CARLOS EDUARDO DALL'OGGIO VIANNA

Análise exergética de processos químicos industriais: produção de
amônia pelo processo de reforma a vapor

São Paulo

2017

CARLOS EDUARDO DALL'OGGIO VIANNA

Análise exergética de processos químicos industriais: produção de
amônia pelo processo de reforma a vapor

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

São Paulo

2017

CARLOS EDUARDO DALL'OGGIO VIANNA

Análise exergética de processos químicos industriais: produção de
amônia pelo processo de reforma a vapor

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Song Won Park

São Paulo

2017

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

VIANNA, Carlos Eduardo Dall'Oglio

Análise exergética de processos químicos industriais: produção de amônia pelo processo de reforma a vapor / C. E. D. VIANNA – versão corr. – São Paulo, 2017.

149 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Exergia 2.Amônia, Reforma a Vapor 3.Simulação 4.Exergy 5.Ammonia
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus que iluminou o meu caminho e a minha mente, por me tornar, a cada dia, uma pessoa mais forte e dedicada para chegar ao fim desta caminhada.

Aos familiares pela paciência, carinho e incentivo. Em especial, tenho que agradecer à minha esposa que, na falta de tempo, no mau humor e nos momentos de cansaço, apoiava-me e ajudava-me a recarregar as energias; e era a principal torcedora deste sucesso.

Ao Prof. Song Won Park, pela orientação do trabalho.

Ao Prof. Dr. Moisés Teles dos Santos, à Dra. Fúlvia Jung Borges e à Dra. Iranildes Daniel dos Santos, pelas valiosas contribuições e acompanhamento da elaboração da Dissertação.

Por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram neste trabalho.

Obrigado a todos!

RESUMO

VIANNA, Carlos E. D.; **Análise Exergética de Processos Químicos Industriais: produção de amônia pelo processo de reforma a vapor**. São Paulo, 2017. 147p. Dissertação (Mestrado em Ciências - Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2017.

O trabalho apresenta a avaliação do desempenho termodinâmico de duas configurações diferentes de uma unidade industrial de produção de amônia pelo processo de reforma a vapor. Foi utilizada a análise exergética como critério de avaliação, afim de investigar o potencial técnico para implementar as melhorias tecnológicas do processo desenvolvidas nas últimas décadas. Foi desenvolvido um modelo de simulação no simulador comercial Aspen Hysys® para cálculo do balanço material e de energia, bem como das propriedades termodinâmicas necessárias para os cálculos de exergia. O modelo da simulação foi ajustado e validado com dados reais e mostrou-se confiável para desenvolver os estudos de processo e propor melhorias de projeto.

Os resultados mostraram que a eficiência exergética do processo aumentou de 54,7% no Caso Base para 57,7% no Caso “Otimizado”. Em ambos os casos a seção de reforma é a maior responsável pela exergia destruída e o reformador primário contribui com aproximadamente 45% da exergia total destruída no processo. Os maiores ganhos de eficiências estão associados as melhorias no reformador primário, que é o responsável por 61,5% da redução da exergia destruída. A eficiência exergética do reformador primário aumentou de 45,5% para 51,5%. A eficiência exergética da seção de síntese de amônia aumentou apenas 0,5%, de 92,2% para 92,7%, e os ganhos são mais importantes em base energética que em base exergética. A exergia perdida refere-se as emissões para atmosfera das correntes de gases de combustão (gás de chaminé), CO₂ e água de resfriamento e também são mais importantes em base energética, uma vez que a exergia perdida representa menos de 30% da exergia não usada no processo.

Finalmente, os resultados foram comparados com dados presentes na literatura e os valores de eficiência exergética encontram-se dentro da faixa dos dados publicados. Conclui-se que a análise exergética é útil para identificar as ineficiências de um sistema, pois leva em consideração não somente a quantidade, mas a qualidade da energia, e pode ser usada para obter estimativas mais precisas do potencial de otimização energética do sistema

PALAVRAS CHAVE: exergia; amônia; simulação; reforma a vapor

ABSTRACT

VIANNA, Carlos E. D. **Exergy analysis of chemical process: production of ammonia by steam reforming**. São Paulo, 2017. 147p. MSc Thesis (Master in Chemical Engineering at Polytechnic School of the University of Sao Paulo), Brazil, 2017.

This work presents the thermodynamic performance assessment of two different configurations of an existing steam reforming process for ammonia production. Exergy method has been used to evaluate the energy consumption and to investigate the technical potential to implement the most advanced available technologies for process improvements. In addition, the process was modeled in Aspen Hysys® process simulator to calculate material and energy balance as well as the thermodynamic properties required for exergy analysis. Field data coming from an industrial plant were used to adjust and validate the model and was assumed the model is acceptably accurate and appropriate for the development of process studies and project improvements.

The analysis results indicate the exergetic efficiencies of original and improved process are 54,7% and 57,7%, respectively. In both cases, the principal exergy losses occur in the reformer section and the primary reformer contributes within approximately 45% of the exergy destruction. The exergy efficiency of primary reformer increased from 45,4% to 51,5%. The exergy efficiency of ammonia synthesis loop increased in 0,5%, from 92,2% to 92,7%, which indicates the gains are more important in energy basis than exergy basis. The output energy is associated with stack gas, CO₂ and cooling water and are more important in energy basis as the exergy loss is less than 30% of non-used exergy.

Finally, the results were compared with data available in the literature and exergy efficiency values are within the range of published data. The exergy method is useful to identify the inefficiencies of a system because it takes into account not only the quantity, but also the quality of the energy, and can be used to obtain more accurate estimation of the potential energy optimization of the system.

KEYWORDS: exergy, ammonia, modeling, steam reforming

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Subsetores industriais.....	14
Figura 2 – Distribuição percentual do consumo mundial de energia por setor industrial.	16
Figura 3 – Os 18 maiores processos da Indústria Química por consumo de energia.	17
Figura 4 – Evolução do consumo energético na produção de amônia	18
Figura 5 – Fluxograma de processo simplificado do processo de reforma a vapor e síntese de amônia.....	25
Figura 6 – Vista da seção de radiação do reformador primário tipo roof fired e reformador secundário	27
Figura 7 – Conversão de metano em diferentes temperaturas, razão vapor/carbono, e pressão. (a) Pressão 1 bar; (b) Pressão 20 bar	28
Figura 8 – Reforma Primária. (a) Forno de Reforma Primária; (b) Esquema de reformador primário com seção de reforma e recuperação de energia	29
Figura 9 – Principais tipos de fornos de Reforma em função da posição dos queimadores .	30
Figura 10 – Variações típicas da concentração de CO no reator de HTS e LTS	32
Figura 11 – Fluxogramas esquemático dos loops de síntese amônia típicos.	36
Figura 12 – Consumo de energia mínimo no processo para produção de amônia.....	37
Figura 13 – Consumo de energia mínimo no processo para produção de amônia.....	38
Figura 14 Principais datas históricas da Exergia.....	43
Figura 15 – Fluxograma global do modelo da simulação do processo de produção de Amônia	52
Figura 16 – Modelo de simulação da purificação da matéria prima.....	55
Figura 17 – Modelo de simulação da reforma a vapor	57
Figura 18 – Modelo de simulação da Conversão de CO, Remoção de CO ₂ e Metanação ...	59
Figura 19 – Modelo de simulação da síntese de amônia	62
Figura 20 – Modelo da simulação do compressor de ar.....	63
Figura 21 – Modelo de simulação da seção de gás combustível, radiação e convecção do reformador primário	66
Figura 22 – Diagrama de blocos global.....	79
Figura 23 – Fluxograma de processo da preparação e purificação de gás de síntese	81
Figura 24 – Fluxograma de processo da síntese de amônia	82
Figura 25 – Contribuição dos componentes do Reformador Primário na Exergia Destruída – Caso Base	93
Figura 26 – Configuração convecção reformador primário – Caso Base.....	94

Figura 27 – Fluxograma de processo nova configuração da preparação e purificação do gás de síntese	104
Figura 28 – Fluxograma de processo nova configuração da síntese de amônia	105
Figura 29 Contribuição dos componentes do Reformador Primário na Exergia Destruída – Caso “Otimizado”	118
Figura 30 – Configuração convecção reformador primário – Caso “Otimizado”	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre eficiência energética e exergética de alguns processos industriais	15
Tabela 2 – Matérias primas, processos e principais reações para geração de hidrogênio ...	23
Tabela 3 – Consumo de energia dos principais processos para produção de amônia	24
Tabela 4 – Dados de processo da seção de reforma de plantas modernas	31
Tabela 5 – Processos para Remoção de CO ₂ – Absorção Química	33
Tabela 6 – Processos para Remoção de CO ₂ – Absorção Física.....	34
Tabela 7 – Consumo de energia para produção de amônia pelo processo de reforma a vapor	38
Tabela 8 - Relação entre PVT das equações de estado de PR e SRK	53
Tabela 9 - Função α das equações de estado de PR e SRK	53
Tabela 10 – Composição da corrente de alimentação	54
Tabela 11 – Dados de entrada e premissas para os reatores da seção de reforma.....	57
Tabela 12 – Dados de entrada e premissas para os reatores da seção de purificação do gás de síntese e remoção de CO ₂	60
Tabela 13 – Especificações da síntese de amônia	61
Tabela 14 – Especificação dos trocadores de calor da seção de preparação e purificação de gás de síntese	64
Tabela 15 – Recuperação de energia na radiação e convecção do reformador primário	65
Tabela 16 – Lista de operações de Reciclo do modelo da simulação	67
Tabela 17 – Lista das operações de ajuste do modelo da simulação.....	68
Tabela 18 – Comparação dos dados reais e os resultados da simulação	70
Tabela 19 – Temperatura, pressão e pressão parcial dos gases das espécies do ambiente de referência.....	78
Tabela 20 – Consumo de energia específico do processo de amônia – Caso Base	80
Tabela 21 – Exergia das correntes do processo para a configuração atual da seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso Base	83
Tabela 22 – Exergia das correntes do processo para a configuração atual da seção de síntese de amônia – Caso Base	85
Tabela 23 – Exergia Destruída nos equipamentos da seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso Base	88
Tabela 24 – Exergia Destruída nos equipamentos da seção de síntese de amônia – Caso Base	89

Tabela 25 – Eficiência exergética dos equipamentos da seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso Base	91
Tabela 26 – Eficiência exergética dos equipamentos da seção síntese de amônia – Caso Base	92
Tabela 27 – Parâmetros básicos do loop de síntese – Caso Base.....	95
Tabela 28 – Balanço de exergia da síntese de amônia – Caso Base.....	95
Tabela 29 – Eficiência exergética global do processo - Caso Base	100
Tabela 30 - Comparação da análise energética do Caso Base e do Caso “Otimizado”	108
Tabela 31 – Exergia das correntes do processo para a nova configuração da planta - seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso “Otimizado”	109
Tabela 32 – Exergia das correntes do processo para a nova configuração da planta - seção de síntese de amônia – Caso “Otimizado”	111
Tabela 33 – Exergia Destruída nos equipamentos da seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso “Otimizado”	114
Tabela 34 – Exergia Destruída nos equipamentos da seção de síntese de amônia – Caso “Otimizado”	115
Tabela 35 – Eficiência exergética dos equipamentos da seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso “Otimizado”	116
Tabela 36 – Eficiência exergética dos equipamentos da seção de síntese de amônia – Caso “Otimizado”	117
Tabela 37 – Parâmetros básicos do loop de síntese – Caso “Otimizado”	119
Tabela 38 – Balanço de exergia da síntese de amônia – Caso “Otimizado”	120
Tabela 39 – Eficiência exergética global do processo - Caso “Otimizado”	125
Tabela 40: Eficiência exergética do processo de uma planta de baixo consumo de energia, Caso Base e Caso “Otimizado”	127

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BFW	<i>Boiler Feed Water (Água de alimentação de caldeira)</i>
CW	<i>Cooling Water (Água de resfriamento)</i>
HP	<i>High Pressure (Pressão Alta)</i>
HTS	<i>High Temperature Shift</i>
ICI	<i>Imperial Chemical Industries</i>
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IFA	<i>International Fertilizer Industry Association</i>
IFDC	<i>International Fertilizer Development Center</i>
LP	<i>Low Pressure (Pressão baixa)</i>
LTS	<i>Low Temperature Shift</i>
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PR	Equação de Estado PVT de Peng-Robinson
PVT	Equação de Estado Termodinâmico Pressão-Volume-Temperatura
SRK	Equação de Estado PVT de Soave-Redlich-Kwong
TKIS	<i>Thyssen Krupp Industrial Solutions</i>
UNIDO	<i>United Nations Industrial Development Organization</i>

LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURA

a	Constante da equação de estado PVT	
b	Constante da equação de estado PVT	
$\bar{b}$	Exergia específica molar	kJ/kgmol
$\dot{B}$	Fluxo de exergia específico molar	kW
$\bar{g}$	Energia padrão molar de Gibbs	kJ/kgmol
$\bar{h}$	Entalpia específica molar	kJ/kgmol
l	Exergia destruída específica molar	kJ/kgmol
L	Fluxo molar da fase líquida	kgmol/s
$\dot{m}$	Fluxo de massa	kg/s
$\dot{M}$	Fluxo molar	kgmol/s
P_0	Pressão de referência	bar
P	Pressão	bar
P_c	Pressão crítica	bar
P_r	Pressão reduzida	
$\dot{Q}$	Fluxo de Calor	kJ/s
R	Constante internacional dos gases = 8,3145	kJ/(kgmol.K)
T_0	Temperatura de referência	°C
T	Temperatura	K
T_c	Temperatura crítica	K
T_r	Temperatura reduzida	
$\bar{s}$	Entropia específica molar	kJ/(kgmol.K)
v	Volume específico molar	m ³ /kgmol
V	Fluxo molar da fase vapor	kgmol/s
W	Trabalho	kW

Símbolos Gregos

α	Parâmetro equação de estado PVT
Δ	Operador para indicação de diferença de propriedades de estado
ε	Eficiência exergética
ω	Fator acêntrico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Consumo de Energia na Indústria.....	14
1.2	Objetivo do Trabalho	19
1.3	Organização do Trabalho	19
2	TECNOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO DE AMÔNIA	21
2.1	Histórico, matérias primas e processos	21
2.2	Reforma a vapor	24
2.2.1	Purificação da Matéria Prima	25
2.2.2	Reforma Primária	26
2.2.3	Reforma Secundária.....	30
2.2.4	Conversão de CO para CO ₂	31
2.2.5	Remoção de CO ₂	32
2.2.6	Síntese de amônia.....	34
2.3	Consumo de energia na produção de amônia	37
2.3.1	Consumo mínimo termodinâmico	37
2.3.2	Consumo de energia em um processo real	37
2.4	Alternativas para Aumento de Eficiência Energética	39
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	41
3.1	Histórico e métodos de cálculo de exergia.....	41
3.2	Análise exérgica da produção gás de síntese e de amônia	46
4	DESCRIÇÃO DO PROCESSO E MODELO DA SIMULAÇÃO	51
4.1	Modelo termodinâmico e pacote de propriedades	52
4.2	Corrente de alimentação.....	53
4.3	Seção de preparação e purificação do gás de síntese.....	54
4.3.1	Purificação da matéria prima	54
4.3.2	Reforma.....	55
4.3.3	Conversão de CO para CO ₂ , Remoção de CO ₂ e Metanação	57
4.4	Síntese de amônia.....	60
4.5	Compressores	63
4.6	Trocadores de Calor	63
4.7	Gás combustível.....	65
4.8	Operações Lógicas.....	67

4.8.1	Operações de Reciclo (Recycle).....	67
4.8.2	Operações de Ajuste (<i>Adjust</i>)	68
4.8.3	Operação SET	68
4.9	Validação do modelo e resultados da simulação	69
5	MÉTODO DA ANÁLISE EXERGÉTICA.....	71
5.1	Introdução	71
5.2	Balanço de exergia	71
5.3	Componentes da exergia.....	73
5.3.1	Exergia Física.....	73
5.3.2	Exergia Química	74
5.3.3	Exergia Total	76
5.4	Eficiência Exergética	77
5.5	Ambiente de Referência	78
6	ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA DO CASO BASE	79
6.1	Análise energética	79
6.2	Análise exergética	80
6.2.1	Exergia destruída nos equipamentos de processo	87
6.2.2	Eficiência exergética.....	87
6.2.3	Análise exergética do reformador primário	92
6.2.4	Eficiência exergética da síntese de amônia	94
6.2.5	Discussão dos resultados.....	96
6.2.6	Eficiência exergética global da planta.....	99
7	ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA DO CASO “OTIMIZADO”	103
7.1	Opções para aumentar eficiência energética.....	103
7.1.1	Redução da razão Vapor/Carbono	103
7.1.2	Introdução de pré-aquecimento de ar de combustão	103
7.1.3	Aumentar a temperatura de entrada do reformador primário	106
7.1.4	Desidratação do gás de síntese	106
7.1.5	Recuperação de hidrogênio do gás de purga	107
7.2	Análise energética	107
7.3	Análise exergética	109
7.3.1	Exergia destruída nos equipamentos de processo	113
7.3.2	Eficiência exergética.....	116
7.3.3	Análise exergética do reformador primário	117
7.3.4	Eficiência exergética da síntese de amônia	119

7.3.5	Discussão dos resultados.....	120
7.3.6	Eficiência exergética global da planta.....	124
8	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	128
9	CONCLUSÃO	132
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	135
	APÊNDICE A - CÁLCULOS DE ENTALPIA E ENTROPIA.....	140
	APÊNDICE B – EXEMPLO NUMÉRICO DE CÁLCULO DE EXERGIA DE UMA CORRENTE MATERIAL.....	142

1 INTRODUÇÃO

1.1 Consumo de Energia na Indústria

A energia, em suas formas e usos, representa um insumo indispensável aos mais diversos setores da indústria. A busca por melhor aproveitamento dos recursos energéticos é uma necessidade constante, seja por motivações de gerenciamento de custos ou de restrições ambientais (DOS SANTOS, 2007).

O setor industrial é um dos maiores consumidores de energia e é responsável por cerca de 37% do consumo da energia produzida no mundo, mas pode variar entre 30% e 70% dependendo da aplicação ou da sua localização (BOROUMANDJAZI; RISMANCHI; SAIDUR, 2013). Tipicamente, no setor industrial, a energia é consumida em macro sistemas que podem ser denominados como indústria do ferro e aço, indústria do cimento, indústria química e petroquímica, indústria de fertilizantes, indústria da cana de açúcar e outras indústrias. Esta classificação é ilustrada na Figura 1.

Figura 1 – Subsetores industriais

O interesse em comparar os diferentes setores industriais em relação ao seu consumo de energia tem levado à aplicação da análise energética e exergética para os mais

diferentes tipos de sistemas, sob o ponto de vista da Termodinâmica. Avaliações de desempenho baseadas na Primeira Lei da Termodinâmica são mais comuns, e partem do princípio da conservação da quantidade de energia.

Porém, tem crescido bastante o interesse em aplicar a Segunda Lei da Termodinâmica nos casos mais intensivos de consumo de energia como a indústria de cimento, indústria química e indústria do ferro e aço, já que a exergia, como uma medida da qualidade da energia, pode ser usada para avaliar, analisar e otimizar os processos industriais, permitindo identificar as causas e a localização das ineficiências do processo. Justificar o desempenho energético em sistemas, quando baseado em exergia é mais realístico que em análise puramente de conservação de energia. Para exemplificar, a importância da análise exérgica, as eficiências energética e exérgica de alguns processos industriais típicos dos mais diversos setores são mostradas na Tabela 1 (BOROUMANDJAZI, RISMANCHI e SAIDUR, 2013):

Tabela 1 – Comparação entre eficiência energética e exérgica de alguns processos industriais

Processo Industrial	Eficiência Energética (%)	Eficiência Exérgica (%)
Refinaria de Petróleo	90	10
Aquecimento Residencial (combustível)	60	9
Aquecimento de água residencial	40	2–3
Gaseificação de carvão	55	46

Fonte: Boroumandjazi, Rismanchi e Saidur (2013)

A maior parte de produtos manufaturados utilizados nas mais diversas áreas como energia, transporte, comunicação, construção, farmacêutica e tecnologia da informação está, de alguma forma, relacionada com produtos provenientes do setor químico (IEA; ICCA; DECHEMA, 2013).

