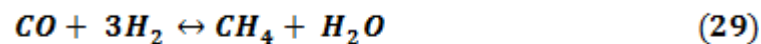
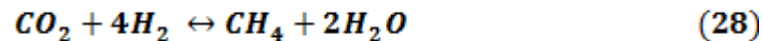
Uma outra etapa reacional deste processo é a etapa de reação de shift, onde o monóxido de carbono é convertido em dióxido de carbono, de acordo com a seguinte reação:



Este processo foi simulado através de reatores de conversão, com a conversão definida de acordo com o balanço material. Esta reação ocorre em duas etapas, em um conversor de alta temperatura e um de baixa temperatura.

4.3.5. Metanação

Após o processo de remoção de CO_2 , o gás tratado sofrerá reação com o hidrogênio para que o CO e CO_2 restante na corrente se transformem em metano. Esta etapa ocorre da seguinte forma:



Assim como as demais etapas reacionais, esta também será simulada em um reator de conversão.

4.3.6. Síntese de Amônia

A última etapa reacional do processo é a síntese da amônia, que se dá da seguinte forma:



Esta etapa foi simulada em um reator de conversão, fixando a conversão de acordo com a quantidade de produto desejado.

4.4 Capacidade de Processo

A planta de amônia UFNV foi projetada para uma capacidade de produção de 1500 toneladas por dia, sendo 12 toneladas/dia de amônia fria (-33,6 °C) e o restante de amônia quente (29,6 °C).

4.5 Diagrama do Processo

Na figura 18 está representado o PFD (*Process Flow Diagram*) retirado do simulador utilizado no trabalho.

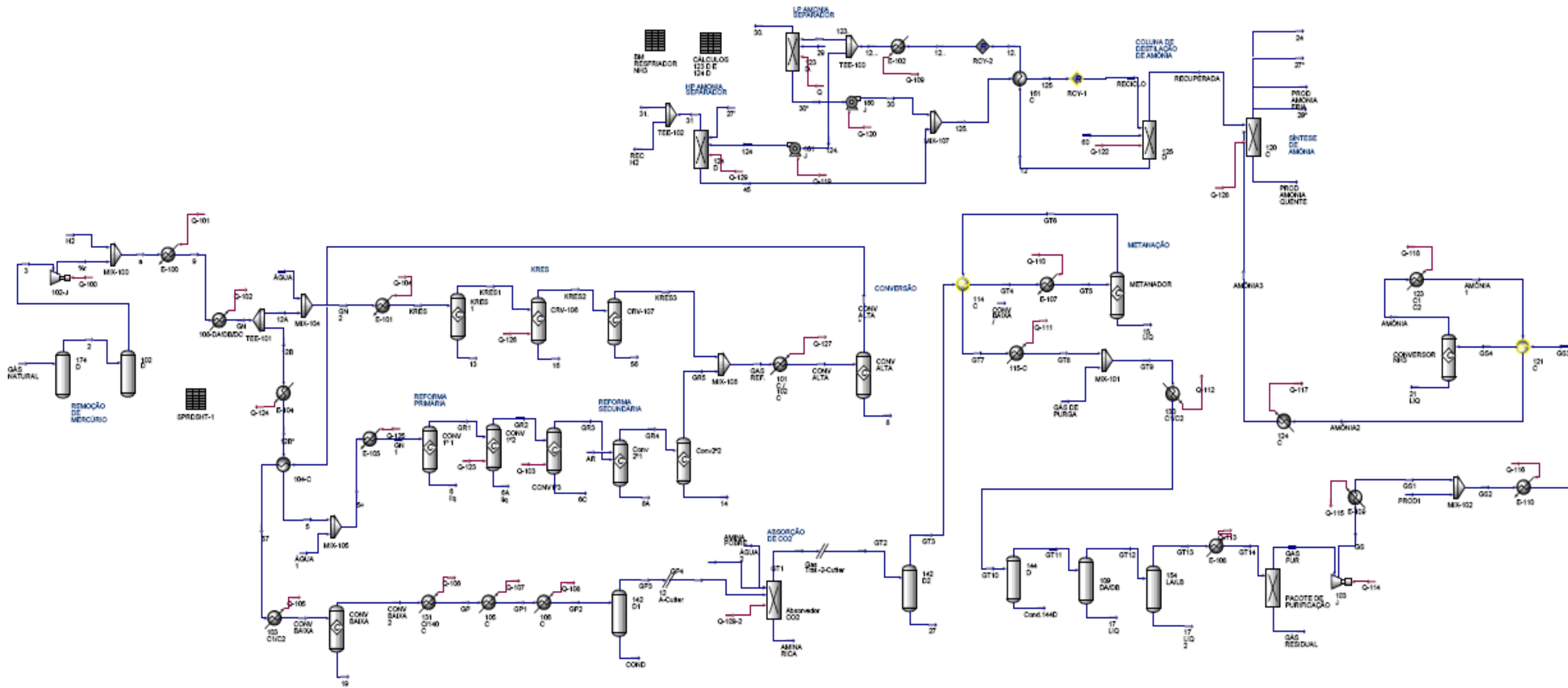


Figura 18: PFD Base da Planta de Amônia.

4.6 Caracterização das etapas do processo

No item 4.6.1 será apresentado de forma sucinta os parâmetros escolhidos e os resultados obtidos em cada uma das etapas do processo de síntese da amônia.

4.6.1 Reforma Primária

Antes de iniciar a etapa de reforma, a corrente GN se divide, parte vai para a reforma primária (GN1) e parte (GN2) segue para o reator *KBR Reforming Exchanger System (KRES)*. Este reator apresenta tecnologia patenteada pela KBR. Para a reação de reforma a vapor foi utilizado o reator de conversão baseado na conversão do reagente. Para melhor representar a conversão de cada reagente, esta etapa de conversão foi dividida em 3 conversores:

- No primeiro conversor (Conv. 1^o), foi simulada a reação dos hidrocarbonetos com o vapor d'água, considerando que 100% dos hidrocarbonetos são convertidos.

As condições do reator foram de 425,7 °C e 47,1 kgf/cm². A alimentação deste reator (corrente GN1), apresenta vazão igual a 6233 kgmoles/h e provém da corrente de gás natural, após sua etapa de pré-tratamento, onde os compostos de enxofre são retirados.

Antes de entrar no dessulfurizador 108 DA/DB/DC, o gás natural é misturado com o hidrogênio e aquecido na parte convectiva do forno. Esta etapa do processo foi simulada com a representação do misturador juntamente com um trocador (E-100) que simula a parte convectiva do forno. Após o aquecimento na parte convectiva, a corrente é aquecida até 488°C no E-105 para alimentar o conversor (Figura 19).

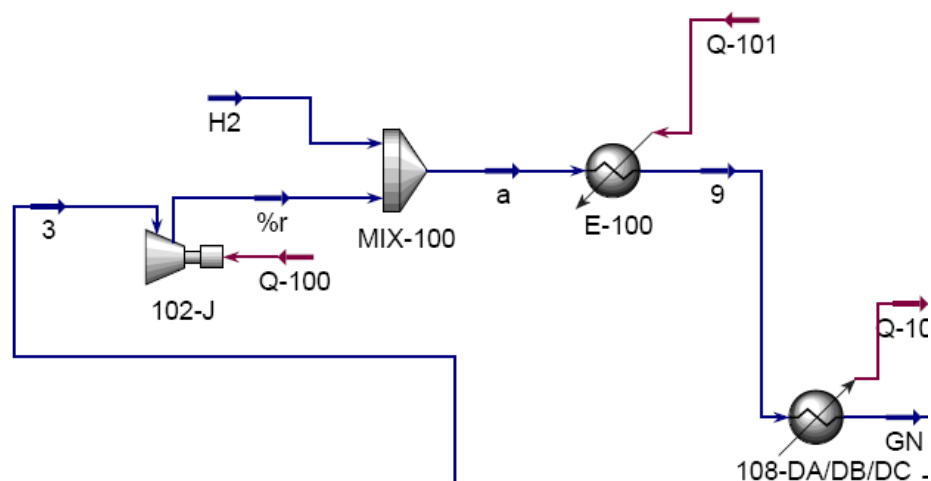
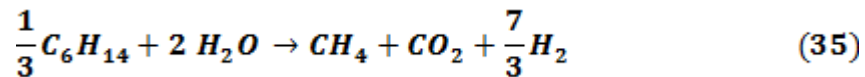
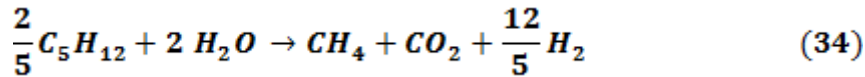
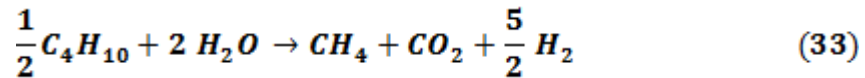
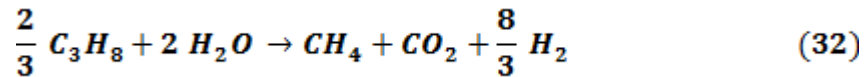
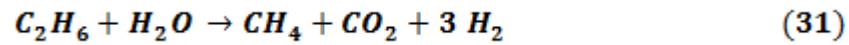


Figura 19: Dessulfurizador simulado

Abaixo são listadas as principais reações que ocorrem nesta etapa.



- No segundo conversor (Conv 1^o2) foi simulada a reação do metano com vapor d'água. Cabe ressaltar que nesta etapa de reação ocorre a reação do metano já existente na corrente de gás natural, além do metano gerado na reforma dos hidrocarbonetos mais pesados, como ilustrado nas reações acima. Com o objetivo de gerar o produto desta reforma, definido de acordo com o balanço material da planta, foi estimada uma conversão de 23 % de metano.



As condições do reator foram de 488°C e 47,1kgf/cm² gerando 7285 kgmoles/h de gás reformado GR2.

- No terceiro conversor (Conv 1^o3), foi simulada a reação do monóxido de carbono com vapor d'água. Nesta reação foi estimada uma conversão de 64% de monóxido de carbono.



As condições do reator foram de 703°C e 41,5 kgf/cm² gerando um total 7285 kgmoles/h de gás reformado GR3.

No KRES por ser um equipamento patenteado e com tecnologia desconhecida, foram consideradas as mesmas reações ocorridas na reforma primária, distinguindo-se apenas a conversão de duas das três etapas.