A amônia é o segundo produto químico do mundo em termos de toneladas produzidas. De acordo com IFA (*International Fertilizer Industry Association*), em 2013 foram produzidas 172 milhões de toneladas de amônia. A produção de amônia é o único meio industrial para disponibilizar o nitrogênio do ar na indústria química. Estima-se que 80% de toda a amônia produzida é utilizada para a produção de fertilizantes (NITROGEN + SYNGAS, 2014).

A produção de fertilizantes é responsável por aproximadamente 1,2% da energia total mundial consumida ($6,16 \times 10^6$ MWatts) pelo setor industrial (Figura 2). A produção de amônia por sua vez é responsável por mais de 90% do consumo da energia do setor de fertilizantes (IFA, 2014).

Figura 2 – Distribuição percentual do consumo mundial de energia por setor industrial.

Fonte: IFA (2014)

Segundo Dialer (2015) apud EIA, ICCA e DECHEMA (2013), a amônia é o produto com maior consumo específico de energia no processo produtivo da indústria química, mesmo quando comparado a outros processos petroquímicos intensivos em energia como a produção de etileno, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Os 18 maiores processos da Indústria Química por consumo de energia.
 Fonte: Dealer (2015). Obs: (PJ) indica 10+12 kJ.

O processo para produção de amônia requer entre 8 e 12 Gcal/(t NH₃), dependendo do tipo de matéria prima e da rota de processo utilizada (LABABIDI; ALATIQI; NAYFEH, 2000). Muitos ganhos de eficiência foram alcançados ao longo dos anos. Entretanto, após os anos 90, a tendência de redução do consumo energético não se repetiu devido ao seu balanço em relação aos investimentos de capital (NOELKER; RUETHER, 2011). Ainda assim, plantas modernas são equipadas com as mais avançadas tecnologias disponíveis, resultando em maior produtividade, menor consumo de energia e redução das emissões atmosféricas. Por exemplo, uma planta de amônia construída hoje está com desempenho muito próximo do limite termodinâmico mínimo prático, ainda que não em “limite estequiométrico”, e consome 30-40% menos energia por tonelada de amônia produzida do que uma planta construída há 40 anos. A Figura 4 mostra a evolução do consumo de energia da produção de amônia nas últimas décadas, quando o consumo de energia foi reduzido ao nível atual da ordem de 7 Gcal/(t NH₃) (IFA, 2009).

Figura 4 – Evolução do consumo energético na produção de amônia
Fonte: IFA (2009)

A qualidade e a eficiência do uso de energia é cada vez mais importante e devem ser consideradas como um fator primário no projeto e análise, não somente para o desempenho dos sistemas de geração de energia, mas também do consumo energético nos processos da indústria química. Trabalhos de análise energética e exérgica aplicados aos processos para a produção de hidrogênio ou para a síntese de amônia são encontrados na literatura, conforme discutidos no capítulo de revisão bibliográfica e ao longo do presente trabalho. Porém são raros os trabalhos em que o método de análise exérgica é aplicado a um processo real completo em geral.

No presente trabalho, o processo de produção de amônia foi analisado sob o ponto de vista da Segunda Lei da Termodinâmica através da análise exérgica. Foi investigado o potencial técnico para melhorar a eficiência termodinâmica energética de uma unidade de produção de amônia que tem idade tecnológica da década de 60, com base na mudança de processo utilizando as tecnologias atualmente disponíveis.

1.2 Objetivo do Trabalho

Objetivo do Trabalho é:

Avaliação do desempenho termodinâmico de uma unidade de produção de amônia.

Objetivos Específicos do Trabalho são:

- Avaliar o desempenho termodinâmico de duas configurações diferentes do processo de produção de amônia;
- Utilização da Análise Exergética como critério de avaliação, a fim de investigar o potencial técnico para implementar as melhorias das tecnologias do processo desenvolvidas nas últimas décadas;
- Comparação do processo atualmente em uso, de idade tecnológica da década de 60, com as modificações decorrentes do item anterior, afim de melhorar a eficiência energética de uma planta de amônia existente.

1.3 Organização do Trabalho

Este trabalho está dividido em 9 capítulos, conforme descrito a seguir.

Capítulo 1: Introdução da importância da análise do consumo de energia na produção de amônia e definição do escopo do presente trabalho;

Capítulo 2: Tecnologias para a produção de amônia – descrição sucinta das informações mais relevantes para o Trabalho sobre a produção de amônia;

Capítulo 3: Revisão Bibliográfica – verificação dos textos relacionados à Exergia, aplicações da Análise Exergética nos processos industriais;

Capítulo 4: Descrição do Processo e modelo da simulação – contendo a descrição quantitativa do processo que é objeto do presente trabalho e o modelo simulado como caso de referência para posterior estudo da melhoria de desempenho do consumo de energia. Também apresenta os dados e parâmetros para validação do modelo de simulação;

Capítulo 5: Método da Análise Exergética – Descrição da fundamentação teórica e equacionamento envolvido para desenvolver o estudo;

Capítulo 6: Análise energética e exergética do Caso Base – Este capítulo apresenta os resultados e discussão dos cálculos de exergia para a condição atual de operação da unidade produtiva.

Capítulo 7: Análise energética e exergética do Caso Otimizado – Este capítulo apresenta os desenvolvimentos tecnológicos propostos para melhoria do processo bem como os resultados e discussão dos cálculos de exergia para a condição otimizada de operação da unidade produtiva

Capítulo 8: Discussão dos resultados – apresenta um quadro geral dos resultados obtidos nos capítulos 6 e 7 do presente trabalho.

Capítulo 9: Conclusões e Futuras Contribuições – contém as principais conclusões obtidas e futuros trabalhos.

Referências – contém lista de referências bibliográficas utilizadas para desenvolver o trabalho.

Apêndices:

APÊNDICE A: Cálculos de Entalpia e Entropia pelas equações de estado PVT de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong.

APÊNDICE B: Exemplo numérico de cálculo de exergia de uma corrente material.

Como resultado parcial do presente trabalho, foi apresentado em:

C.E. VIANNA, M. T. SANTOS e S. W. PARK. ANÁLISE EXERGÉTICA DE PROCESSOS QUÍMICAS INDUSTRIAIS: PRODUÇÃO DE AMÔNIA PELO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR **keynote speaker** in XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 25-29/Setembro/2016 Fortaleza - CE (Ceará) Brasil.

2 TECNOLOGIAS PARA A PRODUÇÃO DE AMÔNIA

A amônia é sintetizada pela reação do nitrogênio com hidrogênio. O nitrogênio é obtido do ar atmosférico, enquanto o hidrogênio pode ser obtido a partir de hidrocarbonetos como gás natural, gás liquefeito de petróleo, nafta, gás de refinaria, gás de forno de coque, carvão ou óleo pesado e até mesmo da água. A corrente de processo que contém hidrogênio para a síntese de amônia é uma mistura chamada de gás de síntese, e é composta por hidrogênio e nitrogênio com algumas quantidades de impurezas. Assim, a produção industrial de amônia é dividida em produção de gás de síntese e síntese de amônia. Há vários processos para a geração de gás de síntese, como reforma a vapor de hidrocarbonetos leves ou nafta, oxidação parcial de óleos pesados ou carvão e eletrólise da água. De uma maneira geral, a produção de amônia compreende o processo de transformação da matéria prima até a obtenção do produto final.

Este capítulo trata brevemente das tecnologias para a produção de amônia, desde os primeiros desenvolvimentos, as matérias primas disponíveis e os processos. Em seguida, uma discussão sobre a geração do gás de síntese pelo processo de reforma a vapor, com as suas principais características. Outra parte do capítulo inclui uma discussão sobre a síntese de amônia e finalmente, considerações sobre o consumo energético teórico e o desempenho de uma unidade de produção de amônia moderna em termos de energia e exergia.

Diversas publicações que tratam dos aspectos importantes da produção de amônia estão disponíveis na literatura, tais como Slack e James (1973), Strelzoff (1981), Aika et al. (1995), Twigg (1996), UNIDO e IFDC (2000), Nielsen e Christensen (2004), Noelker e Ruether (2011), Noelker e Johanning (2012).

2.1 Histórico, matérias primas e processos

O processo de síntese de amônia foi desenvolvido por Carl Bosch e Fritz Haber e foi baseado na reação catalítica do hidrogênio com nitrogênio a altas temperatura e pressão. A produção foi iniciada em 1913 e é o conceito base ainda utilizado (TWIGG, 1996).

Usando o processo de Haber-Bosch e o hidrogênio proveniente do gás de forno de coque, muitos países iniciaram a produção de amônia no final da década de 30. Antes da Segunda Guerra Mundial, 90% da matéria prima eram derivadas de carvão e coque. Na Europa, a gaseificação de carvão foi usada para a produção de hidrogênio até os anos 50. Nos Estados Unidos, a reforma a vapor de hidrocarbonetos substituiu o uso da gaseificação de carvão para a produção de gás de síntese por causa da existência de grandes quantidades de gás natural a baixo custo. Já na década 60, aproximadamente 16 milhões de toneladas de amônia eram produzidas por ano utilizando gás natural (SLACK; JAMES, 1973).

Em 1959, a ICI (*Imperial Chemical Industries*) iniciou a operação do primeiro reformador primário pressurizado de larga escala usando nafta como matéria prima e se tornou o precursor das mais de 400 plantas licenciadas ao redor do mundo em áreas onde o gás natural não estava disponível. A partir da década de 60 até a crise do petróleo de 1973, a nafta se tornou a matéria prima mais popular por causa do preço baixo.

Segundo UNIDO/IFDC (2000), desde 1975 o gás natural é a principal fonte de hidrogênio para as novas unidades de produção de amônia e, atualmente, mais de 80% da capacidade instalada usam gás natural como matéria prima.

A reforma a vapor é o processo mais simples e mais eficiente para a geração de gás de síntese para a produção de amônia em larga escala. A reação de reforma a vapor consiste na conversão do metano e vapor de água em hidrogênio e monóxido de carbono. O processo de reforma a vapor consiste não somente na produção de hidrogênio, mas também nas etapas subsequentes de purificação do gás de síntese como a conversão de CO para CO₂ e a remoção de CO₂. Muitos desenvolvimentos tecnológicos aconteceram ao longo dos últimos 50 anos e levaram ao aumento de capacidade, eficiência e confiabilidade deste processo. Beyer et al. (2013) apresentaram uma história do processo de reforma, retratando desde a reforma primária convencional composta por reformador primário e reformador secundário, até a reforma primária de carga térmica reduzida, e a reforma com trocador de calor integrado (*heat exchanger reformer*).

Diferentemente do processo de reforma a vapor, o qual somente pode processar os hidrocarbonetos leves como matéria prima, o processo de oxidação parcial e gaseificação são mais flexíveis e podem usar todos os tipos de hidrocarbonetos como gás natural, nafta, óleos pesados e carvão. A Tabela 2 mostra os tipos de matérias primas e as rotas de processo para a produção de gás de síntese.

Tabela 2 – Matérias primas, processos e principais reações para geração de hidrogênio

Matéria Prima	Rota de processo	Reação de Conversão
Gás Natural	Reforma a Vapor	$C_nH_{(2n+2)} + nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)H_2$
Nafta	Reforma a Vapor	$C_nH_{(2n+2)} + nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)H_2$
Óleo Combustível	Oxidação Parcial	$C_nH_{(2n+2)} + n/2H_2O \rightarrow nCO + (n+1)H_2$
Carvão	Gaseificação	$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$ $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$
Água	Eletrólise	$H_2O \rightarrow 1/2O_2 + H_2$

Fonte: UNIDO/IFDC (2000)

Segundo Rafiqul et al. (2005), os três processos principalmente usados para a produção de amônia são:

- Reforma a vapor do gás natural ou hidrocarbonetos leves
- Oxidação parcial de óleo combustível pesado ou resíduo da destilação à vácuo
- Gaseificação de carvão

Na produção de amônia, o hidrocarboneto é usado tanto como matéria prima para produção do gás de síntese quanto combustível para fornecer energia para o processo. Na reforma a vapor, aproximadamente 2/3 do gás natural é usado como matéria prima e 1/3 como fonte de energia (UNIDO/IFDC, 2000).

O consumo de energia na produção de amônia depende da matéria prima, da rota de processo e do projeto das diferentes operações unitárias. A Tabela 3 mostra a demanda de energia para os diferentes processos de produção de amônia.

Tabela 3 – Consumo de energia dos principais processos para produção de amônia

Matéria Prima e Combustível	Processo	Consumo de Energia (Gcal/t)
Gás Natural	Reforma a Vapor	7,0
Nafta	Reforma a Vapor	7,6
Óleo Combustível	Oxidação Parcial	8,5
Carvão	Gaseificação	9,8

Fonte: UNIDO/IFDC (2000)

A tecnologia para a produção de gás de síntese e síntese de amônia não é nenhum segredo, mas uma combinação entre processos, equipamento e catalisadores. Existem muitas empresas de engenharia e construção que oferecem projetos proprietários para plantas de amônia, dentre elas a Haldor Tøpsoe da Dinamarca, Thyssen Krupp Industrial Solutions (antiga Uhde GmbH) da Alemanha, Casale da Suíça e KBR dos Estados Unidos estão entre as empresas mais experientes.

2.2 Reforma a vapor

Reforma é o nome dado para a reação de hidrocarboneto com vapor de água na presença de catalisador de níquel para produzir uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, reação (2.1).

O processo de reforma a vapor consiste na sequência de etapas para preparação e purificação do gás da síntese, que consiste em:

- Purificação da matéria prima(desulfurização)
- Reforma Primária
- Reforma Secundária
- Conversão de CO para CO₂ (com produção adicional de Hidrogênio)
- Remoção de Dióxido de Carbono
- Metanação

A Figura 5 mostra um diagrama de blocos típico para a produção de amônia pelo processo de reforma a vapor. Detalhes dos equipamentos, da termodinâmica, dados

de equilíbrio e cinética de reação são mais detalhadamente discutidos em Slack e James (1973), Twigg (1996) e Strelzoff (1981).

Figura 5 – Fluxograma de processo simplificado do processo de reforma a vapor e síntese de amônia
Fonte: Catálogo TKIS¹

2.2.1 Purificação da Matéria Prima

A maioria das fontes de hidrocarbonetos contêm compostos que precisam ser removidos para garantir a seletividade e conversão dos catalisadores, que são sensíveis a contaminação por alguns compostos que, inclusive, podem ser veneno permanente do catalisador. Segundo UNIDO/IFDC (2000) o principal contaminante é o enxofre na forma de H_2S , que pode ser removido pela absorção por óxido de zinco a temperaturas entre $290^{\circ}C$ e $400^{\circ}C$, conforme a reação (2.2):

¹ <http://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/products-solutions/chemical-industry/ammonia-urea.html>

O enxofre pode não estar somente na forma de H_2S , mas ligado a cadeias de carbono. Nesse caso, é necessária uma operação de hidrotratamento utilizando catalisador de óxido de níquel e óxido de molibdênio, conforme a reação (2.3).

Como a reação (2.3) resulta na formação de H_2S , mesmo em casos da aplicação de hidrotamento, o gás também deve passar por um leito de remoção de H_2S .

2.2.2 Reforma Primária

A primeira etapa da produção do gás de síntese é a geração de hidrogênio e ocorre no reformador primário. O reformador primário é um forno e consiste essencialmente em duas seções principais: radiação e convecção. Na seção de radiação estão localizados vários tubos compostos por ligas especiais de aço, dispostos verticalmente, preenchidos por catalisador e onde ocorre a reação de reforma. As condições típicas de operação são de 750°C a 830°C e 15 a 45 bar. A reação de reforma é endotérmica e consome grande quantidade de calor, que é fornecida pelo lado externo dos tubos catalíticos através da combustão de gás combustível (Figura 6). Na seção de convecção ocorre a recuperação de calor do gás de combustão provenientes da seção de radiação.

No reformador primário não ocorre somente a reação do metano com vapor para formação de hidrogênio e CO indicada pela eq. (2.1), mas também uma série de reações paralelas como conversão de monóxido de carbono (CO) para dióxido de carbono (CO_2) e decomposição do hidrocarboneto com formação de coque, conforme descrito nas reações (2.4) e (2.5):

Figura 6 – Vista da seção de radiação do reformador primário tipo roof fired e reformador secundário

Fonte: Catálogo TKIS²

Pode ser observado que a relação estequiométrica do metano e vapor de água é 1,0. Entretanto, nesta condição de operação, o catalisador promove a reação representada pela eq. (2.5), que resulta em deposição de carbono na superfície do catalisador e, conseqüentemente, menor desempenho, redução do tempo de vida do catalisador e superaquecimento dos tubos do reformador primário.

A eq. (2.5) pode ser suprimida usando excesso de vapor e segundo Twigg (1996) a quantidade mínima é 1,7, medida como a relação de vapor e a quantidade molar de carbono presente na corrente de alimentação do reformador primário. Na prática, a relação vapor/carbono é controlada entre 2,5 e 4.

² <http://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/products-solutions/chemical-industry/ammonia-urea.html>

A composição de metano nas condições de equilíbrio na saída do reformador primário depende da razão vapor/carbono, temperatura e pressão. A influência destas variáveis na reação de reforma é mostrada na Figura 7.

Figura 7 – Conversão de metano em diferentes temperaturas, razão vapor/carbono, e pressão. (a) Pressão 1 bar; (b) Pressão 20 bar

Fonte: Liu, Song e Subramani (2010)

Em relação à cinética de reação, estudos disponíveis da literatura indicam que a reação é de primeira ordem para metano e algumas equações cinéticas são mostradas em Twigg (1996) e Liu, Song e Subramani (2010).

O reformador primário pode ser dividido em duas seções: radiação e convecção. Na seção de radiação ocorre a queima do combustível para fornecer energia para a reforma a vapor e também estão localizados os tubos com catalisador para a reação de reforma. Enquanto hidrogênio é produzido na seção de radiação, a seção de convecção é usada para recuperação de energia e pré-aquecimento de outras correntes do processo, uma vez que somente 50% a 60% do calor liberado pelo gás combustível é aproveitado para o processo de reforma (RUSSAMEE, 2009). A Figura 8 ilustra um reformador primário completo.

Figura 8 – Reforma Primária. (a) Forno de Reforma Primária; (b) Esquema de reformador primário com seção de reforma e recuperação de energia

Fonte: Foster Wheeler News³

Há 4 tipos arranjos de fornos de reforma que dependem do arranjo dos tubos e localização dos queimadores (maçaricos), que podem ser colocados no topo, nas laterais ou na base do forno, conforme mostrado na Figura 9.

A temperatura de saída do reformador primário não pode ultrapassar 830°C devido a limitações de metalurgia do material de construção do equipamento.

³ [https://www.fwc.com/getmedia/8a5a1394-5f3a-4fbe-bd60-b4ddfcde4ccd/Meeting-the-Hydrogen-Challenge-\(FW-News-Spring-10\).pdf.aspx](https://www.fwc.com/getmedia/8a5a1394-5f3a-4fbe-bd60-b4ddfcde4ccd/Meeting-the-Hydrogen-Challenge-(FW-News-Spring-10).pdf.aspx)

Figura 9 – Principais tipos de fornos de Reforma em função da posição dos queimadores

Fonte: Strelzoff (1981)

2.2.3 Reforma Secundária

O reformador secundário é um reator adiabático, cilíndrico e revestido internamente com tijolo tipo refratário (Figura 6). A reforma secundária permite introduzir o nitrogênio necessário para a síntese de amônia e completar a conversão de metano para hidrogênio. A introdução de ar no processo resulta em reação altamente exotérmica entre oxigênio, hidrogênio e metano e, consequentemente, no aumento da temperatura dos gases acima de 1000°C. Este calor é balanceado pela reação endotérmica de reforma no leito catalítico instalado na parte inferior do vaso, onde o metano é convertido em hidrogênio até sua concentração no equilíbrio ser inferior a 0,5% molar (base seca). A temperatura de saída dos gases está entre 900°C e 950°C (UNIDO/IFDC, 2000).