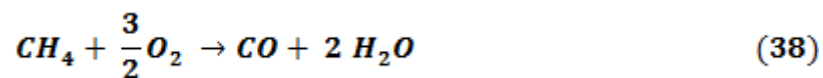
A etapa de reforma dos hidrocarbonetos mais pesados que o metano ocorre com a mesma conversão de 100%.

Na reforma do metano foi considerada uma conversão de 67% e, na reforma do CO, foi considerada uma conversão de 2%.

4.6.2 Reforma Secundária

A corrente proveniente da reforma primária (GR3) alimenta o reformador secundário que foi simulado através de reatores de conversão em duas etapas distintas.

No primeiro conversor (Conv.2^o1) é injetada uma corrente AR; nesta etapa ocorre a combustão do metano ainda restante na corrente GR3 através da estequiometria da reação abaixo, sendo estimada uma conversão de 100% de metano.



As condições do reator Conv 2^o1 foram de 1203°C e 40,9 kgf/cm².

Além desta reação para ser alcançada a composição de hidrogênio do balanço material da planta, ocorre mais uma etapa de reforma a vapor (Conv.2^o 2) do metano restante na corrente. Nesta etapa é utilizada uma taxa de conversão de metano de 57%.

As condições do reator Conv 2^o2 foram de 1162°C e 40,9 kgf/cm² gerando 12560 kgmoles/h.

A corrente GR5 do reformador secundário se mistura à corrente KRES3, gerando a corrente GASREF com vazão de 14330 kgmoles/h, temperatura de 1114°C e pressão de 40,92 kgf/cm² (Figura 20).

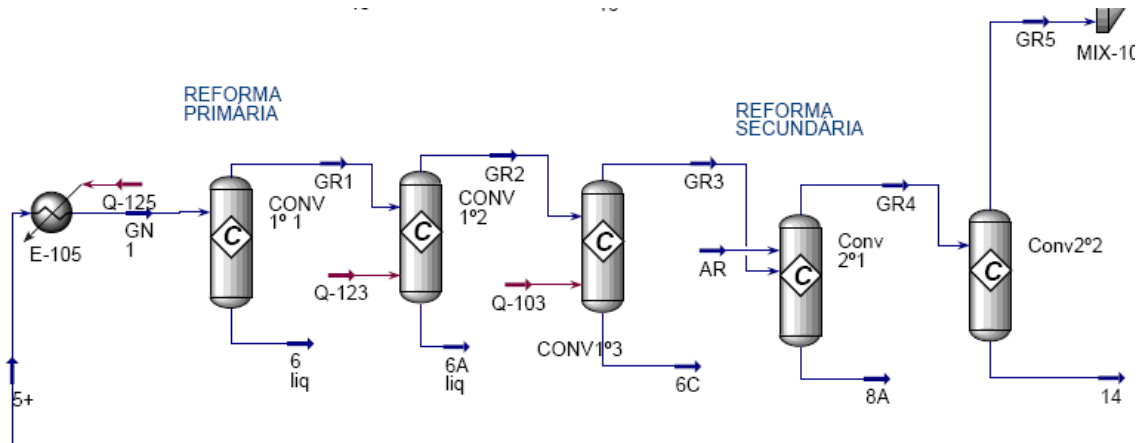
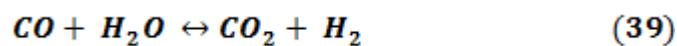


Figura 20: Reforma a vapor simulada

4.6.3 Conversão CO / CO₂

A corrente GAS REF é resfriada a 371°C nos trocadores 101C/102C, temperatura de alimentação do conversor de alta (CONV ALTA)

As condições deste reator foram de 430,4°C e 38,9 kgf/cm², assumindo conversão de 70% de CO em CO₂, conforme reação de shift, gerando a corrente CONV ALTA que será resfriada até 205°C.



A corrente CONV ALTA alimenta o conversor de baixa (CONV BAIXA) cujas condições foram 229,5°C e 38,39 kgf/cm², sendo assumida conversão de 92%. Como produto desta conversão é gerada a CONV BAIXA 2 com vazão molar de 14330 kgmoles/h que é aquecida até 157 °C através dos trocadores 131C e 140C.

O trocador 105 C foi simulado como o refeedor da stripper de CO₂ (Figura 21).

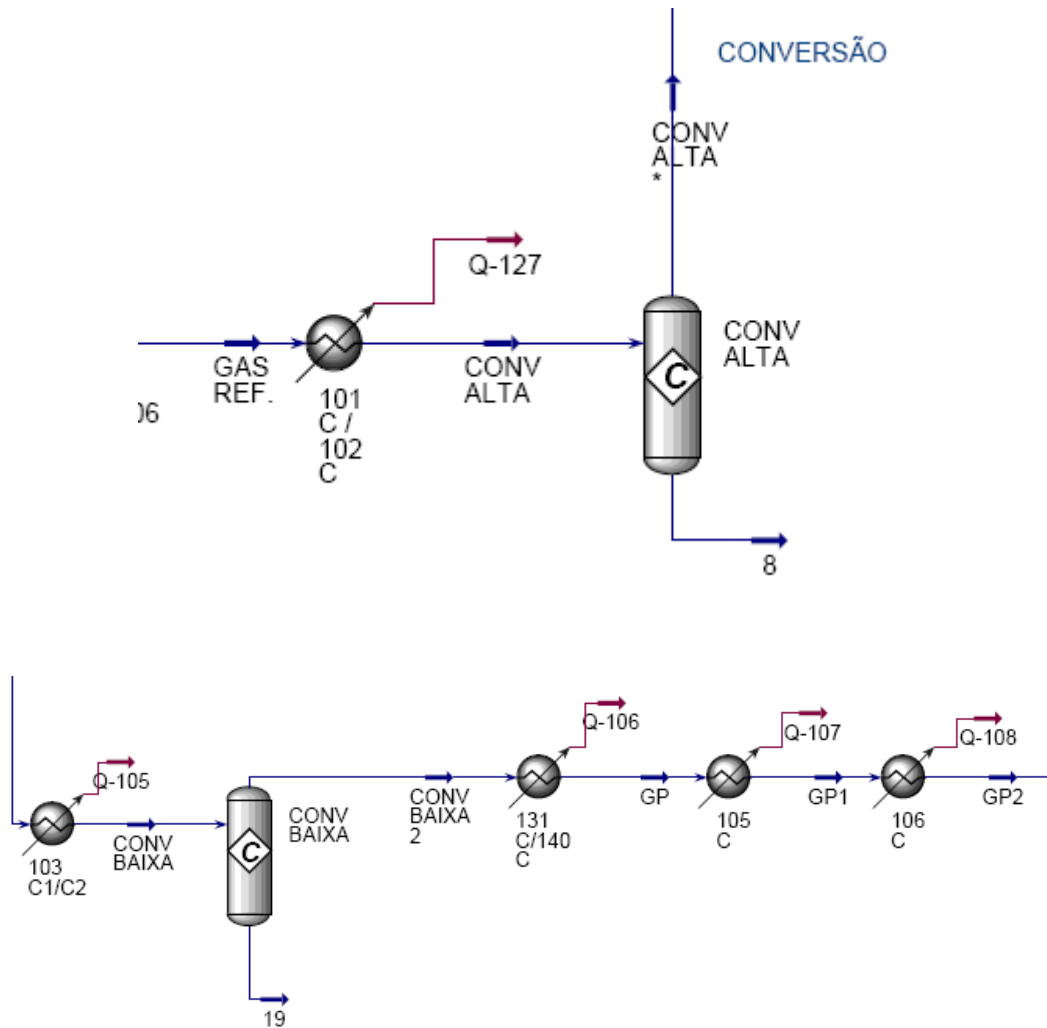


Figura 21: Conversor de alta e baixa pressão simulado

4.6.4 Stripper de CO₂

A corrente de gás processo GP2 é separada no vaso separador 142 D cujas condições de processo são 69,04°C e 34,5 kgf/cm², saindo pelo topo do vaso GP3 uma vazão molar de 10890 kgmoles/h de gás processado. (Figura18)

A corrente GP4 alimenta a absorvedora de CO₂ onde a concentração molar de CO₂ é reduzida para 0,05%. A corrente de gás tratado GT1, 8883 Kgmoles/h, apresenta condições de processo de 50°C e 37Kgf/cm² e segue para o vaso de separação 142D2.

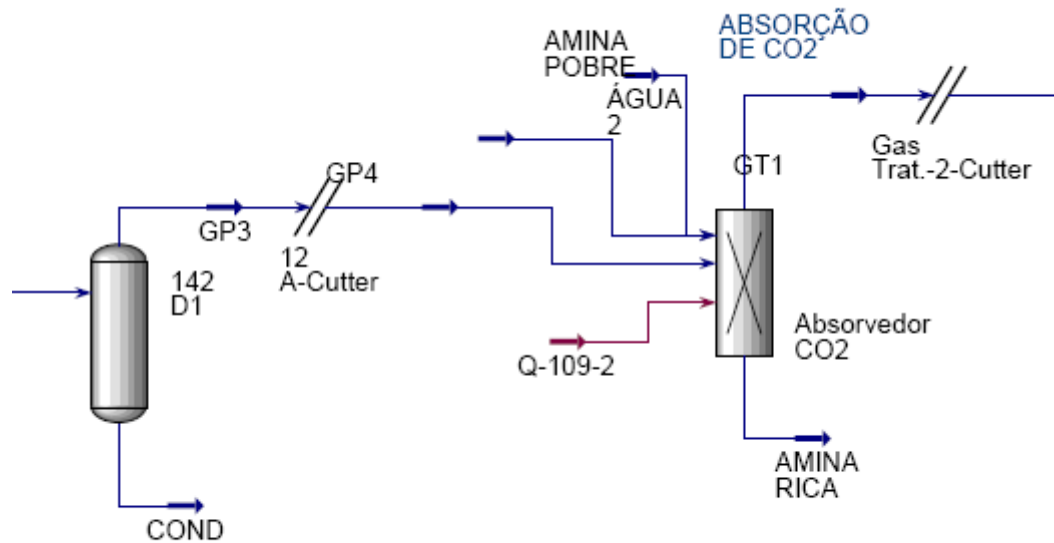


Figura 22: Absorvedor de CO2 simulado

4.6.5 Metanação

A corrente de gás tratado GT5 alimenta o metanador que apresenta temperatura de 340,7°C e pressão de 37 kgf/cm² gerando 8821 kgmoles/h. Esta corrente é resfriada no trocador 114 C a 80,5°C e misturada com 397,4 Kgmoles/h de gás de purga a 20,2 °C. Em seguida esta mistura é resfriado a 1,1°C seguindo para o vaso de separação 144D, que se encontra a 4°C e 35,8 Kgf/cm².