O equilíbrio final da reação de reforma é alcançado no reformador secundário e o metano que não foi convertido será inerte nas próximas etapas do processo. As principais condições de operação da seção de reforma de uma unidade moderna de produção de amônia são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados de processo da seção de reforma de plantas modernas

Parâmetro	Unidade	Valor
Razão Vapor/Carbono		3,0
Temperatura de entrada Reformador Primário	°C	530 – 580
Pressão de saída Reformador Primário	bar	39 – 43
Concentração de saída Metano no Reformador Primário	%	10 – 13
Concentração de saída Metano no Reformador Secundário	%	0,3 – 0,6
Temperatura do Ar de Processo	°C	520 – 600
Temperatura do Ar de Combustão	°C	250 – 440
Temperatura vapor superaquecido (P=125 bar)	bar	530 – 540
Temperatura da chaminé	°C	120 – 180

Fonte: Catálogo TKIS⁴

2.2.4 Conversão de CO para CO₂

A primeira etapa da purificação do gás de síntese consiste em converter o monóxido de carbono (CO) em dióxido de carbono (CO₂) por reação com vapor e adicional produção de hidrogênio, reação (2.6). Esta reação é chamada de *Water Gas Shift Reaction (WGSR)*.

Tradicionalmente, esta reação é conduzida em duas etapas com recuperação de calor entre elas. A taxa de reação é maior em temperaturas mais altas, mas o equilíbrio é mais favorável em temperaturas mais baixas. Assim, é comum operar a primeira etapa em temperatura mais alta de modo que a maioria do CO seja convertido (redução de 12% para 3% vol, base seca) em catalisador de óxido de ferro e óxido de cromo, que

⁴ <http://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/products-solutions/chemical-industry/ammonia-urea.html>

é mais ativo em temperaturas entre 350°C e 430°C, e é conhecido como catalisador de alta temperatura ou *High Temperature Shift* (HTS).

A segunda etapa, conhecida como LTS – *Low Temperature Shift*, ocorre em temperaturas abaixo de 250°C para reduzir a concentração de CO a valores entre 0,2 - 0,4% em volume e base seca (UNIDO/IFDC, 2000). A menor temperatura de operação desta etapa é 190°C e é governada pelo ponto de orvalho do gás, uma vez que qualquer condensação pode acarretar em perda de atividade do catalisador (LIU; SONG; SUBRAMANI, 2010). As condições de operação da WGSR são ilustradas na Figura 10.

Figura 10 – Variações típicas da concentração de CO no reator de HTS e LTS
Fonte: Twigg (1996)

2.2.5 Remoção de CO₂

O CO₂ também é conhecido como gás ácido devido a tendência de formar ácido fraco em soluções aquosas, eq. (2.7):

O ácido carbônico, por sua vez, reage reversivelmente com soluções de aminas ou sais alcalinos para formar, por exemplo, carbonato e bicarbonato de potássio, que sob aquecimento vão decompor, dependendo do tipo de solução usada, em CO₂ e amina ou CO₂ e sal, reações (2.8) e (2.9), respectivamente.

Então é possível absorver quimicamente o gás ácido, liberar o CO_2 e regenerar a solução de absorção. O sistema de carbonato de potássio opera principalmente com absorção isotérmica de CO_2 na mesma pressão da reforma e temperaturas de 100°C a 120°C . A liberação de CO_2 é uma operação de *stripping* com vapor e ocorre a baixas pressões. O gás purificado contém concentração menor que 800ppmv.

Existem vários processos para remoção de CO_2 e sua escolha depende do balanço entre os custos de energia e investimento. Uma discussão completa pode ser encontrada em Strelzoff (1981). As Tabelas 5 e 6 mostram um resumo dos processos para remoção de CO_2 e suas principais características.

Tabela 5 – Processos para Remoção de CO_2 – Absorção Química

Sistema	Solvente	Concentração de CO_2 no gás	Consumo de Energia
MEA	15% a 20% Mono Etanol Amina	< 50 ppm	Alto
MEA + Inibidor	25% a 35% Mono Etanol Amina mais inibidor de corrosão	< 50 ppm	Médio
TEA/MEA	Tri Etanol Amina e Mono Etanol Amina	< 50 ppm	Baixo
aMDEA	40% a 50% MDEA mais aditivos	100 – 1000 ppm	Baixo
Benfield	25% a 30% K_2CO_3 mais aditivos	500 – 1000 ppm	Baixo
Catacarb	25% a 30% K_2CO_3 mais aditivos	500 – 1000 ppm	Baixo
Carsol	K_2CO_3 mais aditivos	500 – 1000 ppm	Baixo
Flexsorb HP	K_2CO_3 mais amina	500 – 1000 ppm	Baixo
Lurgi	25% a 30% K_2CO_3 mais aditivos	500 – 1000 ppm	Baixo
Vetrocoke	K_2CO_3 mais As_2O_3	500 – 1000 ppm	Baixo
Vetrocoke	K_2CO_3 mais Glicina e aminas secundárias	250 – 1000 ppm	Baixo
Sulfinol	Solução de Sulfolano, di-Iso Propinol Amina	< 100 ppm	Baixo

Fonte: UNIDO/IFDC (2000)

Tabela 6 – Processos para Remoção de CO₂ – Absorção Física

Sistema	Solvente	Concentração de CO ₂ no gás	Consumo de Energia
Purisol (NMP)	N-metil-2-pirrolidona	< 50 ppm	Baixo
Rectisol	Metanol	< 10 ppm	Baixo
Fluor Solvente	Carbonato de Propileno	Depende da pressão	Baixo
Selexol	Propileno Glicol di-Metil Éter	Depende da pressão	Baixo

Fonte: UNIDO/IFDC (2000)

2.2.5.1 Metanação

Após a remoção do dióxido de carbono, alguns traços de CO e CO₂ ainda estão presentes no gás de síntese. O processo mais simples para purificação final do gás é a metanação, que consiste na reação reversa da reforma a vapor, também sob catalisador de níquel, em temperaturas de 290°C a 350°C, conforme reações (2.10) e (2.11):

A reação de metanação é extremamente exotérmica e a temperatura aumenta 74°C para conversão de cada 1% de CO e 60°C para conversão de cada 1% de CO₂.

Nesta etapa, a concentração de CO e CO₂ pode ser reduzida para valores menores que 10ppmv e o metano formado é um gás inerte na síntese de amônia.

2.2.6 Síntese de amônia

A síntese de amônia consiste na reação entre nitrogênio e hidrogênio conforme eq. (2.12):

A reação é exotérmica, ocorre em catalisador de ferro e, sob todas as condições práticas, é limitada pelo equilíbrio de tal maneira que acontece apenas a conversão parcial dos reagentes no reator de síntese. A pressão de operação é entre 150 - 250

bar e temperatura de 350°C a 550°C. A conversão é de 20% a 30% por passagem do gás de síntese pelo reator e, na maioria dos processos, o gás de síntese é recirculado para aumentar a conversão dos reagentes. A recirculação dos gases é chamada de *loop* de síntese de amônia. A amônia produzida é separada do gás de síntese por resfriamento e condensação, e a corrente de gás não convertida é complementada com gás de síntese proveniente da seção de reforma (gás de *make-up*).

Existem variações do *loop* de síntese de amônia e os fluxogramas típicos são mostrados na Figura 11. A configuração do *loop* de síntese depende:

- Ponto de alimentação do gás de síntese
- Onde a amônia é retirada do processo
- Onde é feito a purga do *loop* de síntese.

Segundo Maxwell (2005), o *loop* A é a melhor configuração do ponto de vista energético, pois a amônia é separada após os conversores e a purga é após a separação de amônia. Este arranjo resulta na menor concentração de amônia na corrente de alimentação dos reatores de síntese, na maior concentração de amônia para condensação e, conseqüentemente, menor consumo de energia devido a menor recirculação de gás.

Quando o gás de *make-up* contém traços de água e CO₂, a sua alimentação no *loop* de síntese de amônia precisa ser antes da separação do produto, porque água e CO₂ são completamente absorvidos e removidos pela condensação de amônia. As desvantagens deste arranjo são: a) a concentração de amônia é reduzida com a diluição pelo gás de *make-up*; b) na mesma temperatura de condensação, a concentração de amônia é maior na entrada dos reatores de síntese; c) a amônia produzida, e que está na fase vapor, precisa ser comprimida no compressor de reciclo.

Figura 11 – Fluxogramas esquemático dos *loops* de síntese amônia típicos.

A) Gás de make-up puro e seco; B) Recuperação de amônia depois do compressor de reciclo; C) recuperação de amônia antes do compressor de reciclo; D) 2 estágios de condensação de amônia; a) Conversor de amônia; b) recuperação de amônia por condensação com refrigeração; c) recuperação de amônia por condensação em temperatura ambiente; d) Compressor de gás de síntese; e) Compressor de reciclo
 Fonte: Maxwell (2005)

No processo em que a purificação final do gás de síntese é por metanação, o gás de síntese contém metano e argônio em quantidades que não podem ser removidas na condensação de amônia. Neste caso, a concentração dos inertes no *loop* de síntese é controlada entre 10% e 20% por uma purga, que deve ser feita, preferencialmente, depois da condensação de amônia e antes da adição do gás de *make-up*. O gás de purga é lavado com água para remoção de amônia e então pode ser enviado para o sistema de gás combustível ou recuperação de hidrogênio (AIKA et al., 1995).

Muitos dados de projeto, configurações, dados termodinâmicos e das relações de equilíbrio, bem como os dados cinéticos da síntese de amônia estão disponíveis na literatura e podem ser consultados com maiores detalhes em Slack e James (1973), Twigg (1996), Maxwell (2005), Strelzoff (1981), Aika et al. (1995).

2.3 Consumo de energia na produção de amônia

2.3.1 Consumo mínimo termodinâmico

Segundo Aika et al. (1995), o consumo mínimo de energia para produção de amônia a partir do metano, ar e vapor é determinado a partir da reação estequiométrica global demonstrada na reação (2.13).

O consumo de 0,44 mol de metano para cada mol de amônia expresso em base energética a partir do poder calorífico inferior é 4,98 Gcal/(t NH₃). Analogamente, a recuperação de energia do processo na forma do produto é 4,44 Gcal. Este é o consumo mínimo termodinâmico e a diferença entre os valores é o calor mínimo rejeitado pelo processo ideal (Figura 12).

Figura 12 – Consumo de energia mínimo no processo para produção de amônia
Fonte: Noelker e Ruether (2011)

2.3.2 Consumo de energia em um processo real

Noelker e Ruether (2011) mostraram que o consumo de energia em um processo convencional real pode ser de até 6,91 Gcal/(t NH₃), conforme demonstrado na Figura 13 e Tabela 7.

Figura 13 – Consumo de energia mínimo no processo para produção de amônia
Fonte: Noelker e Ruether (2011)

Tabela 7 – Consumo de energia para produção de amônia pelo processo de reforma a vapor

Corrente	Consumo ou crédito - Gcal/(t NH ₃)
Gás natural total	7,25
Eletricidade	0,04
Vapor exportado	-0,37
Total	6,91

Fonte: Noelker e Ruether (2011)

A diferença entre o consumo mínimo termodinâmico e de um processo real deve-se a:

- A reforma a vapor opera em altas temperaturas e com excesso de vapor. O calor é fornecido pela combustão do gás natural no reformador primário.
- Todo o processo opera em alta pressão, principalmente a síntese de amônia. Isto significa que é necessário trabalho mecânico para comprimir o gás até as condições de operação e compensar a perda de carga do processo.
- Perdas no ciclo de vapor. A energia recuperada para geração de vapor não pode ser totalmente convertida em trabalho mecânico.
- O gás natural não é metano puro.

- A amônia é produzida como líquido subresfriado, o que demanda energia em sistema de refrigeração.

Apesar do valor de 6,91 Gcal/(t NH₃) ser realístico para o consumo de energia, não representa a condição econômica ótima, pois o investimento para alcançar este consumo de energia é significativamente alto.

2.4 Alternativas para Aumento de Eficiência Energética

Uma grande parte da demanda mundial de amônia é produzida em plantas que foram projetadas no final da década de 1960 ou início da década de 1970. Estas plantas têm consumo de energia na ordem de 9 a 11 Gcal/(t NH₃) e é cada vez mais atrativo implementar projetos para melhoria de eficiência energética ou aumentar a capacidade de produção (AIKA et al., 1995).

Projetos de melhoria em unidades de amônia envolvem tipicamente uma combinação entre a substituição ou *upgrading* de equipamentos, substituição de catalisadores e alteração das condições de processo. A substituição ou *upgrading* de equipamentos resultará em maior eficiência de operação, maior tempo de vida da planta e redução de custos de manutenção. Maior disponibilidade operacional também é esperada. A substituição de catalisadores aumentará a eficiência da planta a mudança das condições de processo por sua vez irá melhorar principalmente a eficiência da planta (AIKA et al., 1995).

Quando um grande salto de desempenho é desejado, é necessário desenvolver uma análise completa de todas as etapas do processo para garantir que a capacidade de equipamentos ou sistemas individuais atendam, em todos os casos, os objetivos do projeto. Discussões e descrição deste tipo de auditoria e projetos podem ser encontrados em Nielsen e Christensen (2004), Noelker e Ruether (2011), Noelker e Johanning (2012), Johnson Matthey (2005).

Economia significativa de energia foi alcançada nos últimos anos e o consumo reduziu principalmente através de melhorias tecnológicas e aumento de eficiência na produção. Alguns exemplos são listados a seguir:

- Redução da razão Vapor/Carbono.
- Introdução de pré-aquecimento de ar de combustão.

- Introdução de saturador de gás de alimentação.
- Instalação de pré-reformador.
- Aumentar a temperatura de entrada do reformador primário.
- Substituição dos tubos do reformador primário por tubos com paredes mais finas e melhor metalurgia.
- Modificação ou adição de serpentinas na seção de convecção do reformador primário para melhorar a recuperação de calor dos gases de combustão.
- Modificações na seção de conversão de CO para CO₂ para redução de perda de carga.
- Instalação de catalisadores de conversão de CO para CO₂ com maior atividade.
- Modificações na seção de remoção de CO₂ para reduzir consumo de energia através da instalação de novos recheios e internos das torres de absorção e stripping.
- Substituição ou adição de trocadores de calor para atender novas condições de operação.
- Instalação de peneiras moleculares para remover água e CO₂ da corrente de gás de síntese.
- Recuperação de hidrogênio do gás de purga da síntese de amônia.
- Aumentar a capacidade de síntese de amônia por alterações nos internos ou adição de novos reatores.
- Substituição de compressores e turbinas por máquinas modernas com maior capacidade e melhor eficiência.

No processo de Reforma a vapor, o consumo mínimo teórico é 4,44 Gcal/(t NH₃) (NOELKER; RUETHER, 2011). Se subtrair este valor do consumo de energia de uma planta de amônia comercial obtém-se o potencial teórico para redução do consumo de energia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Histórico e métodos de cálculo de exergia

Nas últimas décadas o uso da termodinâmica para análise de eficiência energética de processos altamente irreversíveis aumentou consideravelmente. As técnicas utilizadas para tal análise são baseadas na Primeira e Segunda Lei da Termodinâmica e são conhecidas por análise energética e análise exergética e proporcionam meios para o cálculo da degradação de energia através das irreversibilidades do processo (AHERN, 1980). Segundo Van Gool (1992), nenhum conceito fundamental novo foi introduzido, mas conceitos conhecidos têm sido refinados e remodelados.

Processos ideais que são reversíveis não ocorrem no mundo real, e a transferência de energia ou a conversão de calor e trabalho de uma forma para outra sempre resulta em alguma perda. Para compensar esta perda de energia, o fluido precisa de ajuda externa para retornar ao seu estado inicial e nestas condições o processo é irreversível.

Quando um material não está em completo equilíbrio com seus arredores, este pode ser levado ao equilíbrio e o máximo trabalho que pode ser produzido é sempre menor que o trabalho produzido por um processo reversível (SUSSMAN, 1980). Esta técnica foi definida como análise de disponibilidade e foi utilizada para analisar os ganhos e as perdas de trabalho de uma corrente entrando e saindo de um processo estacionário. Também foi demonstrado que a variação dessa disponibilidade depende da condição inicial e da temperatura do ambiente de referência, incluindo processos estacionários com reação química.

A irreversibilidade de um processo é indicada pelo aumento de entropia. Para determinar o aumento de entropia é preciso utilizar a Segunda Lei da Termodinâmica, que estabelece que uma parte da energia total disponível não pode ser utilizada para a produção de trabalho (AHERN, 1980). Essa abordagem é chamada de análise exergética.

A análise exergética permite determinar a verdadeira eficiência termodinâmica de plantas e processos industriais e as principais causas de ineficiência. Em outras

palavras, determina as partes de um dado processo que a energia está sendo desperdiçada (ABDOLLHI-DEMNEH, 2011).

Um balanço de exergia aplicado a um processo ou a toda planta informa quanto do potencial de trabalho, ou exergia, que é alimentado no sistema em consideração é consumido, ou irreversivelmente perdido, pelo processo. Segundo Kotas (1995), esta destruição de exergia, ou irreversibilidade, fornece uma medida quantitativa geral da ineficiência do processo.

Sciubba e Wall (2007) apresentaram uma história abrangente da exergia. O conceito de Exergia originou de um trabalho que depois seria conhecido como Termodinâmica Clássica. O início exato foi em 1824, quando Carnot afirmou que “*o trabalho que pode ser extraído de uma máquina térmica é proporcional a diferença de temperatura entre os terminais quente e frio*”. Entretanto, foi Gibbs quem definiu o termo “energia disponível”. Além disso, sem nenhuma referência ao trabalho de Gibbs, dois pesquisadores (Stodola 1898; Gouy 1901) derivaram, independentemente, uma expressão para “energia útil” como sendo a expressão $\Delta H - T_{\infty}\Delta S$, onde H , T_{∞} e ΔS são respectivamente entalpia da corrente material, temperatura ambiente e variação de entropia.

Dos Santos e Park (2013) fizeram uma revisão do conceito de sustentabilidade sobre a perspectiva da Entropia e apresentaram uma extensa revisão bibliográfica de aplicações relevantes da exergia.

Segundo Ahern (1980), o primeiro uso da palavra exergia foi atribuído a Rant em 1956, por Bosnjakovic em 1960, Trepp em 1961 e Baehr em 1962. Antes desta data, geralmente referia-se a exergia como “trabalho disponível”. Algumas datas importantes da História da Exergia são mostradas na Figura 14.

Exergia, de acordo com Szargut, Morris e Steward (1988) *apud* dos Santos (2007), pode ser definida como a quantidade de trabalho obtida quando uma massa é levada até o estado de equilíbrio termodinâmico com o ambiente, através de processos reversíveis e interações com os componentes do meio. Esta quantidade representa a máxima capacidade útil de realização de trabalho que um sistema constituído por n componentes pode realizar até atingir um estado de equilíbrio completo com o ambiente. Por equilíbrio completo entende-se o estado em que o sistema apresenta

temperatura ambiente (T_0), pressão ambiente (P_0) e em que cada componente apresenta o potencial químico de referência no ambiente.

Figura 14 Principais datas históricas da Exergia
Fonte: Adaptado de Ghannadzadeh (2012)

Exergia também é a mínima quantidade de trabalho para ser suprida se um material ou forma de energia tem que ser produzido de um sistema de referência inerte. O sistema de referência inclui além dos parâmetros físicos como temperatura e pressão, referências para os elementos químicos (VAN GOOL, 1998).

Uma definição moderna de Exergia é uma adaptação da afirmação original de Gibbs: "A exergia de um sistema termodinâmico S em um certo estado S_A é o máximo trabalho útil teórico obtido se S é trazido para as condições de equilíbrio termodinâmico com o ambiente por meio de processo ideal no qual o sistema interage com este ambiente" (SCIUBBA; WALL, 2007).

A transferência de exergia através de um volume de controle corresponde às mesmas formas de transferência de energia através deste volume de controle, que pode ser

de três maneiras: transferência de trabalho, transferência de calor e transferência de energia associada com a transferência de massa (KOTAS, 1995).