Após a etapa de metanação, o gás passa por peneiras moleculares; simuladas como vasos de separação seguidos de um trocador de calor (E-108) que reduz a temperatura da corrente, o que ocorre internamente no equipamento real (Figura 23).

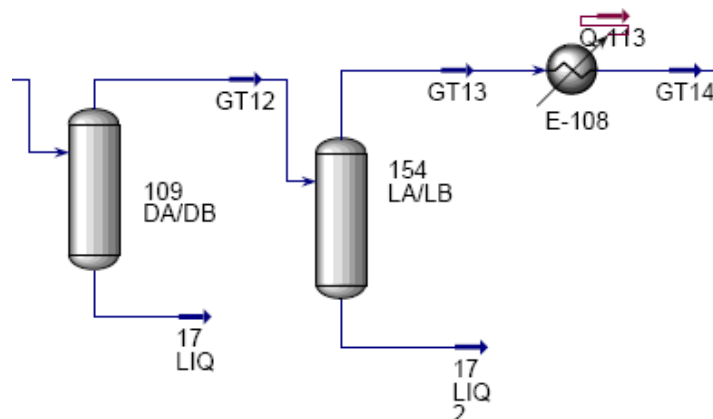


Figura 23: Peneiras moleculares simuladas.

Da mesma forma, o compressor (103 J) foi representado conjuntamente com um trocador de calor, pois a temperatura é elevada internamente do equipamento real (figura 24).

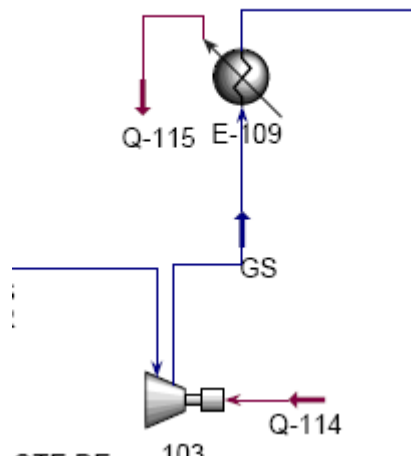


Figura 24: Compressor 103 J simulado.

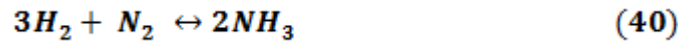
4.6.6 Purificação

O splitter foi implementado para a purificação da corrente GT14. O equipamento é simulado com pressão de topo igual a 2,7 kgf/cm² e 32,1 kgf/cm² de pressão de fundo. Nele são gerados 7834 Kgmoles/h de gás purificado a 1,8°C e 32,1 Kgf/cm² e segue para o compressor de gás de síntese 103J, onde é comprimido até 157,9 Kgf/cm².

A corrente GS1 se mistura com a corrente PROD1, é aquecida até 172 °C e alimenta o conversor de síntese de amônia.

4.6.7 Síntese da Amônia

O conversor de amônia foi implementado para converter nitrogênio e hidrogênio em amônia. O reator é simulado com uma conversão igual a 31,7%, temperatura de 437,9°C e pressão de 157,9 Kgf/cm². A reação se dá segundo a equação 40:



A corrente AMÔNIA deixa o conversor com vazão molar de 20870 kgmoles/h e segue para o resfriador 123C1/C2 e em seguida para o 121C e 124C, sendo resfriada até 36°C e seguindo para o chiller de amônia para finalizar a etapa de síntese (figura21).

A corrente AMÔNIA3 alimenta o chiller juntamente com a corrente RECUPERADA que passou por vasos separados (123D e 124D) e pela torre de destilação 125D, recuperando das correntes do sistema grande parte da amônia.

Juntamente com o chiller foi simulado o sistema de compressão de amônia (105J), sendo feita uma envoltório nestes equipamentos. A corrente AMÔNIA3 alimenta o sistema com temperatura de 36°C e 154,6 kgf/cm² e a corrente RECUPERADA alimenta o sistema com temperatura de 65°C e 19,9 kgf/cm².

Como produtos deste sistema são gerados 3670kgmoles/h de amônia quente (29,6°C e 27,02 kgf/cm²) e 29,4 kgmoles/h de amônia fria (-33,6°C e 1,02 kgf/cm²), ambos com pureza acima de 99% de amônia.

O resfriador de amônia, por ser um equipamento patenteado, sua tecnologia não é conhecido. Por isso, foi utilizado o splitter para representá-lo. Neste equipamento, a própria amônia é utilizada para resfriar o produto final.

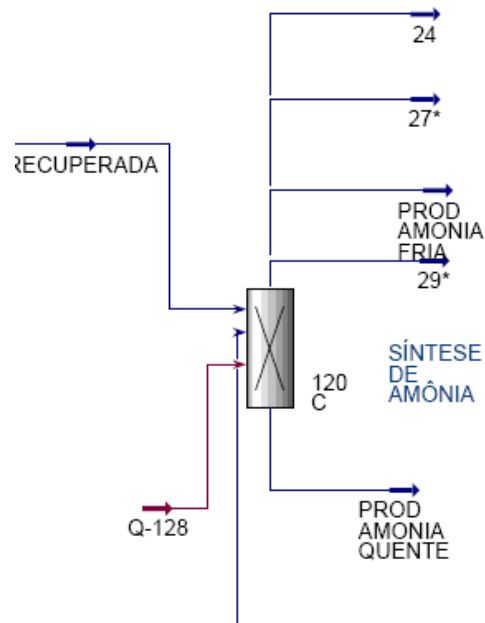


Figura 25: Chiller de amônia simulado.

4.7 Análise Energética do Processo

Todos os processos necessitam de energia. Em alguns casos ele consome energia calorífica (utilidades quentes) e em outros casos é necessário retirar energia do sistema (utilidades frias).

A tabela 2 apresenta os valores energéticos dos reatores e trocadores de calor envolvidos no processo. Cabe ressaltar que os valores negativos representa energia retirada do processo, enquanto que valores positivos estão associados à energia fornecida ao processo.

Tabela 2: Análise Energética do Processo.

REATORES	ΔQ (Kw)
Conversor de CO em CO ₂	59730
Conversor de CO em CO ₂	13540
REATOR DE KRESS	18140
ABSORVEDOR DE CO ₂	23560
CHILLER DE AMÔNIA	-19290
TROCADORES	ΔQ (Kw)
E-100	8578
E-105	10280
E-107 (172-C)	447,7
E-101	2773
103C1/C2	29490
101C/102C	108700
131C/140C	23250
105 C	18920
106C	18200
115C	3693
123C1/C2	47640

5 INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DA SÍNTESE DE AMÔNIA

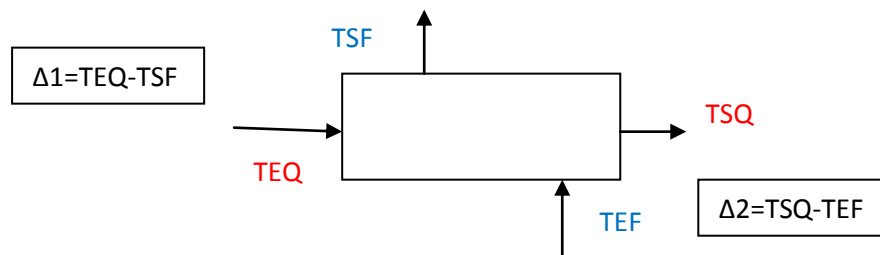
Este capítulo apresenta a integração energética da síntese de amônia, onde serão determinadas as utilidades mínimas de aquecimento e resfriamento necessárias ao sistema.

A metodologia adotada para esta integração energética segue o método de Rudd [15], método heurístico que apesar de não garantir resultados precisos no ponto de vista matemático, tem capacidade de gerar resultados aceitáveis em termos econômicos. Neste método são adotadas as seguintes regras gerais:

- Considerar a troca térmica entre uma corrente fria e uma corrente quente, sendo a temperatura de entrada da corrente quente seja maior que a temperatura de entrada da corrente fria;

$$TQ \text{ entrada} > TF \text{ entrada}$$

- A diferença de temperatura nas extremidades dos trocadores de calor deve respeitar um ΔT mínimo=20°C;



- Extensão da troca térmica em cada trocador:

$$Q \leq \text{Min}(\text{Oferta}; \text{Demanda})$$

- Utilizar trocadores de calor tipo casco e tubo, passe simples, com escoamento em contracorrente;

5.1 Esquematização das correntes do processo

Para caracterizar o processo, são apresentadas na Tabela 3 as correntes que são aquecidas (correntes frias) e correntes que são resfriadas (correntes quentes).

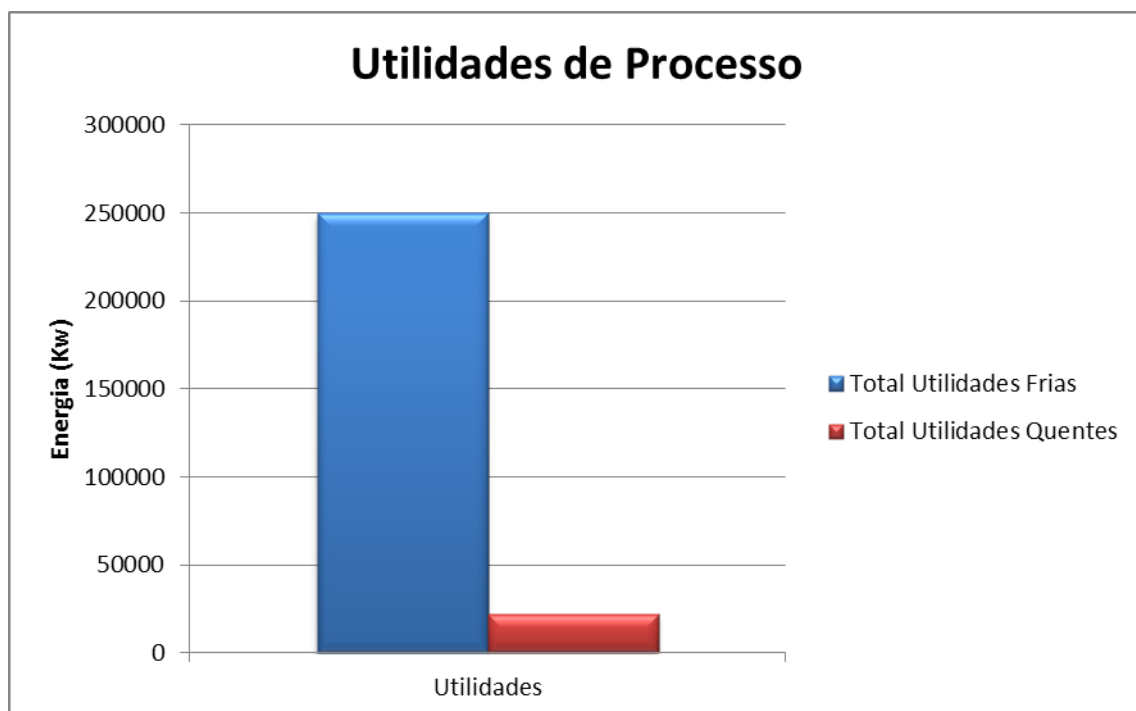
Tabela 3: Caracterização das Correntes Quentes e Frias Processo Base