Kotas (1980) definiu os conceitos da exergia a serem aplicados no volume de controle em análise, incluindo a definição de ambiente de referência. No trabalho, as expressões para as componentes de exergia de uma corrente em estado estacionário para um sistema fechado foram derivadas. Também mostrou a relação entre ambiente de referência e exergia química padrão e apresentou as tabelas de exergia química padrão dos elementos químicos.

Um princípio básico da análise exergética é que os cálculos devem ser relacionados a uma condição comum de referência na qual o sistema em estudo perde a capacidade de realizar trabalho. Esta condição de referência geralmente é o ambiente ou meio ao redor do sistema (AHERN, 1980).

Qualquer sistema real está contido dentro de um ambiente específico no qual opera e interage (CRUZ, 2010). Segundo Kotas (1995), o ambiente de referência é um meio em estado de equilíbrio termodinâmico e químico perfeito, assim não há gradientes de pressão, temperatura, potencial químico, cinético ou energia potencial e não pode produzir trabalho a partir de qualquer forma de interação entre as partes deste meio. Desta maneira, qualquer sistema fora deste ambiente de referência, que tenha uma ou mais variáveis como pressão, temperatura ou potencial químico, e que seja diferente do ambiente de referência, tem um trabalho potencial em relação a este ambiente. Para propósitos práticos, o ambiente de referência consiste na atmosfera, o mar, o oceano e a crosta terrestre porque é capaz de ter interação com qualquer tipo de sistema sem sofrer alterações significativas de pressão, temperatura ou equilíbrio químico.

Muitos pesquisadores estão preocupados com a escolha do ambiente de referência adequado. A utilização de um estado termodinâmico estático, onde seus parâmetros não sofrem influência do sistema analisado ainda é a forma mais adotada para desenvolver análise exergética. Jan Szargut foi um dos primeiros a desenvolver um sistema de referência e que continua sendo utilizado em muitos estudos (VAN GOOL, 1998).

Sussman (1980) demonstrou que é possível desenvolver um estudo de análise exergética escolhendo arbitrariamente um ambiente de referência e que pode ser idêntico ao estado de referência utilizado para a construção das tabelas de entalpia de combustão. Uma consequência desta escolha é que se pode determinar a exergia química padrão de qualquer material reativo a partir dos dados de energia livre padrão de formação.

Van Gool (1998) apresentou uma metodologia para determinar os valores de exergia dos elementos químicos e reportou os resultados para mais de 90 elementos. O uso da composição generalizada do ar é o único aspecto que é similar ao original proposto por Szargut para o sistema de referência. Este método pode ser utilizado para desenvolver uma lista padrão de valores de exergia dos elementos químicos.

O primeiro passo da análise exergética é calcular a exergia das correntes materiais de um dado processo. Vários autores propuseram diferentes métodos de cálculo, inclusive com a utilização de simuladores de processo (ABDOLLHI-DEMNEH et al., 2011).

Kotas (1995) desenvolveu expressões para cálculo de exergia correspondente a cada forma diferente de energia e dividiu o cálculo dos valores de exergia em exergia física e exergia química. A expressão para o cálculo da exergia química leva em consideração os efeitos de mistura, em fase líquida, gasosa ou soluções.

Hinderink et al. (1996a, 1996b) apresentaram um método para cálculo da exergia de uma corrente de fluxo multicomponente não eletrolítico na fase líquida, vapor ou bifásica, onde a exergia total de uma corrente material é calculada pela divisão da corrente material não somente em exergia física e exergia química, mas também um terceiro termo que leva em consideração a variação de exergia devido ao efeito de mistura dos componentes. Cada uma das formas de exergia é calculada separadamente. Além disso, o método foi desenvolvido em um conjunto de sub-rotinas para ser implementado ou integrado em simuladores de processo. Isto permite calcular a exergia de correntes materiais junto com os cálculos tradicionais de massa e energia.

Ghannadzadeh et al. (2012) desenvolveram uma expressão para o cálculo de exergia utilizando expressões gerais para balanço de energia e trabalho e implementaram o

método de cálculo em simulador de processos comercial. Este método está somente limitado ao ambiente ou estado de referência utilizado e, teoricamente, pode ser ampliado para incluir todos os elementos químicos. O modelo foi aplicado no processo para recuperar líquido do gás natural e, como esperado, as maiores irreversibilidades ocorreram na caldeira a vapor devido as irreversibilidades das reações de combustão, seguida da rede de trocadores de calor e das válvulas redutoras de pressão.

Abdollahi-Demneh et al. (2011) apresentaram um método para cálculo de exergia e implementou no simulador de processos comercial Aspen Hysys®. No total 15 novas variáveis para as correntes materiais foram inseridas no simulador. A exergia é calculada em cinco etapas e somente considera a exergia física e química da corrente material. A primeira etapa consiste no cálculo da exergia física para trazer a corrente das condições atuais para uma condição de referência (T_0 ; P_0). As outras quatro etapas são referentes a exergia química, que consiste em: 1) determinar a exergia de todas as substâncias contidas na mistura na condição ideal (T_0 ; P_N – pressão normal = 1,01325 bar) por um processo reversível a partir da condição de referência (T_0 ; P_0); 2) determinar a exergia através de reação química das espécies não-referência para formar as espécies atmosféricas puras ideais nas condições T_0 e P_N ; 3) determinar a exergia da espécie atmosférica pura ideal na pressão de referência (T_0 ; P_{ref}) a partir da pressão parcial das espécies na condição normal (T_0 ; P_N); 4) determinar a exergia da espécie atmosférica pura ideal na temperatura de referência e pressão parcial real (T_0 ; P_{real}).

3.2 Análise exergética da produção gás de síntese e de amônia

Boroumandjazi et al. (2013) fizeram uma revisão dos estudos de análise exergética entre diversos setores industriais como cimento, química e petroquímica, siderúrgicas, fertilizantes nitrogenados, fundição de ferro e encontraram diferenças significativas de eficiência que variam entre 13% e 63%. Este trabalho mostrou a importância da utilização da análise da Segunda Lei da Termodinâmica para otimizar o desempenho do setor industrial.

Kapner e Lannus (1980) usaram a Segunda Lei da Termodinâmica para investigar o consumo de energia do processo de reforma usado no refino de petróleo. O objetivo era estabelecer a mínima perda teórica de energia disponível no processo e compará-

lo à utilização de energia em um sistema atual em operação. A conclusão geral do trabalho foi que há um grande potencial para melhorar o desempenho energético e são necessárias modificações significativas para aumentar a eficiência que o processo apresenta. O método exergético pode ser usado para identificar o estado da arte de medidas de conservação de energia e mudar as condições de operação para pequenas melhorias de eficiência do processo.

Cruz e Oliveira Junior (2008) usaram o método exergético para fazer avaliação energética e econômica da produção de hidrogênio pelo processo de reforma a vapor. A eficiência exergética calculada para o reformador primário e para a planta foram 46,4% e 66,6% respectivamente. Os custos de produção foram determinados pela análise termo econômica, incluindo custo de capital e operacional. Diversas simplificações foram adotadas para calcular o custo de operação e os resultados ainda precisam ser refinados. Contudo, o método pode ser aplicado para outros processos de produção de hidrogênio para comparação de custos.

O hidrogênio e o gás natural têm um papel energético importante em todo o Mundo, tanto para uso como combustível ou como matéria prima para a produção de commodities ou outros combustíveis. Três importantes compostos químicos podem ser produzidos a partir da reforma a vapor do gás natural: hidrogênio, amônia e metanol. Metanol é produzido em escala industrial diretamente pelo processo catalítico do CO, CO₂ e hidrogênio a partir do gás de síntese. Amônia é sintetizada pela reação catalítica entre nitrogênio e hidrogênio também a partir do gás de síntese. Pesquisadores como Hajjaji et al. (2012), Rosen (1991, 1996a, 1996b), Sorin et al. (1998), Rafiqul (2005), Wang et al. (2003) desenvolveram estudos de análise energética e exergética para a produção de hidrogênio e gás de síntese para a produção de amônia e metanol a partir do gás natural. A maioria destes estudos tem foco na análise da seção de reforma e apresentam simplificações na composição da matéria prima, como utilização do metano em lugar do gás natural.

Leites, Sama e Lior (2003) examinaram causas da irreversibilidade termodinâmica em reações químicas em processos industriais e meios de reduzir o consumo energético com vinte casos visitados, incluindo reforma de metano, reação de deslocamento por vapor, síntese de amônia, entre outros.

Hajjaji et al. (2012) examinaram o consumo energético de um processo existente de reforma a vapor do metano para a produção de hidrogênio. Foi utilizado o método de análise exergética e em simulador comercial. Predições de comportamento termodinâmico e de fases foram obtidos pela equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Os autores propuseram modificações no processo para melhorar a recuperação de energia e reduzir o calor perdido para a atmosfera. O resultado do estudo foi o aumento da eficiência exergética de 65,6% para 69,1%.

Rosen (1991 e 1996a) fez a investigação da produção de hidrogênio, metanol e amônia pelo processo de reforma a vapor a partir do gás natural e examinou os fluxos de energia e exergia através das várias etapas do processo. Apesar de desenvolver um modelo simplificado, com a utilização de somente metano na composição da matéria prima, foi identificado que a exergia é destruída principalmente no reformador primário e às irreversibilidades foram atribuídas as reações de combustão. Além disso, as perdas associadas com as emissões de água de resfriamento e gases de chaminé foram consideradas mais significativas em base energética que exergética devido à baixa qualidade de sua energia em relação ao meio de referência. Foi reportada eficiência energética e exergética para a produção de amônia de 45% e 46%, respectivamente.

Em outro estudo Rosen (1996b) reportou a análise energética e exergética de vários processos de produção de hidrogênio, incluindo processos a base de hidrocarbonetos como reforma a vapor e gaseificação de carvão e outros como eletrólise e decomposição termoquímica da água. Um *range* enorme de eficiências foi encontrado e as perdas em todos os processos exibiram fatores em comum, como as perdas de energia estarem associadas às emissões atmosféricas e as perdas exergéticas associadas as reações de combustão.

Nos estudos de comparação dos processos de produção de hidrogênio, metanol e amônia desenvolvidos por Rosen (1991, 1996a, 1996b), diversas simplificações são empregadas como a composição da matéria prima ser isenta de contaminantes e composta apenas por metano; 40% de excesso de ar nas reações de combustão e composição contendo apenas nitrogênio (79%), oxigênio (21%); ar de processo composto por nitrogênio (78%), oxigênio (21%) e argônio (1%). Estas simplificações

mostram que os estudos são em bases teóricas e não em base de dados reais de processos existentes.

Kirova-Yardonova (2004) utilizou o método de análise exergética para estimar o efeito do grau de conversão, *approach* para o equilíbrio, concentração de inertes, temperatura mínima de *approach* dos trocadores de calor parâmetros eficiência exergética da síntese de amônia. O estudo abordou uma discussão sobre índices de eficiência exergética para os resultados poderem ser aplicados a vários projetos de *loop* de síntese de amônia. Foi identificado que a reação de síntese de amônia é o sistema de recuperação de calor são as principais causas de perdas de exergia. Não foi analisado o efeito da pressão na eficiência exergética.

Os trabalhos de eficiência energética não estão somente limitados a análise exergética, mas também há estudos de integração energética e Análise *Pinch*. Sorin et al. (1998) usou o processo de produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano para desenvolver uma análise *Pinch* e tratar a rede de trocadores de calor em conjunto com a análise exergética para identificar mudanças do processo. Foi possível aumentar a produção de hidrogênio e a exportação de vapor somente com alteração em variáveis de processo, sem modificações em equipamentos.

Carrara, Perdichizzi e Barigozzi (2010) mostraram que houve nos últimos anos aumento do interesse do setor energético em técnicas alternativas para a produção limpa de hidrogênio, como por exemplo a partir da eletrólise da água, mas ainda não é economicamente competitiva. A maior parte do hidrogênio ainda é produzida a partir de combustíveis fósseis, principalmente gás natural. Neste trabalho, os autores utilizaram a simulação de processos em estado estacionário como ferramenta para determinar a eficiência energética global de uma unidade de produção de hidrogênio. O modelo foi estruturado como um processo real incluindo detalhes para torna-lo mais próximo possível da unidade industrial, incluindo a validação com dados de campo.

Lababidi et al. (2000) desenvolveram um estudo de integração energética da seção de produção de gás síntese em uma planta existente de amônia utilizando a tecnologia *Pinch*. O objetivo era melhorar a integração energética para reduzir o consumo de energia com um mínimo de investimento. Foi alcançada uma redução de 17% do

consumo de gás combustível com um novo arranjo para recuperação de calor dos gases de combustão na seção de convecção do reformador primário.

Um estudo detalhado de uma planta de amônia mostrou duas opções de melhorias com significativas reduções do consumo energético. No estudo foi aplicada a técnica combinada de Análise *Pinch* e Exergética e a otimização de energia que pode ser atingida sem novos investimentos (PANJESHAHI;LANGEROUDI;TAHOUNI, 2008).

Nos trabalhos de EFMA (2000), Worrel et al. (1994) e Noelker e Ruether (2011), foram identificadas as perdas de energia na produção de amônia e são mostradas as alternativas para redução do consumo de energia.

Para exemplos de diversas aplicações de diversos setores industriais, tem-se publicado em Oliveira Jr (2013).

4 DESCRIÇÃO DO PROCESSO E MODELO DA SIMULAÇÃO

O processo de referência para este estudo é uma planta de amônia com base no processo de reforma a vapor do metano localizada na América do Sul e com uma capacidade nominal aproximada de 600 toneladas por dia de amônia.

A planta está organizada em duas seções principais:

- Preparação e purificação de gás de síntese, que consiste em purificação da matéria prima, reforma, conversão de CO, remoção de CO₂ e metanação
- Síntese de amônia

Um modelo da simulação, construído em Aspen Hysys®, foi utilizado como ferramenta para desenvolver os balanços de massa e energia do processo, bem como calcular as propriedades físicas, químicas e termodinâmicas para os cálculos de exergia também é descrito neste capítulo.

A simulação foi estruturada como a planta real, ajustado para a condição normal de operação com dados reais. O fluxograma base do processo construído no simulador comercial Aspen HYSYS® permite uma grande flexibilidade na alimentação das informações para especificação de (1) fluxos, composições e condições de operação das correntes de entrada; (2) condições de operação dos blocos usados no processo como temperatura, pressão, número de estágios e (3) entrada de calor e/ou trabalho no processo.

Quando a instalação de processamento é complexa, com grande número de operações unitárias, em vez de instalar todos os fluxos de processo e operações unitárias em um único diagrama extenso e pesado, é recomendado subdividir a unidade de processo em sub-diagramas (*subflowsheets*) compactos e dedicados. Assim sendo, o modelo da simulação foi dividido em seções menores e o fluxograma de processo global do processo de amônia foi categorizado em sub-diagramas conforme mostra a Figura 15.

4.1 Modelo termodinâmico e pacote de propriedades

O primeiro passo para o sucesso da simulação de um processo químico é a escolha correta do método termodinâmico que será usado para o cálculo das variáveis de estado e das propriedades físicas. Para a família de compostos que estão presentes no processo de amônia, as equações de estado de Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK) são adequadas.

As equações de estado de PR e SRK foram usadas para modelar a seção de preparação de gás de síntese e síntese de amônia, respectivamente, pois apresentam grande confiabilidade nas condições de temperatura e pressão encontradas neste tipo de processo (NASRIFAR, 2010). Os parâmetros dos modelos foram retirados do banco de propriedades físicas do Aspen Hysys®. As formas da equação de estado são mostradas nas Tabelas 8 e 9. Para maiores detalhes das equações de estado consultar Prausnitz et al. (1998), Reid et al. (1987) ou Walas (1985).

A entalpia e entropia dos componentes e das correntes são calculadas pelo simulador. As relações termodinâmicas para determinar a entalpia e entropia são apresentadas no Apêndice A.

Tabela 8 - Relação entre PVT das equações de estado de PR e SRK

Equação de Estado	PVT	Parâmetros
PR	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T_r)}{v(v+b) + b(v-b)}$	$b = 0,077796 \frac{RT_c}{P_c};$ $a_c = 0,457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$
SRK	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha(T_r)}{v(v+b)}$	$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c};$ $a_c = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$

Tabela 9 - Função α das equações de estado de PR e SRK

Equação de Estado	$\alpha(T_r)$
PR	$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad m = 0,37646 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$
SRK	$\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad m = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$

Uma vez selecionados os componentes e as propriedades termodinâmicas, pode-se iniciar a montagem da simulação, conforme descrito a seguir.

4.2 Corrente de alimentação

A alimentação, matéria prima, é constituída por uma corrente que apresenta a composição conforme mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 – Composição da corrente de alimentação

Componente	Concentração (% molar)
Metano	53,3
C2s	21,9
C3s	2,4
Butanos	0,5
Butenos	0,2
C5s+	0,2
Hidrogênio	14,6
CO	1,0
CO ₂	0,3
Nitrogênio	5,3
Argônio	0,3

Além do gás, o processo apresenta como matérias-primas vapor d'água e ar de processo, que alimentam o processo em etapas subsequentes. A composição molar da corrente de ar foi considerada como 75,90% de nitrogênio, 20,36% de oxigênio, 2,80% vapor d'água, 0,91% argônio e 0,03% gás carbônico.

4.3 Seção de preparação e purificação do gás de síntese

4.3.1 Purificação da matéria prima

O gás que alimenta o processo é dividido em duas correntes, uma alimenta a seção de purificação da matéria prima e a outra é enviada para gás combustível.

A seção de purificação da matéria prima está no sub-diagrama Purificação da Figura 15 e está detalhado na Figura 16. A matéria prima é comprimida (C-101)⁵, aquecida e alimenta os reatores de hidrogenação e remoção de compostos de enxofre (R-101 e R-102). Uma quantidade de hidrogênio é reciclada da síntese de amônia para conversão dos compostos orgânicos de enxofre. Para o processo de hidrogenação foi usado um reator de Conversão, que necessita das reações estequiométricas e a extensão da reação em sua configuração, que normalmente é especificado como a conversão do reagente limitante da reação. Este tipo de modelo não requer informação sobre a cinética da reação e pode simular múltiplas reações. Foi

⁵ A lista dos principais e equipamentos e a sua descrição está organizada nas Tabelas 23 e 24.

configurada a conversão total dos compostos a serem hidrogenados. Como a reação de hidrogenação é muito exotérmica, uma corrente de reciclo é ajustada para manter a temperatura dos gases abaixo de 400°C na saída dos reatores de purificação da matéria prima.

4.3.2 Reforma

O gás efluente do R-102 segue para a seção de reforma onde é misturado com vapor superaquecido e alimenta o reator de pré-reforma, R-103, a uma temperatura de 430°C. Os hidrocarbonetos com 2 ou mais átomos de carbonos são convertidos diretamente em metano e óxidos de carbono, sem produtos intermediários. A pré-reforma consiste em um reator adiabático e o modelo para esta operação é um reator de Gibbs.

Figura 16 – Modelo de simulação da purificação da matéria prima

O modelo de reator de Gibbs não necessita da especificação das reações que acontecem, mas apenas os componentes que participam da reação, pois simula as reações e equilíbrio de fases das espécies especificadas na lista de componentes pela minimização da energia livre de Gibbs. Este modelo é útil para sistemas em equilíbrio, em particular, processos de alta temperatura e que envolvem moléculas simples como a reforma a vapor ou combustão.

O gás proveniente do R-103 é misturado novamente com vapor e enviado para a reforma primária (H-101) para converter o metano em H_2 e CO , em reação endotérmica com vapor. A reação de reforma é seguida pela reação de *shift* até as condições de equilíbrio com produção adicional de H_2 , eq. (2.4) e (2.5)

O modelo do reformador primário é um reator de Equilíbrio, que determina os produtos da reação na condição de equilíbrio somente para as reações estequiométricas especificadas, então é útil para situações em que uma ou mais reações de equilíbrio ocorrem, como o caso da reforma a vapor. As reações (2.4) e (2.5) foram consideradas no modelo e as constantes de equilíbrio utilizadas são as disponíveis na própria base de dados do Aspen Hysys®. Precisa-se especificar a temperatura e pressão de saída que o modelo calcula a carga térmica (corrente de energia) para atingir a condição de equilíbrio. O calor necessário para a reação de reforma foi fornecido através de uma corrente de energia conectada por uma operação *Set* a seção de radiação, onde foi modelada a combustão e está descrita no sistema de gás combustível.

O efluente do reformador primário que está a uma temperatura entre $760^{\circ}C$ e $770^{\circ}C$ mistura com ar comprimido (C-102), pré-aquecido a $520^{\circ}C$ na seção de convecção do H-101 e alimenta o reformador secundário (R-104). Na câmara de combustão ocorre a reação com ar, consumindo O_2 e suprimindo N_2 para a síntese amônia. No leito catalítico, após a câmara de combustão, a reação de reforma é completada e o metano residual no gás é menor que 0,5% molar (base seca). A temperatura na câmara de combustão do reformador secundário pode alcançar até $1200^{\circ}C$ e na saída do equipamento é de $950^{\circ}C$.

Como as reações que ocorrem nesta etapa são de alta temperatura e envolvem moléculas simples, o reformador secundário foi modelado como reator de Gibbs. O fluxograma da reforma é demonstrado na Figura 17 e a Tabela 11 mostra os dados especificados para esta seção. O pré-aquecimento das correntes é mostrado na seção de gás combustível.

Figura 17 – Modelo de simulação da reforma a vapor

Tabela 11 – Dados de entrada e premissas para os reatores da seção de reforma

Corrente/Equipamento	Variável	Valor
Vapor para pré-reformador	Temperatura	500°C
Pré reformador	Razão Vapor/Carbono	2,3
Reformador primário	Razão Vapor/Carbono	3,9
	Temperatura entrada	415°C
	Temperatura saída	765°C
Ar de Processo	Temperatura	520°C

4.3.3 Conversão de CO para CO₂, Remoção de CO₂ e Metanação

O sub-diagrama de Conversão de CO e Remoção de CO₂ é composto pela Conversão de CO para CO₂ em alta temperatura e em baixa temperatura, Remoção de CO₂ e pela reação de Metanação (Figura 18).

O efluente da reforma secundária a 950°C é direcionado para recuperação de calor (E-103) para gerar vapor. A corrente de gás de síntese é resfriada até 350°C e alimenta o reator de *shift* de alta temperatura (R-105) onde ocorre a conversão do CO em CO₂, eq. (2.6). A maioria do CO é convertido nesta etapa e o teor residual é menor que 3,0% molar (base seca). O gás de síntese após o R-105 é resfriado até 200°C nos trocadores de calor E-103 e E-104, respectivamente, e alimenta o reator de *shift* de baixa temperatura R-106, que reduz o teor de CO para valores menores que 0,3% do volume em base seca

Os reatores de *shift* são reatores adiabáticos e foram modelados como reatores de Equilíbrio.

O gás efluente do reator R-106 a 220°C e aproximadamente 18% de CO₂ sofre resfriamento até aproximadamente 115°C, o excesso de vapor é condensado, e o gás alimenta a seção de remoção de CO₂. O gás carbônico é removido por absorção química em solução de carbonato de potássio, eq. (2.9). A solução de carbonato quando saturada em bicarbonato, é regenerada por uma reação de dissociação onde o CO₂ é liberado e enviado para atmosfera.

Segundo Maxwell (2004), o consumo total de energia típico da operação para remoção de CO₂ com solução de carbonato de potássio quente é de 1200 kcal/Nm³ de CO₂, com CO₂ residual no gás de processo de até 1000 ppm volumétrico. Estes valores foram adotados e a modelagem da remoção de CO₂ foi através de *Component Splitter*, que consiste em uma sub-rotina que permite que alguns componentes da alimentação sejam transferidos para outra corrente somente com a especificação da recuperação. Desta maneira é possível obter um modelo confiável para o processo de separação sem a necessidade de recorrer a modelos rigorosos, com eletrólitos e pacotes de propriedades termodinâmicas específicos.

Apesar da maioria dos compostos oxigenados serem removidos na absorção de CO₂, uma pequena quantidade de CO e CO₂ ainda está presente no gás. O gás de síntese a 80°C e aproximadamente na composição molar em base seca com N₂ (24,3%), H₂ (74,6%), CH₄ (0,28%), Ar (0,3%), CO₂ e CO (menor que 0,15 %) é aquecido sucessivamente nos trocadores de calor E-107 e E-104 até temperatura entre 290°C e 300°C antes de alimentar o metanador (R-107). O metanador é um reator adiabático modelado como reator de Conversão, com a extensão de reação configurada para 99,9% da conversão do CO e CO₂, eq. (2.10) e (2.11).

O gás de síntese purificado na saída do metanador, com menos de 5ppm em óxidos de carbono é então resfriado (E-107, E-108 e E-109) até 35-40°C e enviado para a sucção do compressor de gás de síntese (C-103) para alimentar a síntese de amônia. O fluxograma de processo é mostrado na Figura 18 e a Tabela 12 mostra as especificações desta etapa.

Figura 18 – Modelo de simulação da Conversão de CO, Remoção de CO₂ e Metanação

Tabela 12 – Dados de entrada e premissas para os reatores da seção de purificação do gás de síntese e remoção de CO₂

Corrente/Equipamento	Variável	Valor
Alimentação shift de alta temperatura	Temperatura	355°C
Alimentação shift de baixa temperatura	Temperatura	190°C
Alimentação seção de Remoção de CO ₂	Temperatura	118°C
Remoção de CO ₂	Pressão	24 barg
Remoção de CO ₂	Split CO ₂	0,0035
Alimentação metanador	Temperatura	295°C
<i>Quench</i> alimentação shift baixa temperatura	Vazão	1800 kg/h
<i>Quench</i> resfriamento gás para remoção de CO ₂	Vazão	5190 kg/h
Lavagem gás de síntese da remoção de CO ₂	Vazão	1613 kg/h
Reações de metanação	conversão	99,9%

4.4 Síntese de amônia

A síntese de amônia consiste na compressão do gás de síntese, *loop* de síntese (composto pelos reatores de síntese de amônia, trocadores de calor e caldeira de recuperação de energia), e refrigeração. Embora a compressão e a refrigeração sejam importantes, o conversor de amônia é o elemento crucial do processo.

O gás de síntese é encaminhado para sucção do compressor do gás de síntese (C-103) e comprimido até 140 kgf/cm². O gás comprimido é resfriado no E-114 e misturado com a corrente de recirculação do *loop* de síntese de amônia proveniente dos reatores de síntese e alimenta o primeiro vaso de separação de amônia (V-110). A corrente de gás do vaso V-110 é resfriada por uma bateria de trocadores de calor (E-115, E-116 e E-117) para condensação da amônia e posterior separação no vaso V-111. A separação da amônia acontece em dois níveis de temperatura, sendo o primeiro nível em 0°C no V-110 e o segundo nível de -20°C no V-111.

Os gases provenientes do V-111 são comprimidos na seção de recirculação do compressor C-103 e aquecidos até 370°C por uma bateria de trocadores de calor. O aquecimento do gás é feito com recuperação de energia e resfriamento do gás efluente do reator de síntese.

O gás de síntese, ou simplesmente, gás de reciclo é composto por hidrogênio e nitrogênio na razão molar 3:1, 16% de inertes e menos que 3% de amônia. Os gases inertes são compostos principalmente de metano e argônio.

As concentrações de equilíbrio dos componentes na reação de síntese de amônia dependem da pressão e da temperatura e, em menor extensão, da concentração de inertes. A formação de amônia é favorecida por altas pressões e baixas temperaturas. A temperatura de operação da síntese de amônia é determinada pelas características do catalisador. O catalisador não é capaz de atingir mais de 80% do equilíbrio (STRELZOFF, 1981). Por esta razão, os reatores de síntese foram modelados como reatores de Equilíbrio, com controle de temperatura de entrada pelo resfriamento dos gases através de trocadores de calor instalados fora dos vasos dos reatores. Os dados das constantes de equilíbrio da reação foram da própria base de dados do simulador. As especificações dos reatores de síntese de amônia são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13 – Especificações da síntese de amônia

Corrente/Equipamento	Variável	Valor
Condensação de amônia	Temperatura	-20°C
Reatores de síntese	Pressão	147 barg
Alimentação reatores de síntese	Temperatura	370/390/390°C
Loop de síntese	Delta P	20 bar
Inertes	Vazão purga	180 kgmol/h
Amônia produto	Pressão e temperatura	18 barg e 25°C

Como gás fica circulando e a amônia produzida e condensada é retirada do *loop* de síntese, a quantidade de inertes no sistema aumenta e uma pequena vazão do gás é purgada após o trocador de calor E-119 para controle da concentração desses gases inertes. A corrente de gás de purga contém amônia que é recuperada por resfriamento até -26°C nos trocadores de calor E-120 e E-121. A amônia condensada é separada no V-112 e os gases são posteriormente lavados com água, produzindo aquamônia, e enviados para a seção de gás combustível como purga de alta pressão.

A amônia líquida separada é coletada nos vasos V-110, V-111 e V-112 e distribuída para consumo. O fluxograma de processo desta etapa é representado pela Figura 19.

Figura 19 – Modelo de simulação da síntese de amônia

4.5 Compressores

Os compressores foram simulados pela aplicação típica do módulo de compressão disponível no Aspen Hysys®. Cada compressor foi configurado de acordo com o número de estágios, sendo cada estágio composto por compressor, tambor de separação e resfriador. A Figura 20 mostra o fluxograma da simulação do compressor de ar.

Figura 20 – Modelo da simulação do compressor de ar

Para simular o compressor, consideram-se as curvas de desempenho dos equipamentos fornecidas pelo fabricante, assim as informações inseridas no modelo de simulação do equipamento são vazão, pressão de sucção e velocidade (rotação). Através das curvas de desempenho do compressor o simulador determina a eficiência e o *head termodinâmico* e calcula a pressão e temperatura de descarga.

4.6 Trocadores de Calor

Todos os trocadores de calor foram simulados através dos blocos de aquecimento (*heater*), ou resfriamento (*cooler*) ou trocador de calor (*heat exchanger*) e com a especificação da temperatura de saída nas condições de processo reais da planta. O bloco *heater* ou *cooler* foi utilizado quando era necessário mudar a temperatura de uma corrente com utilidade quente (vapor) ou fria (água de resfriamento) e o bloco *heat exchanger* foi utilizado para trocar calor entre duas correntes de processo.

A perda de carga de todos os trocadores de calor foi distribuída entre os equipamentos de tal maneira que a pressão nos controladores de pressão, na sucção do compressor de gás síntese, da condensação de amônia e o P do *loop* de síntese de amônia pudessem ser obtidas.

A Tabela 14 mostra as especificações dos trocadores de calor adotadas no trabalho.

Tabela 14 – Especificação dos trocadores de calor da seção de preparação e purificação de gás de síntese

Trocador de calor	Tipo	Especificação	Valor
E-101	Heat exchanger	Temperatura de saída gás frio	280°C
E-102	Cooler	Temperatura de saída	136°C
E-103	Cooler	Temperatura de entrada gás frio	355°C
E-104	Heat exchanger	Temperatura de entrada gás frio	261°C
E-105	Cooler	Temperatura de saída	210°C
E-106	Cooler	Temperatura de saída	118°C
E-107	Heat exchanger	Temperatura saída gás frio	261°C
E-108	Cooler	Temperatura de saída	66°C
E-109	Cooler	Temperatura de saída	38°C
E-110	Cooler	Temperatura de saída	36°C
E-111	Cooler	Temperatura de saída	38°C
E-112	Cooler	Temperatura de saída	34°C
E-113	Cooler	Temperatura de saída	36°C
E-114	Cooler	Temperatura de saída	36°C
E-115	Cooler	Temperatura de saída	1,5°C
E-116	Heat exchanger	Temperatura de entrada gás quente	-7°C
E-117	Cooler	Temperatura de saída	-20°C
E-118	Heat exchanger	Temperatura de entrada gás frio	37°C
E-119	Cooler	Temperatura de saída	40°C
E-120	Cooler	Temperatura de saída	4,5°C
E-121	Cooler	Temperatura de saída	-26°C
E-122	Cooler	Temperatura de saída	-33°C
E-123	Heater	Temperatura de saída	0°C
E-124	Cooler	Temperatura de saída	-26°C
E-125	Heater	Temperatura de saída	26°C

4.7 Gás combustível

Neste sub-diagrama foi simulada a mistura de gás natural com a purga de alta pressão e a purga de baixa de pressão provenientes da síntese de amônia. Também neste sub-fluxograma se encontra o modelo de simulação das seções de radiação e convecção do reformador primário (Figura 21).

As reações de combustão foram simuladas com reatores de Gibbs. Foi adotado excesso de ar de 10% para as reações de combustão. O modelo de reator de Gibbs apresenta boa simplificação para modelagem das reações de combustão sem comprometer os resultados, pois o método de minimização de energia engloba todas as reações de combustão que ocorrem. A modelagem das reações de combustão como reatores de conversão ou equilíbrio apresentam resultados similares, porém muito mais trabalhosas, pois precisa-se configurar cada uma das reações de combustão que ocorrem.

O modelo da seção de radiação e convecção do reformador primário consiste em uma série de trocadores de calor. Cada trocador de calor foi configurado com uma entrada de corrente de energia proveniente da respectiva corrente de processo. A Tabela 15 mostra cada uma das recuperações de energia e suas cargas térmicas.

Tabela 15 – Recuperação de energia na radiação e convecção do reformador primário

Corrente/Equipamento	Unidade	Valor
Entrada energia da combustão de gás combustível	kcal/h	$8,0 \times 10^7$
Reação de reforma a vapor	kcal/h	$-3,6 \times 10^7$
Vapor de processo	kcal/h	$-3,4 \times 10^6$
Ar de processo	kcal/h	$-2,0 \times 10^6$
Superaquecimento de vapor de turbina	kcal/h	$-1,7 \times 10^7$
Pré-aquecimento de água de caldeira	kcal/h	$-7,0 \times 10^6$

Figura 21 – Modelo de simulação da seção de gás combustível, radiação e convecção do reformador primário

4.8 Operações Lógicas

As operações lógicas são ferramentas de cálculo utilizadas para garantir que o modelo de simulação possa convergir. Abaixo segue uma breve discussão e configuração das operações lógicas utilizadas no modelo.

4.8.1 Operações de Reciclo (Recycle)

A operação de Reciclo (Recycle) consiste em um bloco que interliga uma corrente calculada (alimentação do bloco) e assume os mesmos valores para as variáveis de processo da corrente de alimentação na corrente de saída do bloco. O fluxograma da simulação é então recalculado e os valores de entrada e saída do bloco de reciclo são comparados. Os valores calculados são automaticamente assumidos como valores especificados na corrente de saída. O processo iterativo continua até que os valores calculados e especificados tenham uma diferença muito pequena, conforme limite de tolerância definido para cada variável. A Tabela 16 mostra as operações de reciclo especificadas para o modelo de simulação.

Tabela 16 – Lista de operações de Reciclo do modelo da simulação

Sub-Diagrama	Operação	Descrição
Purificação	RCY-1	Reciclo de gás para controle de temperatura da Hidrogenação
Conv CO e Remoção CO ₂	RCY-2	Quench para resfriamento da corrente de alimentação do conversor de CO para CO ₂ de baixa temperatura
	RCY-3	Quench para controle de temperatura da corrente de gás para alimentar o sistema de remoção de CO ₂
	RCY-4	Vapor de processo para conversor de CO para CO ₂ de alta temperatura
	RCY-5	Vapor de Processo para seção de Reforma
Global Síntese	RCY-6	Loop de Síntese (recirculação de gás de síntese)
	RCY-7	amônia vapor para sucção do segundo estágio do compressor de refrigeração
	RCY-8	amônia líquida do tambor de purga de baixa pressão
	RCY-9	Recirculação de amônia líquida para controle de nível do tambor de sucção do segundo estágio do compressor de amônia refrigerante
	RCY-10	Recirculação de amônia líquida para controle de nível do tambor de sucção do primeiro estágio do compressor de amônia refrigerante
	RCY-11	amônia vapor para sucção do primeiro estágio do compressor de refrigeração
Vapor	RCY-12	Reciclo de condensado de vapor
	RCY-13	Reciclo de vapor de baixa pressão para Desaerador

4.8.2 Operações de Ajuste (*Adjust*)

A operação *Adjust* varia o valor de uma variável de uma corrente para atingir o valor requerido ou especificado em outra corrente ou operação. Esta operação é utilizada para resolver problemas de convergência através da técnica de tentativa e erro para realizar interações automaticamente. As operações de *Adjust* utilizadas no modelo da simulação estão listadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Lista das operações de ajuste do modelo da simulação

Sub-diagrama	Operação	Variável Ajustada	Variável Controlada	Target
Reforma	ADJ-1	<i>Mass flow</i>	Razão molar Vapor/Carbono	3,98
	ADJ-2	<i>Mass flow</i>	Razão Vapor/Carbono	2,78
	ADJ-3	<i>Mass flow</i>	Temperatura	444,0°C
	ADJ-4	<i>Mass flow</i>	Razão molar Vapor/Carbono	295,0°C
Global	ADJ-5	<i>Mass flow</i>	Razão Hidrogênio/Nitrogênio sucção Compressor de Gás de Síntese	
Conv CO e Remoção CO2 Vapor	ADJ-6	<i>Mass flow</i>	Temperatura de alimentação Metanador	300°C
	ADJ-7	<i>Mass flow</i>	Controle de temperatura do vapor	376,0°C
	ADJ-8	<i>Mass flow</i>	Potência compressor de gás de síntese	11.000kW
	ADJ-9	<i>Mass flow</i>	Balanço de água	0 (zero)
Gas Combustível	ADJ-10	<i>Heat Duty</i>	<i>Heat Loss</i>	2,0%
	ADJ-11	<i>Heat Duty</i>	<i>Heat Loss</i>	1,5%
	ADJ-12	<i>Molar flow</i>	Excesso de O2	10%
	ADJ-13	<i>Molar flow</i>	Excesso de O2	10%

4.8.3 Operação SET

Este bloco serve ajustar o valor de uma determinada variável de processo em relação a outra variável de processo. A operação lógica SET foi empregada para conectar as correntes de energia ou trabalho entre os sub-diagramas.

4.9 Validação do modelo e resultados da simulação

Validação é a tarefa de demonstrar como o modelo reproduz o comportamento do sistema e os objetivos da análise, comparação com um sistema real é a maneira mais confiável para validar um modelo de simulação. Suposições, valores de entrada, valores de saídas, configurações e comportamento do sistema devem ser comparados com aqueles observados no processo real.

Na Tabela 18, os resultados da simulação são comparados com os dados de processo da planta. Para este estudo, foram utilizados dados reais obtidos através de boletins, planilhas e historiadores de dados.

Em geral, as leituras de temperatura foram assumidas como mais precisas que as leituras de vazão e nenhuma discrepância foi notada. O desvio entre as variáveis de processo e os resultados da simulação são calculados pela seguinte expressão:

$$Desvio (\%) = \left| \frac{(Valor_{real} - Valor_{simulação})}{Valor_{real}} \right| \times 100$$

Os maiores desvios estão relacionados as medições de vazão e análises químicas, onde os maiores erros foram de 7,52% e 10,43%, respectivamente.

Mesmo assim, o modelo de simulação apresenta bons resultados e pode ser utilizado para os objetivos deste trabalho.