CORRENTES FRIAS		Tin	Tout	ΔQi (Kw)	Mcp médio(Kw/°C)
EQUIPAMENTO	NÚMERO				
E-100	1	53,9	371	8578	27,051
E-105	2	359,4	488	10280	79,938
E-107 (172-C)	3	310	316	447,7	74,617
E-101	4	371,1	536	2773	16,816
Total Utilidades Quentes				22078,7	
CORRENTES QUENTES		Tin	Tout	ΔQi (Kw)	Mcp médio(Kw/°C)
EQUIPAMENTO	NÚMERO				
103C1/C2	5	419,7	205	29490	137,35
101C/102C	6	1114	371	108700	146,30
131C/140C	7	229,5	157	23250	320,69
105 C	8	157	127	18920	630,67
106C	9	127	70	18200	319,30
115C	10	80,48	36	3693	83,03
123C1/C2	11	437,9	194	47640	195,33
Total Utilidades Frias				249893	

Os valores de ΔQ_i são retirados diretamente da simulação e a partir da equação 41 o valor de M_{cp} médio é calculado:

$$\Delta Q = M_{cp\text{médio}} * \Delta T \quad (41)$$

Através da figura 26 é possível observar que a necessidade de utilidades frias no processo é muito superior à necessidade de utilidades quentes.

**Figura 26:** Utilidades de Processo

5.2 Projeto da Rede de Trocadores de Calor

A Tabela 3 possibilita caracterizar as correntes. Como exemplo, a corrente fria 1 com a corrente quente 8, apresentam temperaturas de entrada de menor valor respeitando as regras gerais. É possível observar na figura 27 que para obedecer ao $\Delta T_{min}=20^{\circ}\text{C}$, a temperatura de saída da corrente fria deve ser igual a 137°C .

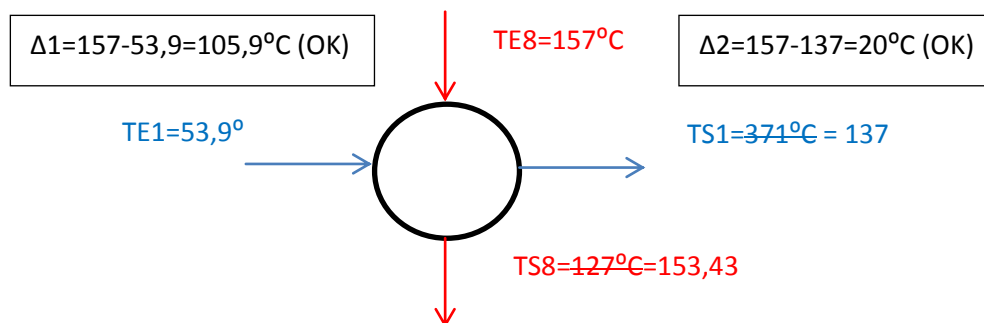


Figura 27: Exemplo de Aplicação do Método de Rudd

A demanda energética é calculada com a temperatura de saída (TS1) e comparada com a oferta energética; para maximizar a área de troca térmica é utilizado o menor dos dois valores (oferta e demanda), que neste caso é a demanda.

Com este valor energético, TS8 é recalculado, sendo resfriado até $153,43^{\circ}\text{C}$; Esta metodologia é aplicada para as respectivas correntes frias e quentes, obedecendo às regras citadas. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Correntes Integradas Energeticamente.

TROCA	ΔT_{MIN} (°C)	TF1 PROPOSTA(°C)	OFERTA(kW)	DEMANDA(kW)	TQSAIDA(°C)
F1/Q8	20	137	18920	2247,971618	153,435563

Correntes Frias	T ORIGEM(°C)	T META(°C)	Mcp(kW/°C)	OFERTA/DEMANDA(kW)
1	137	371	27,05	6330,028382
2	359,4	488	79,94	
3	310	316	74,62	
4	371,1	536	16,82	
Correntes Quentes				
5	419,7	205	137,35	
6	1114	371	146,30	
7	229,5	157	320,69	
8	153,43	127	630,67	16668,52
9	127	70	319,30	
10	80,48	36	83,03	
11	437,9	194	195,33	

TROCA	ΔT_{MIN} (°C)	TF1 PROPOSTA(°C)	OFERTA(kW)	DEMANDA(kW)	TQSAIDA(°C)
F1/Q7	20	209	6574	1947,701041	223,4265236

Correntes Frias	T ORIGEM(°C)	T META(°C)	Mcp(kW/°C)	OFERTA/DEMANDA(kW)
1	209	371	27,05	4382,327342
2	359,4	488	79,94	
3	310	316	74,62	
4	371,1	536	16,82	
Correntes Quentes				
5	419,7	205	137,35	
6	1114	371	146,30	
7	223,42	157	320,69	21300,2069
8	153,43	127	630,67	16668,52
9	127	70	319,30	
10	80,48	36	83,03	
11	437,9	194	195,33	47640

Tabela 4: Continuação.

TROCA	ΔT_{MIN} (°C)	TF1 PROPOSTA(°C)	OFERTA(kW)	DEMANDA(kW)	TQSAIDA(°C)
F1/Q11	20	229	40804	4382,327342	415,4640294

Correntes Frias	T ORIGEM(°C)	T META(°C)	Mcp(kW/°C)	OFERTA/DEMANDA(kW)
1	371	371	27,05	0
2	359,4	488	79,94	10280
3	310	316	74,62	447,7
4	371,1	536	16,82	
Correntes Quentes				
5	419,7	205	137,35	29490
6	1114	371	146,30	108700
7	223,42	157	320,69	21300,2069
8	153,43	127	630,67	16668,52
9	127	70	319,30	18200
10	80,48	36	83,03	3693
11	415,46	194	195,33	43256,88561

TROCA	ΔT_{MIN} (°C)	TF1 PROPOSTA(°C)	OFERTA(kW)	DEMANDA(kW)	TQSAIDA(°C)
F3/Q5	20	330	12321	447,7	416,4405497

Correntes Frias	T ORIGEM(°C)	T META(°C)	Mcp(kW/°C)	OFERTA/DEMANDA(kW)
1	371	371	27,05	0
2	359,4	488	79,94	10280
3	316	316	74,62	0
4	371,1	536	16,82	
Correntes Quentes				
5	416,44	205	137,35	29042,22
6	1114	371	146,30	108700,00
7	223,42	157	320,69	21300,21
8	153,43	127	630,67	16668,52
9	127	70	319,30	18200,00
10	80,48	36	83,03	3693,00
11	415,46	194	195,33	43256,89

Tabela 4: Continuação.

TROCA	ΔT_{MIN} (°C)	TF1 PROPOSTA(°C)	OFERTA(kW)	DEMANDA(kW)	TQSAIDA(°C)
F2 /Q6	20	379,4	107471	10280	1043,732843

Correntes Frias	T ORIGEM(°C)	T META(°C)	Mcp(kW/°C)	OFERTA/DEMANDA(kW)
1	371	371	27,05	0
2	488	488	79,94	0
3	316	316	74,62	0
4	371,1	536	16,82	2773
Correntes Quentes				
5	416,44	205	137,35	29042,22
6	1043,73	371	146,30	98419,58
7	223,42	157	320,69	21300,21
8	153,43	127	630,67	16668,52
9	127	70	319,30	18200,00
10	80,48	36	83,03	3693,00
11	415,46	194	195,33	43256,89

TROCA	ΔT_{MIN} (°C)	TF1 PROPOSTA(°C)	OFERTA(kW)	DEMANDA(kW)	TQSAIDA(°C)
F4 /Q6	20	391,1	95479	2773	1024,775639

Correntes Frias	T ORIGEM(°C)	T META(°C)	Mcp(kW/°C)	OFERTA/DEMANDA(kW)
1	371	371	27,05	0
2	488	488	79,94	0
3	316	316	74,62	0
4	536	536	16,82	0
Correntes Quentes				
5	416,44	205	137,35	29042,22
6	1024,77	371	146,30	95645,76
7	223,42	157	320,69	21300,21
8	153,43	127	630,67	16668,52
9	127	70	319,30	18200,00
10	80,48	36	83,03	3693,00
11	415,46	194	195,33	43256,89

Com os cálculos mostrados na tabela 4 é possível montar a rede de trocadores integrados energeticamente, ilustrando as trocas do sistema e, por fim, mostrando a necessidade de utilidades frias e quentes no processo.

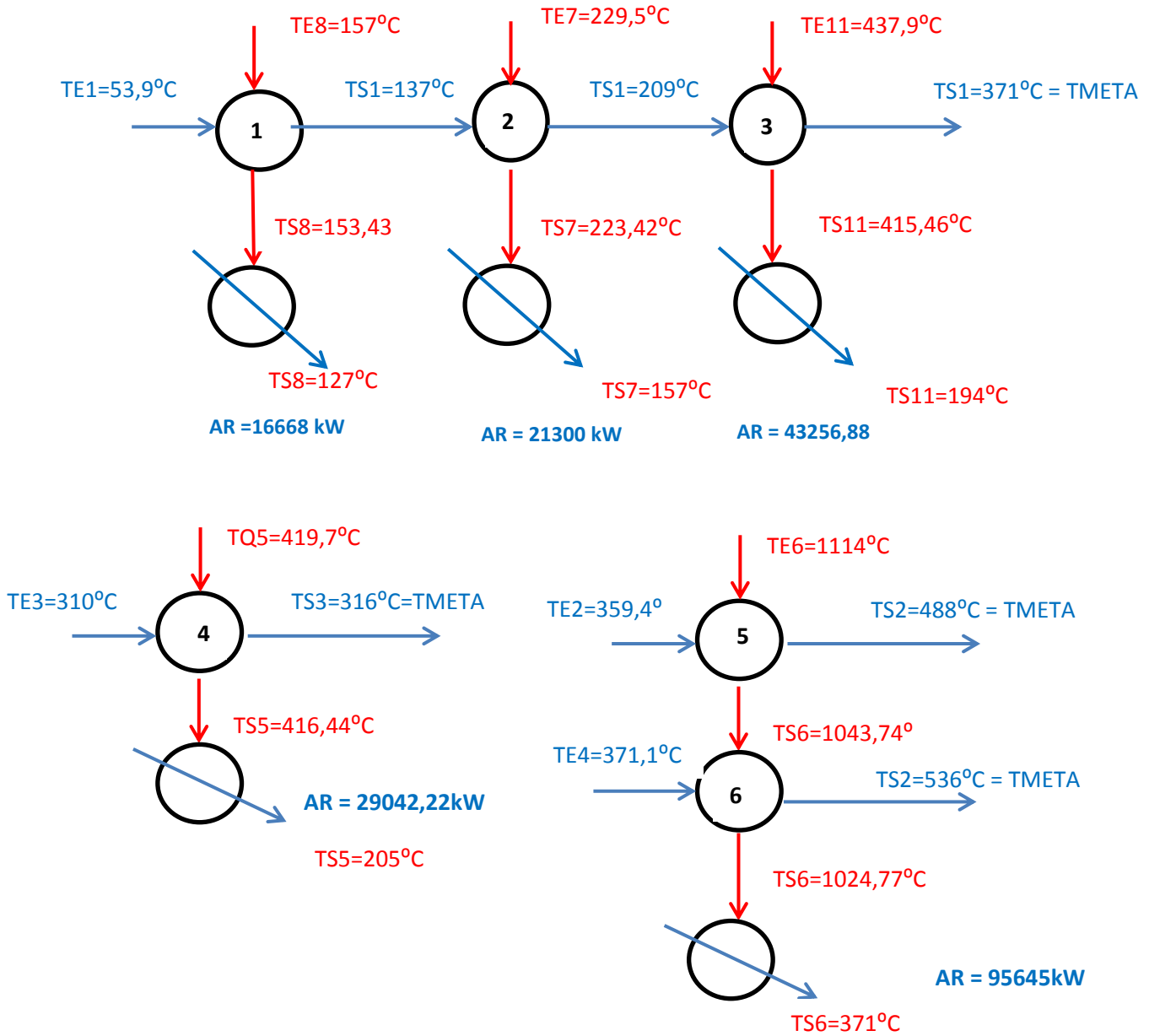


Figura 28: Rede de Trocadores do Processo Integrado

Tabela 5: Balanço Energético da Rede de Trocadores Integrada.

Correntes Frias	T ORIGEM (°C)	T META (°C)	Mcp (kW/°C)	OFERTA/DEMANDA (kW)
1	371	371	27,05	0
2	488	488	79,94	0
3	316	316	74,62	0
4	536	536	16,82	0
VAPOR				0
Correntes Quentes				
5	416,44	205	137,35	29042,22
6	1024,77	371	146,30	95645,76
7	223,42	157	320,69	21300,21
8	153,43	127	630,67	16668,52
9	127	70	319,30	18200,00
10	80,48	36	83,03	3693,00
11	415,46	194	195,33	43256,89
ÁGUA DE RESFRIAMENTO				227806,60

No caso das correntes que não sofrem integração energética são utilizadas as utilidades água de resfriamento e vapor de alta pressão para resfriar ou aquecer as correntes de processo, respectivamente.

Com isso, o gasto energético da planta é reduzido, como pode ser observada a redução de utilidades quentes e frias após o processo integrado, quando comparado ao processo simulado na Figura 29.

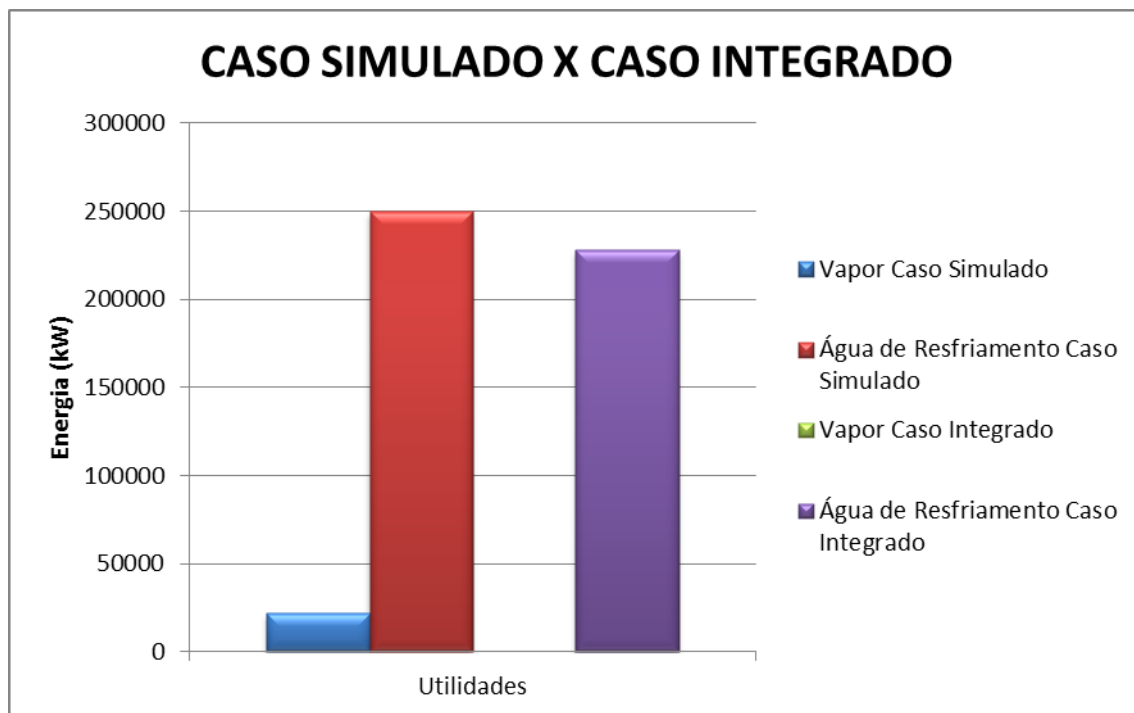


Figura 29: Caso Simulado x Caso Integrado

Na figura 30 é possível observar o processo simulado após a integração energética, destacando-se as principais diferenças em relação ao processo base simulado. Estes destaques podem ser observados na figura 31.

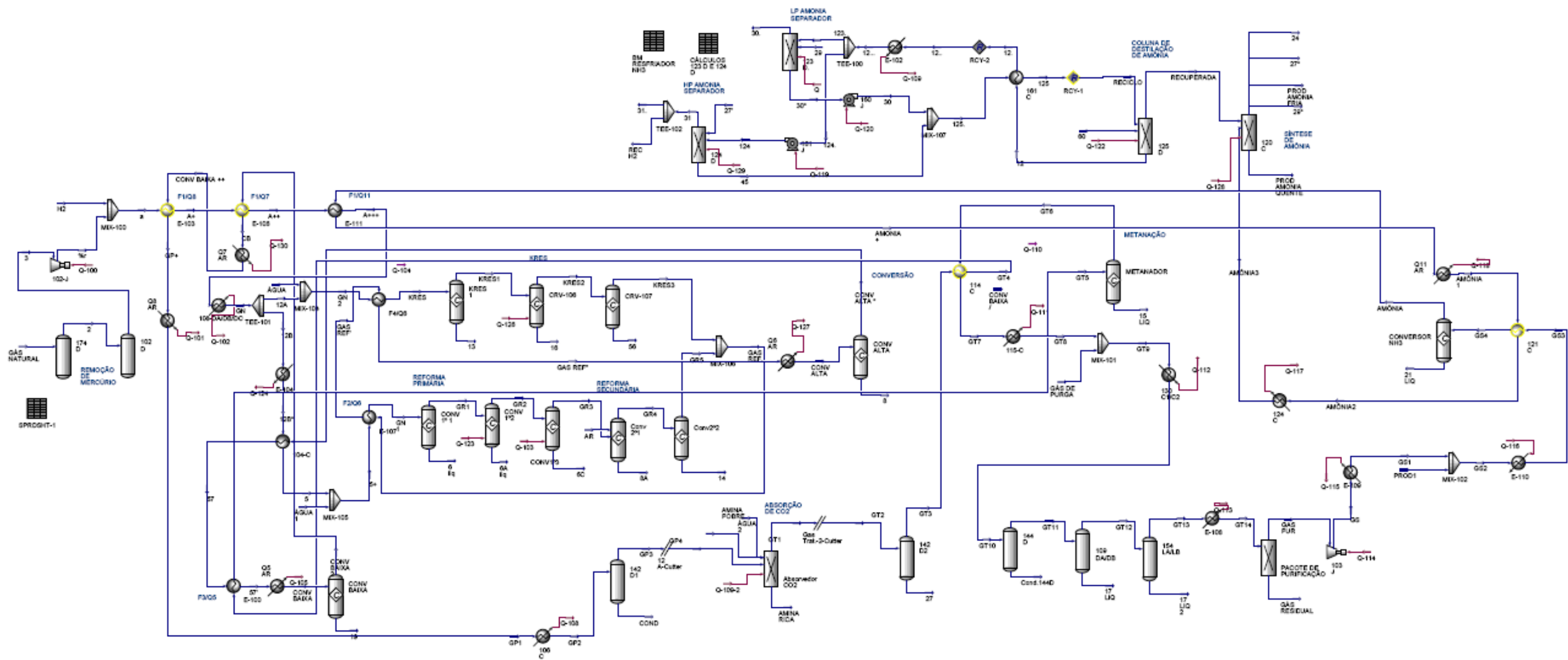


Figura 30: PFD Integrado da Planta de Amônia.