Tabela 18 – Comparação dos dados reais e os resultados da simulação

Variável	Unidade	Dados Reais	Resultados	Desvio (%)
Vazão de matéria prima	kgmol/s	0,2002	0,2063	3,05
Vazão de gás combustível	kgmol/s	0,1144	0,1068	6,64
Vazão de vapor para reforma	kgmol/s	0,8407	0,8258	1,8
Temperatura entrada pre-reformador	°C	437,8	439,9	0,48
Temperatura saída pré-reformador	°C	443,5	439,0	1,01
Concentração CH ₄ saída pré-reformador	% mol	70,6	70,61	0,01
Temperatura entrada reformador primário	°C	413,9	414,4	0,12
Concentração de metano saída reformador primário	% mol	11,23	10,57	5,88
Vazão de ar de processo	kgmol/s	0,3058	0,2828	7,52
Temperatura saída reformador secundário	°C	950	927,2	2,40
Concentração de metano saída reformador secundário	% mol	0,44	0,48	9,09
Temperatura saída conversor CO de alta temperatura	°C	414,9	420,8	1,42
Concentração de CO saída do conversor de CO de alta temperatura	% mol	2,31	2,25	2,60
Temperatura saída conversor CO de baixa temperatura	°C	209,1	217,7	4,11
Concentração de CO saída do conversor de CO de baixa temperatura	% mol	0,21	0,19	9,52
Concentração de CO ₂ entrada sistema de remoção de CO ₂	% mol	20,9	18,72	10,43
Temperatura de saída metanador	°C	308,1	308,2	0,03
Concentração de inertes saída do metanador	% mol	1,22	1,10	9,84
Vazão de recirculação de gás no loop de síntese de amônia	kgmol/s	4,0302	3,9466	2,07
Concentração de inertes na síntese de amônia	% mol	17,76	18,07	1,75
Temperatura de saída 1º leito de síntese de amônia	°C	464,1	465,4	0,28
Temperatura de saída 2º leito de síntese de amônia	°C	453,8	453,3	0,11
Temperatura de saída 3º leito de síntese de amônia	°C	412,8	415,9	0,75
Concentração de amônia entrada reatores de síntese	% mol	2,41	2,24	7,05
Concentração de amônia saída reatores de síntese	% mol	14,20	15,05	5,99
Vazão de amônia	kgmol/s	0,4445	0,4394	1,15

5 MÉTODO DA ANÁLISE EXERGÉTICA

5.1 Introdução

A análise termodinâmica convencional baseia-se principalmente na primeira lei da termodinâmica, que estabelece o princípio da conservação da energia. Uma análise energética é essencialmente uma contabilidade das energias entrando e saindo de um sistema, porém não fornece uma medida de como o desempenho do sistema se aproxima da idealidade. Além disso, as perdas termodinâmicas que ocorrem no sistema muitas vezes não são identificadas e avaliadas com precisão.

Análise exergética é uma técnica de análise termodinâmica baseada na Segunda Lei da Termodinâmica. A análise de exergia é um método para avaliar e comparar processos e fornece uma medida verdadeira de como o desempenho de um sistema real se aproxima de um sistema ideal. Além disso, identifica claramente as causas e onde ocorrem as perdas termodinâmicas, o que permite que muitas das deficiências da análise energética sejam devidamente tratadas (DINCER; ROSEN, 2007).

A Exergia é definida como o trabalho máximo que pode ser obtido quando um sistema é conduzido, através de um processo reversível, até o equilíbrio com o Ambiente, envolvendo interações térmicas e químicas somente com o Ambiente. Sendo assim, Exergia é uma propriedade de dois estados, o estado do sistema e o estado do Ambiente.

Atualmente a importância da análise exergética é amplamente reconhecida, uma vez que a aplicação dos conceitos de exergia e balanço exergético na análise de processos industriais permite caracterizar como a exergia é utilizada e destruída nas diversas etapas do processo, localizando e quantificando as irreversibilidades, o que permite identificar potenciais de melhoria energética (CRUZ, 2010).

5.2 Balanço de exergia

O método de cálculo utilizado está baseado nos trabalhos de Kotas (1985) e Hinderink et al. (1996). O balanço geral de um sistema pode ser escrito como:

$$Entra + Geração - Saída - Consumo = Acúmulo \quad (5.1)$$

Onde a entrada e saída referem-se, respectivamente, para as quantidades de entrada e saída através dos limites do sistema. Geração e consumo se referem, respectivamente, às quantidades produzida e consumida dentro do sistema. Acúmulo refere-se ao acúmulo (positivo ou negativo) dentro do sistema.

Uma versão da eq. (5.1) pode ser escrita para os balanços de massa, energia, entropia e exergia. Os balanços de massa e energia obedecem às leis de conservação e não pode haver geração ou consumo, logo:

$$Entra - Saída = Acúmulo \quad (5.2)$$

Em relação ao balanço de exergia, em um sistema aberto, a exergia pode ser transferida na forma fluxo de calor, trabalho e fluxo de massa. A transferência de exergia associada a transferência de calor acontece devido a diferença de temperatura entre T e T_0 , a qual estabelece um fluxo de calor que é equivalente ao trabalho obtido por uma máquina térmica operando entre T e T_0 . Esta interação térmica é calculada por

$$\dot{B}_Q = \dot{Q} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (5.3)$$

Onde $(1-T_0/T)$ é a eficiência do Ciclo de Carnot, T_0 é a temperatura de referência, T é a temperatura na qual a transferência de calor ocorre e Q é o calor trocado.

A exergia associada ao fluxo de trabalho em um sistema aberto no qual as fronteiras não se deformam é igual ao trabalho de eixo:

$$\dot{B}_W = \dot{W} \quad (5.4)$$

A exergia associada ao fluxo de massa é determinada pelo fluxo de exergia associado ao fluxo de massa que entra e sai do sistema. Essa exergia é calculada pela multiplicação do fluxo de massa pela exergia específica da corrente material:

$$\dot{B}_m = \dot{m}_i (\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i) \quad (5.5)$$

Assim, para sistemas em regime permanente o balanço de exergia é calculado pela combinação das eq. (5.1), (5.3), (5.4) e (5.5):

$$\sum_i \dot{m}_e (\bar{h}_e - T_0 \bar{s}_e) - \sum_i \dot{m}_s (\bar{h}_s - T_0 \bar{s}_s) = \dot{W} + \sum_i \dot{Q} \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) + T_0 \dot{S}_g \quad (5.6)$$

Onde $\dot{S}_g$ é a geração de entropia devido às irreversibilidades do processo (SANTOS, 2007).

5.3 Componentes da exergia

Como na corrente de energia, a exergia associada a uma corrente material pode ser considerada como um somatório de diversos componentes. Os componentes da exergia da corrente material são: exergia física, exergia química, exergia cinética e exergia potencial:

$$\dot{B}_m = \dot{B}_{Fis} + \dot{B}_{Quim} + \dot{B}_{Cin} + \dot{B}_{Pot} \quad (5.7)$$

Cada um destes termos é determinado separadamente e sistematicamente para calcular apropriadamente a exergia total da corrente material. Porém, a exergia cinética e exergia potencial serão desconsiderados, pois tem valores desprezíveis quando comparados à exergia física e a exergia química.

A seguir é apresentado como a exergia física e exergia química de uma corrente material são calculadas.

5.3.1 Exergia Física

A exergia física é o resultado do desvio dos valores de temperatura e pressão de uma substância em relação aos valores do ambiente de referência (T_0 , P_0) e é a parte da exergia que representa o trabalho reversível para que a corrente esteja em equilíbrio termomecânico com o ambiente de referência (KOTAS, 1995).

Esta mudança do estado atual para as condições do ambiente ocorre em duas etapas. Na primeira, a corrente material é trazida adiabaticamente para a temperatura de referência T_0 . Segundo, a corrente material é trazida isotermicamente para o equilíbrio termomecânico com o ambiente em T_0 e P_0 . A única interação com o processo é transferência de calor reversível com o ambiente, que é:

$$\bar{q}_{0,rev} = T_0(\bar{s}_0 - \bar{s}_1) \quad (5.8)$$

O balanço de energia em estado estacionário é:

$$\bar{q}_{0,rev} - \bar{w}_{rev} = (\bar{h}_0 - \bar{h}_1) \quad (5.9)$$

Como a exergia de uma corrente é igual ao trabalho reversível, então a combinação das eq. (5.8) e (5.9) resulta em:

$$\bar{b}_{Fis} = \Delta \bar{h} - T_0 \Delta \bar{s} \quad (5.10)$$

Como pode ser observado na eq. (5.10), para calcular a exergia física de uma corrente material multicomponente é necessário determinar a entalpia e entropia molar da mistura nas condições de temperatura, pressão e composição da corrente e nas condições de referência. Estas propriedades termodinâmicas podem ser obtidas do Aspen Hysys® para as diferentes condições de operação.

Entretanto, o simulador de processos Aspen Hysys® possui uma subrotina para o cálculo da exergia⁶ da corrente material na qual, através da eq. (5.10), o valor da exergia física da corrente pode ser determinada.

5.3.2 Exergia Química

A exergia química de uma corrente material refere-se à parcela da exergia total que resulta da diferença de potencial químico (avaliado nas condições de referência) entre o componente da corrente de processo puro e os componentes do ambiente de referência na sua concentração no ambiente (HINDERINK et al., 1996).

Segundo Hinderink *et al.* (1996) e Kotas (1995), a exergia química é calculada em duas etapas. A primeira etapa consiste em determinar o valor da exergia química padrão dos componentes puros no meio ambiente de referência, denotados como REF-i. Se assumir o comportamento de gás ideal, a seguinte expressão é válida:

$$\bar{b}_{Quim,REF-i}^0 = RT_0 \ln \left[\frac{P_0}{P_{REF-i}} \right] \quad (5.11)$$

onde, $\bar{b}_{Quim,REF-i}^0$ é a exergia química padrão do componente de referência i e P_{REF-i} é a sua pressão parcial determinada na pressão atmosférica média de 99,31 kPa (HINDERINK et al., 1996). Por sua vez, P_0 é definida como a pressão global de referência, usualmente adotada como 101,325 kPa.

---

⁶ AspenTech Support Center Solution 109771 “Can HYSYS calculate exergy?” – user variable exergy.huv

O segundo passo consiste em determinar a exergia química das substâncias que não existem no ambiente de referência, denotadas como n-REF-i. A melhor maneira para tal é considerar que as substâncias são formadas a partir de seus elementos. Assim, por este método, além da eq. (5.11), somente os dados de energia de formação de Gibbs são necessários:

$$\bar{b}_{Quim,i}^0 = \Delta_f \bar{G}_i^0 - \sum_j (v_j^i \bar{b}_{Quim,j}^0) \quad (5.12)$$

onde $\bar{b}_{Quim,i}^0$ é a exergia química padrão de qualquer substância i, $\bar{b}_{Quim,j}^0$ é a exergia química padrão do elemento j na substância i e v_j^i é o coeficiente estequiométrico do elemento j na substância i.

Quando se trata de uma mistura, a fase na qual um componente está presente na condição de referência também deve ser considerada, uma vez que a exergia química padrão depende da fase da substância. A exergia química padrão do componente i na fase α pode ser calculada a partir do valor de sua fase β de acordo com a eq. (5.13):

$$\bar{b}_{Quim,i}^{0\alpha} = \bar{b}_{Quim,i}^{0\beta} + \Delta_{\beta \rightarrow \alpha} \bar{g}_i^0 \quad (5.13)$$

Onde,

$$\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} \bar{g}_i^0 = \Delta_f \bar{g}_i^{0\alpha} - \Delta_f \bar{g}_i^{0\beta} \quad (5.14)$$

Finalmente, a exergia química de uma corrente multicomponente pode ser calculada por:

$$\dot{B}_{Quim} = L_0 \sum_i^n x_{0,i} \bar{b}_{Quim,i}^{0,l} + V_0 \sum_i^n y_{0,i} \bar{b}_{Quim,i}^{0,v} \quad (5.15)$$

Como pode ser percebido na eq. (5.15), para calcular a exergia química de uma corrente material é necessário obter as fases (líquido e/ou vapor) e a composição nas condições de referência T_0 e P_0 .

O cálculo da exergia apresentado não inclui o efeito de mistura dos componentes nas propriedades da corrente, sendo usados somente os dados dos componentes individuais (HINDERINK et al., 1996).

No entanto, em muitas aplicações o meio de trabalho consiste em uma mistura de produtos. Segundo Kotas (1995), o trabalho disponível equivalente a exergia de mistura de uma corrente gasosa com diversos componentes pode ser determinada por:

$$\bar{b}_{mis} = RT_0 \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (5.16)$$

Como o resultado da eq. (5.16) é sempre negativo, a exergia de uma mistura é sempre menor que a soma da exergia de seus componentes na temperatura e pressão da mistura.

5.3.3 Exergia Total

A exergia total de uma corrente material na condição atual pode ser obtida pela soma da exergia química, física e de mistura. Desta maneira, as eq. (5.6) e (5.7) combinadas, resultam em:

$$(\bar{b}_m)_{entra} - (\bar{b}_m)_{sai} = \bar{b}_Q + \bar{b}_W + \bar{I} \quad (5.17)$$

Onde $\bar{I}$ representa a exergia molar destruída (que é igual a $T_0 \bar{s}_g$) e $\bar{b}_m$, a exergia da corrente material determinada pela soma das eq. (5.10), (5.15) e (5.16):

$$\bar{b}_m = \bar{b}_{Quim} + \bar{b}_{Fis} + \bar{b}_{Mis} \quad (5.18)$$

Exemplos numéricos de procedimento de cálculo de exergia são demonstrados em Ahern (1980), Hinderink et al. (1996) e em Kotas (1995). No Apêndice B está demonstrado um exemplo de cálculo de exergia de uma corrente material conforme descrito neste capítulo.

O fluxo de exergia da corrente material é calculado pela multiplicação da exergia específica da corrente pela vazão molar, eq. (5.19):

$$\dot{B}_i = \dot{n}_i \times \bar{b}_i \quad (5.19)$$

5.4 Eficiência Exergética

A aplicação da segunda lei da termodinâmica para cálculo de eficiência é significativa, pois fornece uma medida de quanto o sistema se aproxima de um processo reversível, ou seja, quando a idealidade é alcançada.

Ghannadzadeh (2012) apresentou uma avaliação das diversas formas para calcular eficiência exergética, indicando os pontos positivos e negativos de cada método.

Neste trabalho será adotada a eficiência exergética definida pela eq. (5.20a). Se as entradas e saídas de um sistema são corretamente identificadas e contabilizam todas as transferências de exergia, a eficiência exergética pode ser definida como sendo a relação entre a exergia útil pela exergia que entra no sistema:

$$\eta_{Exergy} = \frac{\sum \dot{B}_{\text{útil}}}{\sum \dot{B}_{\text{Consumida}}} \quad (5.20a)$$

Para o cálculo da eficiência exergética, a exergia útil é definida como a exergia do produto ou o resultado desejado produzido. Por sua vez, a exergia consumida é o exergia líquida do que foi gasto para produzir o resultado desejado. Esta equação é aplicada a processos onde ocorre transferência de calor, compressores, reformador primário e reatores.

Para os equipamentos onde ocorrem processos dissipativos e somente há destruição de exergia como separadores e misturadores, a eficiência exergética é definida como a razão entre o somatório da exergia das correntes de saída e o somatório das correntes de entrada do equipamento, eq. (5.20b):

$$\eta_{Exergy} = \frac{\sum \dot{B}_{\text{sai}}}{\sum \dot{B}_{\text{entra}}} \quad (5.20b)$$

A relação entre as exergias da eq. (5.20a) e da eq. (5.20b) é sempre menor que 1 (um), e quanto menor, maiores são as irreversibilidades do processo.

Para avaliar a eficiência exergética é necessário também determinar a exergia destruída, que pode ser calculada como:

$$\dot{B}_{\text{Destruida}} = \sum \dot{B}_{\text{Entra}} - \sum \dot{B}_{\text{sai}} \quad (5.21)$$

A eq. (5.21) pode ser aplicada em equipamentos, sistemas ou até mesmo em todo o processo.

Quando uma corrente material é enviada para atmosfera, como gases de combustão exaustos, a exergia desta corrente é computada como exergia perdida. A soma da exergia perdida com a exergia destruída é denominada exergia não usada pelo sistema e é calculada como:

$$\dot{B}_{\text{Não Usada}} = \dot{B}_{\text{Destruída}} + \dot{B}_{\text{Perdida}} \quad (5.22)$$

5.5 Ambiente de Referência

Neste trabalho foi escolhido o ambiente sugerido por Szargut et al. (1988) *apud* Hinderink et al. (1996) conforme mostrado na Tabela 19, pois é amplamente aceito e foi adotado no trabalho de diversos autores (Abdollahi et al., 2011; Ahern, 1980; Cruz, 2010; dos Santos, 2007; Hinderink et al., 1996; Kotas, 1995).

Tabela 19 – Temperatura, pressão e pressão parcial dos gases das espécies do ambiente de referência

Espécie/Substância	Pressão parcial (kPa)
H ₂ O	2,2
N ₂	75,78
CO ₂	0,0335
O ₂	20,39
Ar	0,906
Temperatura (°C)	25
Pressão (atm)	1

Fonte: Hinderink et al. (1996)

6 ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA DO CASO BASE

O processo da planta de amônia em estudo está descrito no Capítulo 4 – Descrição do Processo e Modelo da Simulação. As análises energética e exergética foram desenvolvidas considerando-se a operação da planta em processo contínuo e regime permanente, bem como os dados reais de composição da matéria prima, vazões, temperaturas e pressões. As informações de vazão, temperatura e pressão foram retiradas do modelo de simulação que também está descrito no Capítulo 4.

6.1 Análise energética

Um dos primeiros passos para o estudo de um processo é determinar o consumo específico de energia. No processo de amônia, há várias interconexões entre as etapas do processo através da recuperação de energia e todas estas interações devem ser consideradas. Com base nos balanços de massa e energia o consumo de energia específico foi calculado. A Figura 22 mostra o diagrama de blocos global da planta representado no modelo de simulação, com os respectivos fluxos de entrada e saída do processo.

Figura 22 – Diagrama de blocos global

Os parâmetros listados na Tabela 20 representam as correntes de entrada e saída da planta e descreve a contribuição de cada corrente no consumo energético total, que é mostrado na última linha da tabela. O conteúdo energético da matéria prima e do gás combustível são representados através do poder calorífico inferior. O vapor importado

através da sua entalpia específica. O consumo de energia elétrica foi adotado e corresponde ao consumo atual da planta de 11,0 GJ/h, ou seja, 0,10 Gcal/(t NH₃). A contribuição da corrente de ar de processo e água são desprezíveis.

Tabela 20 – Consumo de energia específico do processo de amônia – Caso Base

Corrente/Parâmetro	Vazão molar (kgmol/h)	Energia (kJ/kgmol)	Consumo específico (Gcal/t)
Matéria prima	743	841.237	5,54
Gás Combustível	383	841.237	2,86
Vapor importado	1282,3	50.708	0,58
Energia Elétrica	-	-	0,10
Vazão de amônia	1582		
Consumo específico	-	-	9,08

Na Tabela 20, o consumo de energia específico, ou fator energético, foi determinado pela eq. (6.1).

$$Fator\ Energético \left[\frac{Gcal}{t\ NH_3} \right] = \frac{\dot{M}_i \times \bar{h}_i}{4,19 \times 10^3 \times \dot{M}_{NH_3} \times PM_{NH_3}} \quad (6.1)$$

6.2 Análise exérgica

As propriedades termodinâmicas para o cálculo da exergia foram obtidas do através do modelo da simulação. A exergia da corrente material foi determinada conforme método descrito nos itens 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3 referente à Exergia Física, Química e de Mistura, respectivamente. A exergia física foi determinada pela eq. (5.10) e eq. (5.19). A exergia química foi calculada conforme procedimento descrito no item 5.3.2 e eq. (5.11) a (5.15) e eq. (5.19). A exergia de mistura, foi determinada pelo método proposto por Kotas (1995) e calculada pela eq. (5.16) e eq. (5.19). A exergia total da corrente foi calculada como somatório da exergia física, química e de mistura, conforme a eq. (5.18) e eq. (5.19). Os fluxogramas de processo de referência para indicar as correntes de processo e reportar o resultado dos cálculos encontram-se nas Figuras 23 e 24. O resultado dos cálculos de exergia são apresentados nas Tabelas 21 e 22.

Figura 23 – Fluxograma de processo da preparação e purificação de gás de síntese

Figura 24 – Fluxograma de processo da síntese de amônia

Tabela 21 – Exergia das correntes do processo para a configuração atual da seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso Base

Corrente	Vazão kgmol/s	T °C	P kgf/cm ² g	Exergia Física kJ/kgmol	Exergia Química kJ/kgmol	Exergia Mistura kJ/kgmol	Exergia Total kJ/kgmol
1	0,2063	24,5	12,4	6.275	872.786	-3.704	875.357
2	0,4868	150,4	32,6	9.398	919.233	-3.463	925.169
3	0,4882	150,2	32,6	9.383	917.092	-3.471	923.005
4	0,4882	280,0	32,5	12.049	917.136	-3.471	925.714
5	0,4672	380,1	32,2	15.297	953.479	-3.034	965.742
6	0,4672	380,0	32,0	15.278	953.479	-3.034	965.723
7	0,1868	380,0	32,0	15.278	953.479	-3.034	965.723
8	0,1868	380,0	31,7	15.259	953.479	-3.034	965.704
9	0,6991	440,1	31,5	19.623	255.344	-2.248	272.718
10	0,7459	439,3	31,2	18.132	237.875	-2.495	253.512
11	1,0595	415,0	31,2	18.460	167.713	-2.036	184.137
12	1,3024	745,0	29,4	23.582	149.539	-3.131	169.990
13	0,2804	380,0	32,0	15.278	953.479	-3.034	965.723
14	0,2804	177,0	31,8	9.773	953.479	-3.034	960.218
15	0,2804	136,0	31,4	9.105	953.479	-3.034	959.550
16	0,0014	34,0	53,9	9.886	181.730	-1.574	190.041
17	0,8259	328,3	36,0	19.958	868	0	20.826
17a	0,5647	328,3	36,0	19.958	868	0	20.826
17b	0,3136	328,3	36,0	19.958	868	0	20.826
18	0,5647	500,0	33,0	23.719	868	0	24.587
19	0,3136	354,6	33,0	20.368	868	0	21.236
20	0,5123	500,0	33,0	23.719	868	0	24.587
21	0,2874	25,0	0,0	0	1.734	-1.683	51
22	0,2815	252,0	28,3	10.039	1.534	-1.505	10.068
23	0,2815	520,0	27,9	14.589	1.534	-1.505	14.618
24	1,6688	921,3	27,7	26.898	106.586	-3.472	130.011
25	1,6688	356,0	27,2	13.290	106.586	-3.472	116.404
26	1,6873	421,1	27,0	14.233	104.271	-3.342	115.162
27	1,6873	390,9	26,7	13.608	104.272	-3.342	114.538
28	1,6873	210,0	26,3	10.605	104.272	-3.342	111.536
29	1,7149	189,7	25,7	10.363	102.605	-3.334	109.634
30	1,7103	207,2	25,7	10.527	101.651	-3.254	108.924
31	0,9486	80,7	24,0	8.043	177.217	-1.792	183.468
32	0,8179	80,7	24,0	8.043	177.217	-1.792	183.468
33	0,8179	261,5	23,5	9.697	177.218	-1.792	185.123
34	0,8179	334,6	23,4	10.723	177.218	-1.792	186.149
35	0,1306	80,7	24,0	8.043	177.217	-1.792	183.468
36	0,9486	300,0	23,4	10.211	177.218	-1.792	185.637
37	0,9456	310,3	23,3	10.353	177.561	-1.803	186.111
38	0,9456	155,0	22,8	8.429	177.561	-1.803	184.187

(Continua)

Tabela 21 – Exergia das correntes do processo para a configuração atual da seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso Base

(Conclusão)

Corrente	Vazão kgmol/s	T °C	P kgf/cm ² g	Exergia Física kJ/kgmol	Exergia Química kJ/kgmol	Exergia Mistura kJ/kgmol	Exergia Total kJ/kgmol
39	0,9456	66,0	22,4	7.747	177.562	-1.803	183.506
40	0,9456	38,3	22,2	7.617	177.562	-1.803	183.377
41	0,3111	70,0	0,1	0	17.625	-1.758	15.867
42	0,4348	115,1	24,0	952	890	-89	1.752
43	0,0277	117,0	25,7	992	890	-90	1.792
44	1,8864	126,6	97,0	1.241	868	0	2.110
45	1,8864	182,0	97,0	2.536	868	0	3.405
46	1,8864	250,0	97,0	4.712	868	0	5.580
47	0,7136	250,0	97,0	4.712	868	0	5.580
48	1,1729	250,0	97,0	4.712	868	0	5.580
49	1,1377	308,9	97,0	19.083	868	0	19.952
50	0,6922	321,3	97,0	19.714	868	0	20.583
51	1,8298	313,3	97,0	19.320	868	0	20.189
52	1,8298	500,0	97,0	25.398	868	0	26.267
53	1,2017	25,0	0,0	0	1.754	-1.702	52
54	0,1064	24,5	12,4	6.275	872.786	-3.704	875.357
55	0,1064	20,5	4,5	4.134	872.786	-3.704	873.216
56	0,1501	20,3	4,5	4.144	698.065	-3.974	698.235
57	0,0413	23,6	4,5	4.160	268.332	-2.805	269.687
58	0,0437	20,6	4,5	4.160	272.668	-2.890	273.938
59	0,1376	20,3	4,5	4.144	698.065	-3.974	698.235
60	1,3324	336,4	0,0	3.652	3.748	-2.303	5.097
61	0,0124	20,3	4,5	4.144	698.065	-3.974	698.235
HP Purge	0,0413	27,4	43,8	9.392	347.045	-2.822	353.615
LP Purge	0,0024	-29,7	4,5	7.195	348.373	-3.569	351.999
BFW E102 in	0,3855	122,5	97,0	1.234	0	868	2.103
BFW E102 out	0,3855	142,5	97,0	1.661	0	868	2.529
CW CO2 in	18,8684	30,0	4,0	10	868	0	879
CW CO2 out	18,8684	45,0	4,0	55	868	0	924
CW E-108 in	1,0683	58,0	2,8	133	868	0	1.002
CW E-108 out	1,0683	94,4	2,1	534	868	0	1.402
CW E109 in	1,0221	30,0	4,0	10	868	0	879
CW E109 out	1,0221	45,0	4,0	55	868	0	924

Onde:

- *HP Purge*: purga de alta pressão da síntese de amônia
- *LP Purge*: purga de baixa pressão da síntese de amônia
- *BFW E102 in*: água de caldeira para trocador de calor E102
- *BFW E102 out*: água de caldeira saída do trocador de calor E102

- *CW CO2 in*: água de resfriamento para a seção de remoção de CO₂
- *CW CO2 out*: água de resfriamento saída da seção de remoção de CO₂
- *CW E-108 in*: água para trocador de calor E-108
- *CW E-108 out*: água saída do trocador de calor E-108
- *CW E109 in*: água de resfriamento para trocador de calor E-109
- *CW E109 out*: água de resfriamento saída do trocador de calor E-109

Tabela 22 – Exergia das correntes do processo para a configuração atual da seção de síntese de amônia – Caso Base

Corrente	Vazão	T	P	Exergia Física	Exergia Química	Exergia Mistura	Exergia Total
	kgmol/s	°C	kgf/cm ² a	kJ/kgmol	kJ/kgmol	kJ/kgmol	kJ/kgmol
38	0,9255	38,3	22,2	7.752	181.355	-1.603	187.504
62	0,9218	107,9	135,5	12.602	181.795	-1.568	192.828
63	0,9217	36,0	134,5	12.299	181.820	-1.566	192.552
64	3,8433	23,1	134,5	12.160	257.178	-3.203	266.136
65	0,1296	23,1	134,4	6.026	337.396	-257	343.165
66	3,7137	23,1	134,4	12.193	254.378	-3.126	263.446
67	3,7137	1,5	133,4	12.251	254.378	-3.126	263.503
68	3,7137	-7,2	132,7	12.297	254.378	-3.126	263.550
69	3,7137	-20,0	131,6	12.390	254.378	-3.126	263.642
70	0,3036	-20,0	131,6	6.311	339.074	-85	345.299
71	3,4101	-20,0	131,6	12.316	246.839	-2.780	256.374
72	3,4101	-0,4	130,9	12.216	246.839	-2.780	256.275
73	3,4101	37,0	129,8	12.165	246.839	-2.780	256.223
74	3,4101	54,8	147,4	12.536	246.839	-2.780	256.595
75	3,4101	85,0	145,9	12.632	246.839	-2.780	256.690
76	3,4101	180,0	145,2	13.380	246.839	-2.780	257.439
77	3,4101	275,0	144,5	14.563	246.839	-2.780	258.622
78	3,4101	370,0	143,8	16.078	246.839	-2.780	260.137
79	3,1593	489,2	142,8	18.564	265.169	-3.234	280.499
80	3,1593	391,0	141,8	16.530	265.169	-3.234	278.465
81	3,0432	447,4	140,8	17.720	274.667	-3.377	289.010
82	3,0432	390,0	139,8	16.527	274.667	-3.377	287.817
83	2,9716	425,2	138,8	17.263	280.899	-3.449	294.713
84	2,9716	327,5	138,1	15.349	280.899	-3.449	292.799
85	2,9716	228,8	137,4	13.773	280.899	-3.449	291.222
86	2,9716	128,2	136,7	12.636	280.899	-3.449	290.085
87	2,9716	40,0	135,6	12.127	280.899	-3.449	289.577
88	2,9216	40,0	135,6	12.127	280.899	-3.449	289.577

(Continua)

Tabela 22 – Exergia das correntes do processo para a configuração atual da seção de síntese de amônia – Caso Base

(Conclusão)

Corrente	Vazão	T	P	Exergia Física	Exergia Química	Exergia Mistura	Exergia Total
	kgmol/s	°C	kgf/cm ² a	kJ/kgmol	kJ/kgmol	kJ/kgmol	kJ/kgmol
89	2,9216	28,1	134,6	12.067	280.899	-3.449	289.517
90	0,0500	40,0	135,6	12.127	280.899	-3.449	289.577
91	0,0500	4,5	135,3	12.140	280.950	-3.449	289.641
92	0,0500	-26,5	134,9	12.401	280.899	-3.449	289.851
93	0,0080	-26,5	134,9	6.420	339.311	-84	345.647
94	0,0420	-26,5	134,9	12.409	269.822	-2.959	279.272
95	0,0420	-33,0	45,0	9.656	269.822	-2.959	276.519
96	0,0069	16,6	43,9	116	775	-1.101	-211
97	0,0062	40,0	45,0	134	868	0	1003
98	0,0413	27,4	43,8	9.392	268.332	-2.822	274.903
99	0,1296	23,2	18,0	5.584	333.974	-257	339.300
100	0,3036	-17,2	18,0	5.878	339.074	-85	344.867
101	0,0080	-23,5	18,0	5.969	339.311	-84	345.197
102	0,0027	-4,6	18,0	7.250	346.341	-3.727	349.865
103	0,4385	-4,6	18,0	5.663	337.277	-58	342.881
104	0,4352	26,0	17,3	5.527	337.345	-57	342.814
105	0,4351	26,0	17,3	5.526	337.342	-57	342.811
106	0,0000	26,0	17,3	6.982	359.234	-2.884	363.332
107	0,0027	-4,9	17,2	7.139	346.341	-3.727	349.753
108	0,0028	-4,5	16,6	7.067	347.045	-3.729	350.384
109	0,0028	-26,5	16,6	7.679	347.045	-3.729	350.996
110	0,0024	-26,5	16,6	7.195	347.045	-3.569	350.671
111	0,0004	-26,5	16,6	5.961	338.956	-22	344.895
112	0,4355	25,9	16,6	5.524	337.409	-57	342.875
112A	0,0034	-28,6	0,3	5.900	338.177	-27	344.049
113	0,4823	250,0	97,0	4.712	868	0	5.580
114	0,4678	309,0	97,0	19.087	868	0	19.956
115	0,0014	34,0	53,9	9.934	181.737	-1.574	190.097
LP Purge	0,0024	-29,7	4,5	4.334	348.373	-3.569	349.138
CW in E-119	8,1559	30,0	4,0	10	868	0	879
CW out E-119	8,1559	45,0	4,0	55	868	0	924

Onde:

- LP purge: purga de baixa pressão da síntese de amônia
- CW in E-119: água de resfriamento para trocador de calor E-109
- CW out E-119: água de resfriamento saída do trocador de calor E-109

6.2.1 Exergia destruída nos equipamentos de processo

A partir das Tabelas 21 e 22 foi possível calcular a taxa de exergia destruída nos equipamentos da planta. A exergia destruída foi calculada conforme a eq. (5.21) aplicada a cada equipamento do processo. Os resultados são mostrados nas Tabelas 23 e 24 para a seção de preparação e purificação de gás de síntese e seção de síntese de amônia, respectivamente. A contribuição de cada equipamento na exergia destruída foi calculada pela relação entre a exergia destruída no equipamento pela exergia destruída total.

6.2.2 Eficiência exergética

A eficiência exergética dos equipamentos da planta foi calculada pelas eq. (5.20a) e eq. (5.20b), que está em função do fluxo de exergia molar das correntes de entrada e saída. Esta equação aplicada a cada equipamento da seção do processo é:

Compressores:

$$\varepsilon = \frac{\dot{B}_{sai} - \dot{B}_{entra}}{w_{compressor}} \quad (6.1)$$

Misturadores:

$$\varepsilon = \frac{\sum \dot{B}_{sai}}{\dot{B}_{entra}} \quad (6.2)$$

Reatores:

$$\varepsilon = \frac{\dot{B}_{\acute{u}til}}{\dot{B}_{consumida}} \quad (6.3)$$

Tabela 23 – Exergia Destruída nos equipamentos da seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso Base

Equipamento	Descrição	Exergia destruída		Contribuição do equipamento na exergia destruída
		kW	Gcal/t NH ₃	%
C-101	Compressor de Matéria Prima	639	0,020	0,8%
M-101	Misturador reciclo de H ₂	35	0,001	0,0%
E-101	Pre aquecedor de carga	221	0,007	0,3%
R-101/102	Sistema de Hidrodessulfurização	717	0,023	0,9%
E-102	Resfriador da corrente de reciclo	23	0,001	0,0%
VLV-100	Válvula de controle de vazão	4	0,000	0,0%
Heat loss 1	Perda de calor tubulação	194	0,006	0,2%
M-102	Misturador Gas/Vapor (1)	2.091	0,067	2,6%
R-103	Pré Reformador	1.563	0,050	1,9%
M-103	Misturador Gas/Vapor (2)	658	0,021	0,8%
H-101	Reformador Primário	44.601	1,425	54,5%
C-102	Compressor de Ar	2.289	0,073	2,8%
R-104	Reformador Secundário	8.556	0,273	10,4%
E-103/D-103	Caldeira de Recuperação de Calor	6.268	0,200	7,7%
R-105	Shift de alta temperatura	327	0,010	0,4%
E-104	Pre aquecedor do Metanador	213	0,007	0,3%
E-105	Aquecedor de água de caldeira	961	0,031	1,2%
M-104	Misturador Gas/Condensado	227	0,007	0,3%
R-106	Shift de baixa temperatura	1.717	0,055	2,1%
CO ₂	Remoção de CO ₂	6.626	0,212	8,1%
E-107	Aquecedor do Metanador	465	0,015	0,6%
M-105	Misturador Gas/Gas Metanador	135	0,004	0,2%
R-107	Metanador	106	0,003	0,1%
E-108	Pre resfriador de gás de síntese	216	0,007	0,3%
E-109	Resfriador de gás de síntese	77	0,002	0,1%
VLV-101	Redução pressão gás combustível	228	0,007	0,3%
VLV-102	Redução pressão Purga alta pressão	2.645	0,085	3,2%
M-106	Misturador gás de purga	9	0,000	0,0%
M-107	Misturador gás combustível/purga	76	0,002	0,1%
TOTAL		81.885	2,616	100%

Tabela 24 – Exergia Destruída nos equipamentos da seção de síntese de amônia – Caso Base

Equipamento	Descrição	Exergia destruída		Contribuição do equipamento na exergia destruída
		kW	Gcal/t NH ₃	%
C103	Compressão Gas de Síntese	3.881	0,124	27,2%
E-114	Aftercooler	202	0,006	1,4%
Mix-108	Misturador gas síntese/loop	482	0,015	3,4%
V-110	Vaso separador amônia	5	0,000	0,0%
E-115	Condensador de amônia (1)	398	0,013	2,8%
E-116	Condensador de amônia (2)	166	0,005	1,2%
E-117	Condensador de amônia (3)	268	0,006	1,9%
V-111	Vaso separador amônia	0	0,000	0,0%
E-118	Condensador de gás de síntese	351	0,011	2,5%
C-103 (R)	Compressor Reciclo	638	0,020	4,5%
E-129	Aquecedor de gás de síntese (1)	825	0,026	5,8%
E-130	Aquecedor de gás de síntese (2)	651	0,021	4,6%
E-131	Aquecedor de gás de síntese (3)	522	0,017	3,7%
R-108	Reatores Síntese de amônia	938	0,030	6,6%
R-109	Reatores Síntese de amônia	218	0,007	1,5%
R-110	Reatores Síntese de amônia	115	0,004	0,8%
E-132A/B	Caldeira recuperação calor	2545	0,081	17,8%
E-119	Resfriado de gás de síntese	1142	0,036	8,0%
E-120	Resfriador de gas de purga	13	0,000	0,1%
E-121	Condensador de gas de purga	11	0,000	0,1%
V-112	Vaso separador amônia	0	0,000	0,0%
VLV-110	Controlador de pressão gas de purga	116	0,004	0,8%
T-100	Torre lavagem gas de purga	258	0,008	1,8%
VLV-102	Controlador de nível V-110	501	0,016	3,4%
VLV-103	Controlador de nível V-111	131	0,004	0,9%
VLV-112	Controlador de nível V-112	4	0,000	0,0%
V-113	Vaso coletor de amônia	138	0,004	1,0%
VLV-107	Controle de pressão purga	0	0,000	0,0%
E-125	Aquecedor de amônia	0	0,000	0,0%
E-124	Resfriador de gas de purga	1	0,000	0,0%
V-115	Vaso separador de amônia	3	0,000	0,0%
VLV-108	Controle de pressão de purga	4	0,000	0,0%
V-114	Vaso acumulador de amônia	0	0,000	0,0%
TOTAL		14.528	0,464	100%

Reformador Primário:

$$\varepsilon = \frac{\Sigma(\dot{B}_{sai} - \dot{B}_{entra})_{Recuperação\ Calor} + (\dot{B}_{sai} - \dot{B}_{entra})_{Reformador\ Primário}}{\dot{B}_{Combustível} + \dot{B}_{Ar\ Combustão} + \Sigma \dot{W}_{entra}} \quad (6.4)$$

Reformador Secundário:

$$\varepsilon = \frac{\dot{B}_{sai}^{Gas\ Processo}}{\dot{B}_{entra}^{Gas\ Processo} + \dot{B}_{Ar\ de\ Processo}} \quad (6.5)$$

Sistemas (Remoção de CO₂):

$$\varepsilon = \frac{\Sigma \dot{B}_{sai}}{\Sigma \dot{B}_{entra}} \quad (6.6)$$

Trocadores de calor:

$$\varepsilon = \frac{\dot{B}_{sai}^{Fluido\ frio} - \dot{B}_{entra}^{Fluido\ frio}}{\dot{B}_{sai}^{Fluido\ quente} - \dot{B}_{entra}^{Fluido\ quente}} \quad (6.7)$$

Válvulas:

$$\varepsilon = \frac{\dot{B}_{sai}}{\dot{B}_{entra}} \quad (6.8)$$

Vasos:

$$\varepsilon = \frac{\Sigma \dot{B}_{sai}}{\Sigma \dot{B}_{entra}} \quad (6.9)$$

Os resultados dos cálculos de eficiência exergética dos equipamentos são mostrados nas Tabelas 25 e 26 para a seção de preparação e purificação do gás de síntese e síntese de amônia, respectivamente.