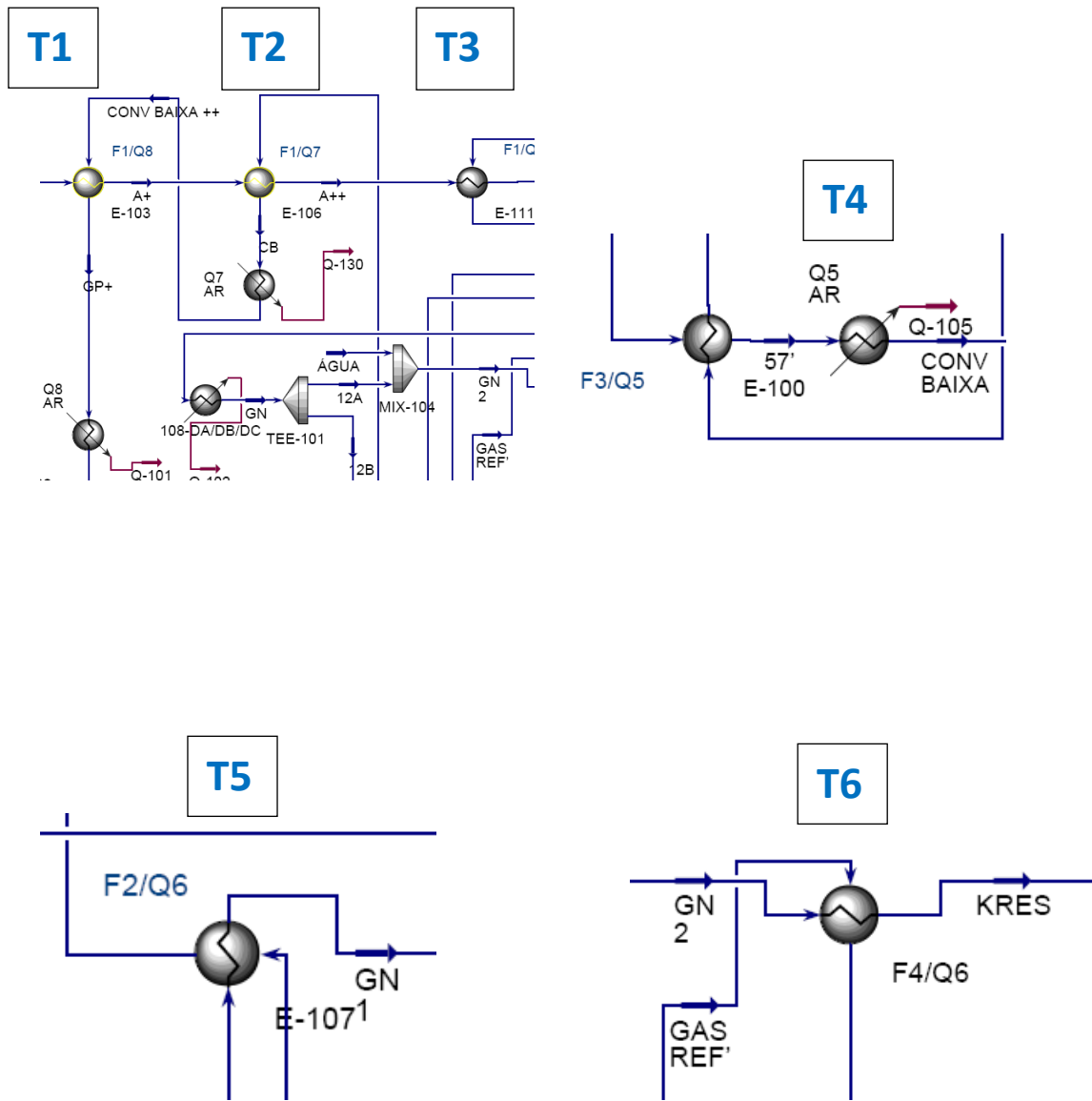


Figura 31: Trocadores Integrados do Processo.

6 AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Finalizada a etapa de integração energética, onde foi otimizada a recuperação de calor e minimizada a necessidade de utilidades no processo de síntese de amônia, inicia-se a avaliação econômica, importante em qualquer estudo de engenharia. A nova rede de trocadores só será interessante de ser aplicada se for economicamente favorável, ou seja, apresentar uma melhor relação entre o custo operacional (Cop) e o custo de investimento (Ci) em relação ao caso base.

Será feita a avaliação do processo base de síntese de amônia e do processo integrado energeticamente. As principais alterações que ocorrem do processo base para o processo integrado, estão relacionadas com o consumo de utilidades e a necessidade de equipamentos na troca de calor, pois o restante das condições do processo são mantidas e permanecem inalteradas.

Assim, a comparação econômica levará em consideração os parâmetros que variam de um cenário para outro, mantendo parte das condições, ou seja, os custos de capital dos vários equipamentos que não trocam calor no processo, parâmetros relacionados com o custo de matéria-prima, entre outros, não serão avaliados.

6.1 Informações Complementares e Dados Econômicos

Durante a avaliação econômica são necessários parâmetros e dados adicionais para estimar o custo total anual (Cop + Ci). As tabelas 6 e 7 apresentam informações relacionadas com as utilidades e equipamentos de troca térmica do processo.

Tabela 6: Informações Complementares para Utilidades

Utilidades	Temperatura de Entrada (°C)	Temperatura de Saída (°C)	Propriedades	Custo Unitário
Vapor de Alta Pressão	510	510	PSAT=123,1 kg/cm ² .g [16] H _v =3374 kJ/kg [16]	0,045R\$/Kg [18]
Água de Resfriamento	30	40,9	Cp=4,179 kJ/kg.°C; [17] ρ _{água} 37,5°C=993 kg/m ³ [17]	0,12R\$/m ³ [18]

Dados: P_{SAT}:pressão de saturação, H_v:Calor latente de vaporização, Cp:Calor Específico

Em determinados momentos do processo é necessário uma utilidade de aquecimento das correntes de 510°C; neste caso é utilizado vapor saturado de alta pressão. No caso de correntes que necessitam ser resfriados é utilizada água de resfriamento, que entra a 30°C e sai com 40,9°C.

Os coeficientes globais de transferência de calor, consultados de acordo com o fluido envolvido na troca de calor (hidrocarbonetos), encontram-se na tabela 7 e serão utilizados no cálculo da área de troca térmica em cada trocador de calor.

Tabela 7: Coeficientes Globais de Transferência de Calor [19]

Equipamento	U (Kw/m ² .°C)
Aquecedor	0,3
Resfriador	0,55

6.2 Processo Base de Síntese de Amônia

Na tabela 8 serão ilustrados os valores de custo operacional (Cop) do processo de síntese de amônia base, que são calculados a partir das seguintes equações. Cabe ressaltar que o valor de Cop é calculado em função do custo unitário das utilidades que se encontram na tabela 6.

$$Q_{HP} = Vazão_{HP} * H_{VHP} \quad (42)$$

$$Vazão \text{ anual} = Vazão_{HP} * Tempo \text{ funcionamento da planta} \quad (43)$$

$$Cop = Vazão \text{ anual} * Custo \text{ Unitário} \quad (44)$$

Tabela 8: Custo Operacional do Processo Base

Utilidade	Energia (kW)	Vazão (kg/h)	Vazão (kg/ano)	Custo Operacional (R\$/ano)
Vapor de Alta Pressão	22078,7	23557,59336	188460746,9	R\$ 8.480.733,61
Água de Resfriamento	249893	215270351,8	1,72216E+12	R\$ 208.116.352,15
Custo Operacional Total:				R\$ 216.597.085,76

Foi considerado que o tempo de funcionamento anual da planta é de onze meses, considerando um mês de parada para manutenção ao longo de todo o ano, correspondendo em média a 8000 horas por ano de funcionamento. O valor de energia necessária para utilização de vapor de alta pressão (22078,7 kW) corresponde ao aquecimento das correntes 1, 2, 3 e 4. Enquanto que a energia necessária para utilização de água de resfriamento (249893 kW) corresponde ao resfriamento das demais correntes.

Perante a tabela 8 também verifica-se que a maior necessidade no processo é de água de resfriamento, como já discutido no capítulo 5. O custo operacional na necessidade desta utilidade corresponde a 96% do custo operacional total do processo.

O custo de investimento (C_i) é outro parâmetro analisado na etapa econômica. Este custo está diretamente relacionado com a área dos equipamentos necessária para as trocas térmicas. A área dos equipamentos é calculada a partir das seguintes equações:

$$A = \frac{Q}{\Delta T \ln * U}, \text{ onde } \Delta T \ln = \frac{(\Delta_2 - \Delta_1)}{\ln \left(\frac{\Delta_2}{\Delta_1} \right)} \quad (45)$$

A tabela 10 apresenta o custo de investimento do cenário de processo base, calculado baseado na equação 46, lembrando que o custo de cada trocador tem como referência o preço médio de mercado consultado em

catálogos de fornecedores que comercializam estes equipamentos. Foi considerado que todos os trocadores seriam do tipo simples casco-tubo contracorrente.

$$\frac{C_{iTROC}}{C_{Trocador\ Consultado}} = \left(\frac{A_{iTROC}}{A_{Trocador\ Consultado}} \right)^{0,48} \quad (46)$$

Tabela 9: Dados de Fornecedor [18]

Área do Trocador	Preço de Consulta
15,33 m ²	R\$ 15.904,00

Tabela 10: Custo Total de Investimento do Processo Base

PROCESSO BASE					
Equipamentos	ΔT_{ln} (°C)	Q (kW)	U (kW/m ² .°C)	ÁREA (m ²)	Custo de Investimento (R\$)
E-100	266,87	8578	0,3	107,15	R\$ 40.442,01
E-105	66,85	10280	0,3	512,56	R\$ 85.727,94
E-107 (172-C)	196,98	447,7	0,3	7,58	R\$ 11.338,98
E-101	64,72327641	2773	0,3	142,81312	R\$ 46.423,17
103C1/C2	263,25	29490	0,3	373,40228	R\$ 73.636,15
101C/102C	637,83	108700	0,3	568,06973	R\$ 90.065,60
131C/140C	155,20	23250	0,3	499,35065	R\$ 84.660,50
105 C	105,73	18920	0,3	596,47794	R\$ 92.200,11
106C	59,47	18200	0,3	1020,0601	R\$ 119.285,18
115C	16,71	3693	0,3	736,49471	R\$ 102.020,53
123C1/C2	262,87	47640	0,3	604,10919	R\$ 92.764,44
Custo de Investimento Total:					R\$ 792.141,44

O custo de investimento é proporcional à área de troca térmica, como pode ser observado na tabela 10; os maiores custos de investimentos estão nos trocadores que apresentam maior área de troca térmica.

6.3 Processo Integrado de Síntese de Amônia

As necessidades energéticas do processo integrado podem ser visualizadas através da rede de trocadores da figura 28 e dos dados da tabela 5. Através da análise destes dois parâmetros, é possível obter o custo operacional do processo integrado, que pode ser comparado com o custo operacional do processo base. Os cálculos para obtenção do custo operacional do processo integrado segue a mesma sequência ilustrada para o cenário base. Os valores calculados encontram-se na tabela 11.

Tabela 11: Custo Operacional Processo Integrado.

Utilidade	Energia (kW)	Vazão (kg/h)	Vazão (kg/ano)	Custo Operacional (R\$/ano)
Vapor de Alta Pressão	0	0	0	R\$ 0,00
Água de Resfriamento	227806,60	196244016,7	1,56995E+12	R\$ 189.722.312,25
Custo Operacional Total:				R\$ 189.722.312,25

Observando na tabela 11 o custo operacional anual do processo integrado é reduzido em relação ao processo base. Essa diminuição é em média 10%.

Verifica-se que para os trocadores de calor considerados não há mais necessidade de vapor, o que reduz consideravelmente o custo de investimento.

No custo de investimento, o caso integrado necessitará trocadores de calor adicionais. Na figura 28 observa-se que serão utilizados 2 trocadores de calor a mais que no processo base, onde são utilizados 11 trocadores. Para a avaliação do custo de investimento serão consideradas duas hipóteses:

Hipótese 1: Considera que o processo integrado não aproveita qualquer trocador do processo base (tabela 11). Seria um estudo no projeto do processo para uma construção futura da planta.

Hipótese 2: Ao contrário do caso anterior, esta hipótese considera o aproveitamento dos trocadores de calor do processo base (tabela 12). Esta hipótese se encaixa em um caso de Revamp da planta em operação, onde é

avaliada modificações para aumentar o lucro. Neste caso, os equipamentos 9 e 10, que não sofrem nenhum tipo de troca térmica, poderiam ser aproveitados do projeto base, devido a possuírem área menor que no caso base.

Tabela 11: Custo de Investimento do Processo Integrado (Hipótese 1).

PROCESSO INTEGRADO (HIPÓTESE 1)					
Equipamentos	ΔT_{ln} (°C)	Q (kW)	U (kW/m ² .°C)	ÁREA (m ²)	Custo de Investimento (R\$)
T1	49,56	2247,97	0,55	82,47	R\$ 35.667,22
T2	45,82	1947,70	0,55	77,29	R\$ 34.574,34
T3	123,84	4382,33	0,55	64,34	R\$ 31.660,04
T4	105,06	447,70	0,55	7,75	R\$ 11.461,67
T5	654,73	10280,00	0,55	28,55	R\$ 21.434,74
T6	577,63	2773,00	0,55	8,73	R\$ 12.136,57
103C1/C2	262,63	52668,15	0,30	668,47	R\$ 97.383,28
101C/102C	606,70	390031,55	0,30	2142,90	R\$ 170.344,08
131C/140C	153,09	8499,32	0,30	185,07	R\$ 52.573,11
105 C	104,57	1624,02	0,30	51,77	R\$ 28.522,67
106C	60,13	2772,15	0,30	153,67	R\$ 48.084,42
115C	17,80	597,71	0,30	111,93	R\$ 41.299,68
123C1/C2	254,95	53682,39	0,30	701,87	R\$ 99.689,25
Custo de Investimento Total:					R\$ 684.831,08

Tabela 12: Custo de Investimento do Processo Integrado (Hipótese 2).

PROCESSO INTEGRADO (HIPÓTESE 2)					
Equipamentos	ΔT_{ln} (°C)	Q (kW)	U (kW/m ² .°C)	ÁREA (m ²)	Custo de Investimento (R\$)
T1	49,56	2247,97	0,55	82,47	R\$ 35.667,22
T2	45,82	1947,70	0,55	77,29	R\$ 34.574,34
T3	123,84	4382,33	0,55	64,34	R\$ 31.660,04
T4	105,06	447,70	0,55	7,75	R\$ 11.461,67
T5	654,73	10280,00	0,55	28,55	R\$ 21.434,74
T6	577,63	2773,00	0,55	8,73	R\$ 12.136,57
103C1/C2	262,63	52668,15	0,30	668,47	R\$ 97.383,28
101C/102C	606,70	390031,55	0,30	2142,90	R\$ 170.344,08
131C/140C	153,09	8499,32	0,30	185,07	R\$ 52.573,11
105 C	104,57	1624,02	0,30	51,77	R\$ 28.522,67
123C1/C2	254,95	53682,39	0,30	701,87	R\$ 99.689,25
Custo de Investimento Total:					R\$ 595.446,98

Em ambos os casos o custo de investimento do processo integrado é inferior ao custo de investimento do processo base. Na hipótese 2 de aproveitamento de equipamentos do processo base, este custo é reduzido. Na hipótese 1 ocorre uma redução de investimento de 14% quando comparado ao processo base, enquanto que quando comparado a hipótese 2 há uma diminuição de cerca de 25%.

6.4 Custo Total Anualizado

O custo Total anual (CTA) leva em consideração o custo anualizado de investimento (CAI) e o custo operacional de cada caso. Para o cálculo do CAI são feitas as seguintes considerações:

- O valor residual líquido dos equipamentos investidos é 10% do custo total investido;
- Período de 8 anos de vida útil do equipamentos;

$$CAI = \frac{C_{inv} - \text{Valor residual líq.}}{\text{Tempo de vida útil}} \quad (47)$$

$$CTA = CAI + Cop \quad (48)$$

Tabela 13: CAI: Processo Base e Integrado.

Processo	Custo Investido (R\$)	Valor Residual Líquido (R\$)	Período de Vida(anos)	CAI (R\$)
Base	R\$ 792.141,44	R\$ 79.214,14	8	R\$ 89.115,91
Integrado (Hipótese 1)	R\$ 684.831,08	R\$ 68.483,11		R\$ 77.043,50
Integrado (Hipótese 2)	R\$ 595.446,98	R\$ 59.544,70		R\$ 66.987,79

E na tabela 14 é calculado o valor de CTA dos casos de processo, levando em consideração os valores de custo anualizado de investimento da tabela 13.

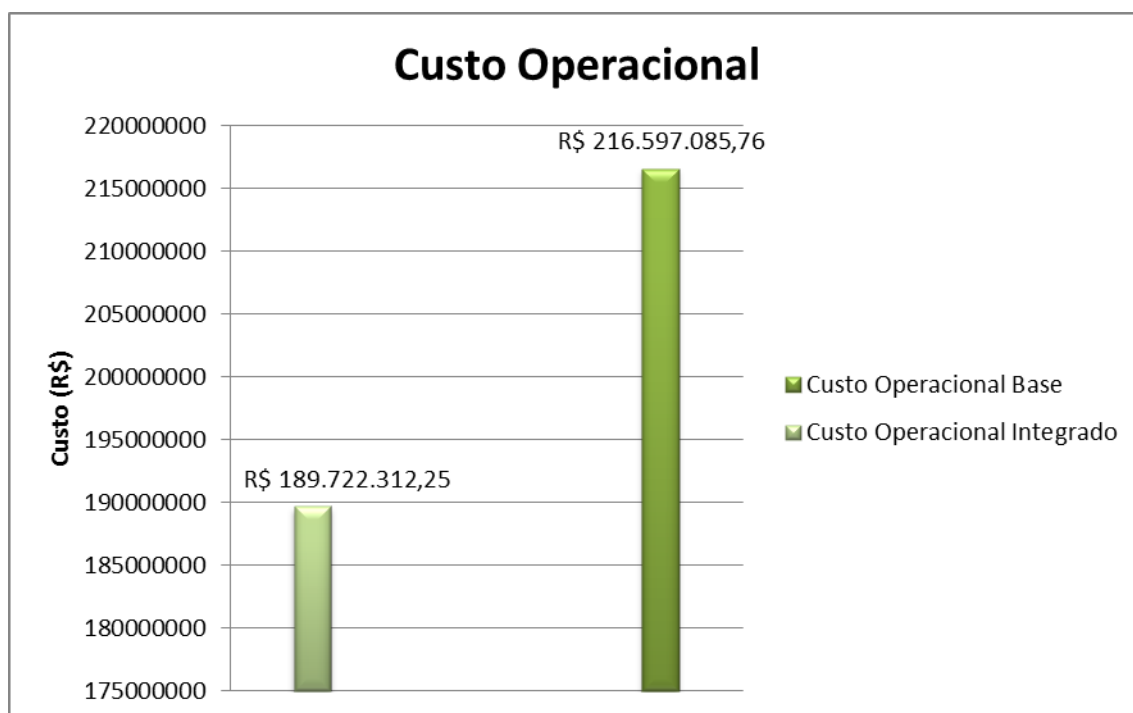
Tabela 14: CTA: Processo Base e Integrado.

Processo	CAI (R\$/ano)	Cop (R\$/ano)	CTA (R\$/ano)
Base	R\$ 89.115,91	R\$ 216.597.085,76	R\$ 216.686.201,68
Integrado (Hipótese 1)	R\$ 77.043,50	R\$ 189.722.312,25	R\$ 189.799.355,74
Integrado (Hipótese 2)	R\$ 66.987,79	R\$ 189.722.312,25	R\$ 189.789.300,03

O CTA nas duas hipóteses integradas é muito próximo e é cerca de 13% abaixo do CTA do processo base. A grande contribuição para essa redução deve-se ao custo operacional que é bem superior no processo base e representação a maior parcela no valor do CTA.

6.5 Análise do Resultados Econômicos

Como já foi citado em subitens anteriores , a integração energética do processo de síntese de amônia permite uma redução anual de cerca de 13%, que pode ser observado através da figura 32.

**Figura 32:** Custo Operacional: Processo Integrado e Processo Base

Essa redução deve-se à diminuição no consumo de água de resfriamento e à eliminação do consumo de vapor na planta. Devido ao processo não apresentar correntes frias disponíveis para substituir o consumo de água de resfriamento, este se torna inevitável.

Com relação ao custo de investimento, mais especificamente ao custo investido por ano (CAI) a figura 33 demonstra com maior clareza estes valores e o custo total anualizado (CTA) é ilustrado na figura 34.

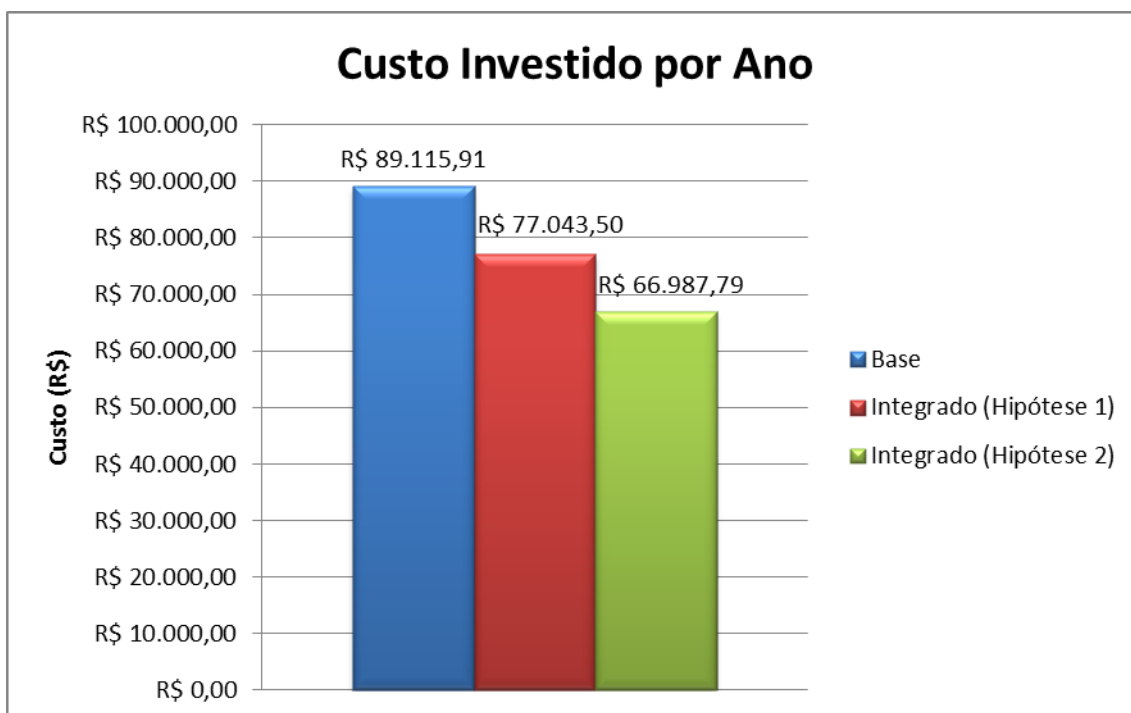


Figura 33: CAI: Processo Integrado (Hipótese 1 e 2) e Processo Base.



Figura 34: CTA: Processo Integrado (Hipótese 1 e 2) e Processo Base.

No caso de um estudo de projeto para construção, deve se comparar o caso base com o caso integrado (Hipótese 1). Dessa forma observa-se que a integração hipótese 1 é vantajosa perante o caso base, pois além de apresentar o CAI 14% menor, o seu menor custo operacional resulta em um menor valor de CTA correspondente a 13% abaixo do processo base.

Por outro lado, no caso de uma planta existente em operação (planta base) e considerando que a hipótese 2 faz parte de um estudo de revamp desta planta, também existem vantagens proporcionadas pela integração energética. A redução no CAI é na ordem de 25% e além disso apresenta um custo operacional inferior ao processo base, o que acarreta em uma redução de 13% do CTA, conforme apresentado nas figuras 28 e 29.

Assim pode-se concluir que em ambos os casos a integração energética é vantajosa frente ao processo base.

7 CONCLUSÃO

Finalizada todas as metas propostas neste trabalho e diante dos resultados obtidos, é possível concluir diversos pontos sobre o trabalho elaborado, que teve como principal objetivo a otimização energética da planta de amônia.

Perante os dados de projeto inicialmente estudados, a simulação do processo, no programa *Aspen Plus*, apresentou dados muito próximos da normalidade e coerentes com o projeto base. Os resultados da simulação revelaram valores muito próximos do processo real. Assim sendo, do ponto de vista técnico, o processo apresentou 547.500.000 kg/ano, com uma pureza de 99,9% em amônia.

Com a avaliação energética do processo base conclui-se que as necessidades de água de resfriamento são bem superiores ao consumo de vapor. O total de utilidades frias para o processo base foi de 249893 kW, enquanto que a totalidade de utilidades quentes foi de 22078,7 kW. Em outras palavras, é necessário quase 90% a mais de utilidades frias do que utilidades quentes.

Através da integração energética do processo de síntese de amônia, verifica-se pelo método de Rudd que diversas correntes quentes podem trocar energia com correntes frias e, com isso, foi construída a rede de trocadores de calor. A rede de trocadores de calor possibilita observar a redução de consumo de utilidades. No processo integrado, o consumo de vapor foi eliminado dos trocadores de calor considerados; e além disso, o consumo de utilidades frias (água de resfriamento) foi reduzido em cerca de 23%, em relação ao processo base.

Em relação à avaliação econômica, ponto importante em qualquer estudo de engenharia, conclui-se que o custo total na passagem do processo base para os casos integrados reduziu cerca de 13%. Isso se deve principalmente ao custo operacional, que no caso base foi de R\$ 216.597.085,76, valor também 13% superior ao custo operacional dos casos integrados, cerca de R\$ 189.722.312,25.

Em circunstâncias específicas o custo de investimento também foi avaliado e comparado com dois cenários distintos. Em qualquer das situações,

a opção pela integração energética é a mais acertada. O custo anualizado de investimento em ambos os cenários apresentam-se abaixo do processo base. Na hipótese 1, o CAI é de R\$ 77.043,50, cerca de 14 % a menos que no processo base, enquanto que na hipótese 2, o CAI é de R\$ 66.987,79 cerca de 25% a menos que no base.

Pode-se salientar que o processo é viável tanto energeticamente como economicamente. Mesmo tendo resultados baseados em simulação, os dados utilizados são originais do projeto e ilustram com realidade o projeto base desta planta.

Como sugestões para trabalhos futuros, é proposta a análise técnica e econômica da planta de amônia, incluindo as áreas de utilidades e efluentes. Outra possibilidade, é o estudo da implementação da planta de uréia que analisa a produção de fertilizantes nitrogenados em sua totalidade.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. CEKINSKI, E. (Coord.); CALMANOVICI, C.E; Bichara, J.M.; FABIANI, M.; GIULIETTE, M.; CASTRO, M.L.M.; SILVEIRA, P.B.M.; PRESSIONOTTI, Q.S.H.C.; GUARDANI, R. Tecnologia de produção de fertilizantes. Instituto de Pesquisas Tecnológicas. São Paulo, 1990. 237p. Publicação IPT n.1816.
2. DIAS, Victor Pina; FERNANDES, Eduardo. Fertilizantes: Uma Visão Global Sintética. BNDES. 2006
3. IFA – International Fertilizer Industry Association. Statistics. Production and Trade statistics. Ammonia, Urea, AN, AS. 2009b
4. ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis, 2013.
5. SAC PETROBRAS/ FAFEN – Assistência técnica e serviço de atendimento ao cliente Petrobras. Informações sobre a produção, 2005.
6. FERRI, Fernando. A Estrutura e a Estratégia Concorrencial da Indústria de Fertilizantes no Brasil. Porto Alegre, 2010.
7. IFA- Current World Fertilizer Trends and Outlook to 2015
Disponível em: <[ftp.fao.org/ag/agp/docs/cwfto15.pdf](ftp://ftp.fao.org/ag/agp/docs/cwfto15.pdf)> acessado em março 2014.
8. KRAMER, D. A. Nitrogen. Mineral Commodity Profiles. United States Geological Survey (USGS), Open File Report 2004-1290, 2004.
9. FERNANDES, M.C., MATOS, H.A., NUNES, C.P., RELVAS, S., Dezembro de 2002, Integração de Processos – Uma melhoria de otimização energética e ambiental”, Grupo Nacional para a Integração de Processos.
10. Fosfertil Fertilizantes Fosfatados S.A. Informações sobre a Produção. 2005.

11. Agro Bras Consult

Disponível : <<http://www.agrobrasconsult.com.br/um-gas-para-o-agronegocio-brasileiro/>> acessado em fev.2014.

12. Química Industrial. Edição Especial – As maiores empresas do setor químico. São Paulo: Signus Editora, n.96, julho 2004. 56p. Bimestral ISSN 0103-2836.

13. PETROBRAS / UFNV. Unidade de Fertilizantes Nitrogenados V. Informações sobre o projeto. 2013.

14. PENG, D.Y., ROBINSON, D.B., 1976, “A New Two-Constant Equation of State”, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 14, 1, 59-64.

15. RUDD, D. F. & WATSON, C. C., Strategy of Process Engineering, J. Wiley 1968.

16. INCROPERA, FRANK P.; DEWITT, DADID P.: Fundamentos de Transferência de Calor e Massa, 6ª Edição, 2008, LTC Editora. (INCROPERA e DEWITT, 2008).

17. Termodinâmica I Apêndice 5

Disponível: <<http://pessoal.utfpr.edu.br/rabelo/arquivos/tabelas%20termodinamicas.pdf>> acessado em fev.2014.

18. ULRICH, G.D., VASUDEVAN, P.T. April 2006. Engineering Practise – How to Estimate Utility Costs. University of New Hampshire. Disponível : <www.che.com Publicação numero 5828-44> acessada em fev.2014.

19. MSPC – Informações técnicas.

Disponível: <www.mspc.eng.br/termo/trc_tc_010> acessado em fev.2014.

20. Standard Xchang. SSCF - stainless steel shell & tube heat exchanger.

Disponível: <<http://www.standardxchange.com/Tools/Portfolio/frontend/items.asp?type=9&size=0&lngDisplay=4&jPageNumber=5>> &strMetaTag=

>acessado em fev.2014

21. ANDA. Associação Nacional para Difusão de Adubos.
Disponível:<www.anda.org.br/index/php?mpg=03.00.00&comercialvrr=por>acessado em fev.2014.
22. KULAY, L.A. Desenvolvimento de modelo de análise de ciclo de vida adequado às condições brasileiras: aplicação ao caso do superfosfato simples. 141p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2000.
23. NEDOCHETKO, J.R. Informações sobre o solvente empregado para remover o CO₂. 2005.
24. CARVALHO, Reginaldo. Novembro, 2013. Usina de Resultados . LDC SEV.
Disponível em:<www.stab.org.br>acessado em fev.2014.
25. BRUNO, M.A.C. (Coord.); PRESSIONOTTI, A.F.; CAMARGO, C.A.; BARRAL, M.F.; VERTIOLA, S.R.R.; MARTINS, W. Conservação de energia na indústria de fertilizantes: manual de recomendações. São Paulo: IPT, 1985. 487p. Publicação IPT n.1632.
26. LIMA, Paulo César Ribeiro. (2007). Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados e Produção de Etanol no Norte Fluminense. Brasília.
27. PERLINGEIRO, C. A. G. Engenharia de Processos, Blucher, 2005.
28. TAGLIALEGNA, G.H.F.; PAES LEME, M.F. e SOUSA, E.L.L. (2001). Concentration of the Brazilian fertilizer industry and company strategies. IAMA. Congress, Sidney.