Tabela 25 – Eficiência exergética dos equipamentos da seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso Base

Equipamento	Descrição	Eficiência Exergética
C-101	Compressor de Matéria Prima	49,9%
M-101	Misturador reciclo de H ₂	100,0%
E-101	Pre aquecedor de carga	85,7%
R-101/102	Sistema de Hidrodessulfurização	99,8%
E-102	Resfriador da corrente de reciclo	87,7%
VLV-100	Válvula de controle de vazão	100,0%
M-102	Misturador Gas/Vapor (1)	98,9%
R-103	Pre Reformador	99,2%
M-103	Misturador Gas/Vapor (2)	99,7%
H-101	Reformador Primário	45,4%
C-102	Compressor de Ar	71,7%
R-104	Reformador Secundário	96,2%
E-103/D-103	Caldeira de Recuperação de Calor	72,4%
R-105	Shift de alta temperatura	99,8%
E-104	Pre aquecedor do Metanador	79,7%
E-105	Aquecedor de água de caldeira	81,0%
M-104	Misturador Gas/Condensado	99,9%
R-106	Shift de baixa temperatura	99,1%
CO ₂	Remoção de CO ₂	91,4%
E-107	Aquecedor do Metanador	74,4%
M-105	Misturador Gas/Gas Metanador	99,9%
R-107	Metanador	99,9%
E-108	Pre resfriador de gás de síntese	66,5%
E-109	Resfriador de gás de síntese	37,7%
VLV-101	Rebaixamento pressão gás combustível	99,8%
VLV-102	Rebaixamento pressão Purga alta pressão	81,9%
M-106	Misturador gás de purga	99,9%
M-107	Misturador gás combustível/purga	99,9%

Tabela 26 – Eficiência exergética dos equipamentos da seção síntese de amônia – Caso Base

Equipamento	Descrição	Eficiência Exergética
C103	Compressão Gas de Síntese	67,5%
E-114	Aftercooler	28,0%
Mix-108	Misturador gas síntese/loop	100,0%
V-110	Vaso separador amônia	100%
E-115	Condensador de amônia (1)	34,8%
E-116	Condensador de amônia (2)	51,1%
E-117	Condensador de amônia (3)	56,1%
V-111	Vaso separador amônia	100,0%
E-118	Condensador de gás de síntese	99,1%
C-103 (R)	Compressor Reciclo	66,5%
E-129	Aquecedor de gás de síntese (1)	75,6%
E-130	Aquecedor de gás de síntese (2)	86,1%
E-131	Aquecedor de gás de síntese (3)	90,8%
R-108	Reatores Síntese de amônia	99,9%
R-109	Reatores Síntese de amônia	100,0%
R-110	Reatores Síntese de amônia	100,0%
E-132A/B	Caldeira recuperação calor	73,8%
E-119	Resfriado de gás de síntese	24,4%
E-120	Resfriador de gas de purga	19,6%
E-121	Condensador de gas de purga	48,6%
V-112	Vaso separador amônia	100,0%
VLV-110	Controlador de pressão gas de purga	99,0%
T-100	Torre lavagem gas de purga	96,5%
VLV-102	Controlador de nível V-110	98,9%
VLV-103	Controlador de nível V-111	99,9%
VLV-112	Controlador de nível V-112	99,9%
V-113	Vaso coletor de amônia	99,9%
VLV-107	Controle de pressão purga	100,0%
E-125	Aquecedor de amônia	100,0%
E-124	Resfriador de gas de purga	99,9%
V-115	Vaso separador de amônia	99,7%
VLV-108	Controle de pressão de purga	99,6%
V-114	Vaso acumulador de amônia	100,0%

6.2.3 Análise exergética do reformador primário

Uma investigação mais completa do reformador primário foi realizada para analisar as irreversibilidades do equipamento. A seção de radiação, onde ocorre a reação de combustão e estão localizados os tubos catalíticos para reação de reforma a vapor foi dividida em sistema de combustão e sistema de reação (reforma). A seção de

convecção é onde acontece a recuperação de energia dos gases da combustão para aquecimento de outras correntes de processo. A Figura 25 mostra um esquema das subdivisões do reformador primário para análise exergética.

Figura 25 – Contribuição dos componentes do Reformador Primário na Exergia Destruída – Caso Base

A exergia específica das correntes, expressa em Gcal/(t NH₃), foi determinada pela relação entre o valor da exergia total calculada para a corrente, ou seja, o somatório da exergia física, exergia química e exergia de mistura, pela vazão de amônia referente a produção mostrada na Figura 23:

A exergia destruída (*I*) na seção de radiação foi calculada conforme as eq. (6.10), (6.11) e (6.12) para a exergia destruída na reforma, combustão e radiação, respectivamente.

$$I_{Reforma} = \dot{B}_1 + \dot{B}_Q - \dot{B}_2 \quad (6.10)$$

$$I_{Combustão} = \dot{B}_3 + \dot{B}_4 - \dot{B}_5 - \dot{B}_Q \quad (6.11)$$

$$I_{Radiação} = \dot{B}_{Reforma} + \dot{B}_{Combustão} \quad (6.12)$$

A seção de convecção pode ser representada pela Figura 26.

Figura 26 – Configuração convecção reformador primário – Caso Base

A exergia destruída na seção de convecção do reformador primário é calculada pela eq. (6.13):

$$I_{Convecção} = \sum b_{entra} - \sum b_{sai} \quad (6.13)$$

Finalmente, a exergia destruída total é determinada pela eq. (6.14):

$$I_{Total} = I_{Radiação} + I_{Convecção} \quad (6.14)$$

6.2.4 Eficiência exergética da síntese de amônia

Em relação a síntese de amônia, a eficiência do *loop* de síntese depende do grau de conversão e da razão de reciclo, eq. (6.15) e (6.16). A razão de reciclo do gás de síntese é a relação entre a vazão de gás de síntese que alimenta a síntese de amônia e a vazão de amônia produzida.

$$n = \frac{1}{y} \frac{\dot{M}_{gás}}{\dot{M}_{amônia}} \quad (6.15)$$

$$y = \frac{x_{NH_3,saída} - x_{NH_3,entrada}}{1 + x_{NH_3,saída}} \quad (6.16)$$

Onde n é a razão de reciclo, y é o grau de conversão de hidrogênio/nitrogênio em amônia, $\dot{M}_{gás}$ e $\dot{M}_{amônia}$ são as vazões molares do gás de síntese na entrada do reator e vazão molar de amônia, respectivamente, e $x_{NH_3,entrada}$ e $x_{NH_3,saída}$ são as

concentrações de amônia na entrada e saída dos reatores de síntese no gás de recirculação do loop de síntese. A Tabela 27 mostra esses parâmetros para o Caso Base.

Tabela 27 – Parâmetros básicos do *loop* de síntese – Caso Base

Parâmetro	Símbolo	Unidade	Caso Base
Concentração de amônia, entrada	$X_{NH3, entrada}$	mol	0,0226
Concentração de amônia, saída	$X_{NH3, saída}$	mol	0,1735
Grau de conversão	y		0,1286
Vazão molar gás entrada reator	$\dot{M}_{gás}$	kgmol/s	3,4103
Vazão molar amônia	$\dot{M}_{amônia}$	kgmol/s	0,4389
Razão de reciclo	n		60,4

A eficiência exergética da síntese amônia é calculada pela eq. (6.17):

$$\varepsilon = \frac{\dot{B}_{112} + \dot{B}_{98} + \dot{B}_{LP\ Purge} + \dot{B}_{96} + \dot{B}_{115} + \dot{Q}_{geração\ vapor}}{\dot{B}_{38} + \dot{B}_{97} + \sum W_{compressor}} \quad (6.17)$$

O balanço de exergia da síntese de amônia é mostrado na Tabela 28.

Tabela 28 – Balanço de exergia da síntese de amônia – Caso Base

Fluxo de Exergia	Corrente	Exergia (kW)
Correntes de entrada		
Gás de síntese	38	173.535
Água lavagem com amônia	97	7
Potência compressor gás de síntese		10.528
Total correntes de entrada		184.070
Correntes de saída (úteis)		
amônia (produto)	112	150.496
Purga de alta pressão	98	11.362
Purga de baixa pressão	LP Purge	826
Aquamônia	96	1
Reciclo de hidrogênio	115	264
Geração de vapor (recuperação de calor)		6762
Total correntes de saída		169.711
Exergia total perdida		14.359
Eficiência exergética (%)		92,2%

6.2.5 Discussão dos resultados

Conforme a Tabela 23, a exergia destruída na etapa de preparação e purificação de gás de síntese foi 81.885 kW, equivalente a 2,616 Gcal/(t NH₃). A seção de reforma é a maior responsável pela exergia destruída nesta etapa do processo com valor de 1,970 Gcal/t de amônia, composto por:

– Pré-reformador (R-103)	0,050 Gcal/(t NH ₃)
– Misturador gas/vapor	0,021 Gcal/(t NH ₃)
– Reformador primário (H-101)	1,425 Gcal/(t NH ₃)
– Reformador secundário (R-104)	0,273 Gcal/(t NH ₃)
– Geração de vapor (E-103/D-103)	0,200 Gcal/(t NH ₃)

O reformador primário tem a maior contribuição para a destruição de exergia, sendo responsável por 54,5% do total desta seção e valor equivalente a 1,425 Gcal/(t NH₃) de amônia.

O reformador primário não é somente caracterizado pela maior destruição de exergia, mas também como um equipamento de baixa eficiência exergética. Segundo a Tabela 23, a eficiência exergética do reformador primário é 45,4%. De acordo com Tsatsaronis (1993), a baixa eficiência está associada às reações de combustão, diferença de temperatura entre as correntes de processo e os gases de combustão na recuperação de energia e também à alta temperatura de saída dos gases de combustão para a chaminé.

Na análise detalhada do reformador primário mostrada na Figura 25, pode-se notar que 1,051 Gcal/(t NH₃) da exergia é destruída na seção de radiação, ou seja, 73,7% da exergia destruída no reformador primário é perdida na etapa em que ocorrem as reações de combustão. Além disso, dos 1,051 Gcal/(t NH₃) da exergia destruída, 0,759 Gcal/(t NH₃) é destruída por causa das reações de combustão propriamente ditas e 0,292 Gcal/(t NH₃) da exergia é destruída por causa da reação de reforma. Estes valores são equivalentes a 72% e 28% da exergia destruída na seção de radiação do reformador primário, respectivamente. A seção de convecção do reformador primário é responsável por 26,2% da exergia total destruída no equipamento, ou seja, 0,374 Gcal/(t NH₃).

O segundo equipamento com maior contribuição na exergia destruída é o reformador secundário (R-104), com 0,273 Gcal/(t NH₃) da exergia destruída na seção de preparação e purificação de gás de síntese, ou seja, aproximadamente 10%. O principal elemento que contribui para este resultado é a reação de combustão que ocorre devido a queima do oxigênio presente na corrente de ar. Esta reação de combustão é quem fornece a energia necessária para complementar a reação de reforma. Como pode ser observado na Tabela 25, o reformador secundário tem eficiência exergética de 96,2%. O calor fornecido pela reação de combustão ao reformador primário é direto, ou seja, a corrente de processo que é submetida à reação de combustão após a mistura com ar. Desta maneira, a energia é melhor aproveitada. Por outro lado, o reformador primário tem uma fonte externa de energia para promover a reação de reforma e somente parte desta energia é aproveitada. Outra parte da energia fornecida ao reformador primário é reaproveitada pela recuperação de energia através do aquecimento de outras correntes do processo. E finalmente, parte da energia é enviada para a atmosfera com os gases de combustão. Esta configuração do reformador primário resulta em um equipamento com maior exergia destruída e, conseqüentemente, menor eficiência exergética. Esta diferença de configuração é verificada na equação para o cálculo de eficiência de cada um destes equipamentos.

Além desses dois equipamentos, a caldeira de recuperação de energia da reforma (E-103/D-103) tem uma contribuição para a exergia destruída na seção de preparação e purificação de gás de síntese de aproximadamente 0,20 Gcal/(t NH₃), equivalente a 8% da seção preparação e purificação de gás de síntese. A reforma a vapor, composta pelo reformador primário, reformador secundário, caldeira de recuperação e incluindo também o pré-reformador adiabático (R-103), é responsável por 1,949 Gcal/(t NH₃) da destruição de exergia, ou seja 74,5% da exergia destruída na seção de preparação e purificação de gás de síntese.

Os reatores de conversão de CO para CO₂ de alta e baixa temperatura, R-105 e R-106, respectivamente, bem como o metanador (R-107) têm uma contribuição muito pequena na exergia destruída, com valor total menor que 3% da exergia destruída na seção de preparação e purificação de gás de síntese.

Os trocadores de calor, tanto para recuperação de energia para geração de vapor como aquecimento e resfriamento dos gases contribuem com 0,275 Gcal/(t NH₃) da exergia destruída. A principal contribuição para destruição de exergia é a recuperação de energia para geração de vapor (E-103/D-103), que é 0,200 Gcal/(t NH₃), aproximadamente 73% da exergia destruída entre os trocadores de calor da etapa de preparação e purificação de gás de síntese. A eficiência exergética do trocador de calor para geração de vapor na seção de preparação e purificação de gás de síntese é 72,4%.

Os trocadores de calor E-107, E-108 e E-109 apesar de apresentarem uma pequena contribuição na exergia destruída, apresentam baixa eficiência exergética, sendo 74,4%, 66,5% e 37,7%, respectivamente. A principal causa é a diferença de temperatura entre os terminais quentes e frios dos trocadores de calor. Um ponto de melhoria para novos projetos é montar a rede de trocadores de calor para a recuperação de energia de maneira que possam ter melhores eficiências exergéticas, sem comprometer o resultado global do processo.

A remoção de CO₂ é responsável por 8,1% da exergia destruída na seção de preparação e purificação de gás de síntese e tem 91,4% de eficiência exergética. O processo de absorção de CO₂ é com reação em solução de carbonato de potássio que opera com pressão entre 22 e 24 bar. A regeneração da solução de carbonato de potássio ocorre à pressão atmosférica e por aquecimento com vapor. A expansão da corrente de carbonato de potássio que recircula entre os dois sistemas é feita em processo adiabático através de válvula de controle. Esta expansão adiabática e a condensação de vapor para regeneração da solução de carbonato tem uma contribuição importante para a exergia destruída na seção de remoção de CO₂.

A destruição de exergia na síntese de amônia é mostrada nas Tabelas 22 e 24 e foi de 14.359 kW, o equivalente a 0,459 Gcal/(t NH₃). A eficiência exergética da síntese de amônia é mostrada na Tabela 28 e é 92,2%. Este valor está dentro do intervalo de resultados de estudos similares encontrados na literatura, como no trabalho de Kirova-Yordanova (2004) que estudou várias configurações de *loop* de síntese e obteve resultados entre 90% e 93%.

A compressão de gás de síntese é a principal fonte de irreversibilidade na seção de síntese de amônia, com uma contribuição de 0,124 Gcal/(t NH₃), ou seja, 27% dos 0,459 Gcal/(t NH₃) de exergia destruída nesta etapa do processo. A principal causa é a eficiência de compressão e também a diferença de temperatura entre o gás de processo e a água de resfriamento nos trocadores de calor inter-estágios de compressão.

A segunda maior contribuição para as irreversibilidades da síntese de amônia está na síntese de amônia, que é composto pelo conjunto de reatores e pelos trocadores de calor para recuperação de energia e geração de vapor. Estes equipamentos são responsáveis por 0,122 Gcal/(t NH₃) da exergia destruída, equivalente a 26,7% dos 0,459 Gcal/(t NH₃). A recuperação de energia para geração de vapor é 0,081 Gcal/(t NH₃), aproximadamente 67% dos 0,122 Gcal/(t NH₃) de exergia destruída e 18% dos 0,459 Gcal/(t NH₃) de exergia destruída na seção de síntese de amônia.

Os vasos separadores têm eficiência exergética praticamente em 100%. Isto ocorre porque estes equipamentos são processos em que as irreversibilidades estão associadas à perda de carga, ou seja, somente relacionada a exergia física. Como a exergia química contribui com mais que 95% da exergia total da corrente, pequenas variações de perda de carga praticamente não tem impacto na eficiência exergética do equipamento.

6.2.6 Eficiência exergética global da planta

A exergia total destruída na planta de amônia é a soma da exergia destruída na seção de preparação e purificação do gás de síntese e da síntese de amônia. A Tabela 29 mostra os resultados para a análise exergética global do processo.

Tabela 29 – Eficiência exergética global do processo - Caso Base

Fluxo de Exergia	Corrente	Exergia (kW)	Exergia específica (Gcal/t NH ₃)
Entrada			
Gás de Processo	1	180.621	5,77
Gás combustível	54	93.128	2,98
Vapor importado		6.732	0,22
Total		280.482	8,96
Exergia destruída			
Preparação e purificação		81.885	2,62
Síntese de amônia		14.528	0,46
Total		96.413	3,08
Exergia Perdida			
CO ₂	41	4.396	0,16
Água de resfriamento		4.358	0,14
Chaminé	60	6.792	0,22
Vapor		2.234	0,07
Água de caldeira		4.104	0,13
Outras		4.090	0,36
Total		25.638	1,07
Exergia não usada		122.051	4,15
Amônia	112	150.496	4,81
Eficiência termodinâmica		53,68%	

A eficiência exergética foi determinada pela relação simples entre a exergia do produto pela alimentação total de gás na planta, conforme a eq. (6.20).

$$\varepsilon = \frac{\dot{B}_{\text{amonia}}}{\dot{B}_{\text{gás processo}} + \dot{B}_{\text{gás combustível}} + \dot{B}_{\text{vapor}}} \quad (6.20)$$

A entrada total de exergia é 8,96 Gcal/(t NH₃), sendo 64,3% referente a matéria prima e 33,3% referente ao gás combustível, ou seja, somente 2,5% da alimentação de exergia no processo é referente ao vapor.

A exergia na corrente de produto é de 4,81 Gcal/(t NH₃). A diferença de 4,15 Gcal/(t NH₃) entre a alimentação total de gás na planta e a corrente de amônia produto é a exergia não usada, ou seja, a exergia destruída e exergia perdida no processo. A eficiência exergética do processo é de 53,68%.

A exergia total destruída foi de 96.413 kW, equivalente a 3,08 Gcal/(t NH₃). Deste valor, 85% é destruída na seção de preparação e purificação do gás de síntese, sendo a reforma responsável por 63,3% da exergia total destruída na planta, ou seja, 1,949 Gcal/(t NH₃). O equipamento responsável pela maior exergia destruída é o reformador primário, com valor equivalente a 46% da exergia total destruída na planta.

Rosen (1996a) reportou que a reforma é responsável 60,7% da exergia destruída e a eficiência exergética do processo em seu estudo foi de 46%. A diferença entre o estudo de Rosen (1996a) e os resultados do Caso Base pode ser explicada pelas simplificações e premissas adotadas por Rosen (1996a), como excesso de oxigênio de 40% para as reações de combustão, que aumenta o consumo de gás combustível e é equivalente a 47% da entrada de exergia no processo em seu estudo. Neste trabalho, o excesso de oxigênio para as reações de combustão foi 10%.

A exergia perdida é a quantidade de exergia enviada para a atmosfera principalmente nas correntes de CO₂, vapor, condensado de processo, gases de combustão e água de resfriamento. O total da exergia perdida é de 1,07 Gcal/(t NH₃), ou seja, aproximadamente 26% da exergia não usada no processo.

Nielsen (2004) apresentou uma avaliação energética e exergética de uma planta de amônia com baixo consumo de energia. O consumo energético foi 7,01 Gcal/(t NH₃) e a eficiência exergética 66%, sendo que 70% da exergia destruída é na seção de reforma. Dentre as premissas adotadas para desenvolver o estudo e que são diferentes do Caso Base, e que justificam parcialmente a grande diferença na eficiência exergética, são:

- Razão vapor/carbono 2,5 e pré-aquecimento dos gases de combustão
- Remoção de CO₂ pelo processo Selexol
- Purificação final do gás de síntese por Metanação
- Alimentação da planta 100% metano

- Condições atmosféricas: 1 atm, 35°C e 65% de umidade atmosférica
- Não há importação ou exportação de vapor.

Os resultados obtidos para o Caso Base da planta de amônia em estudo são consistentes e dentro do intervalo dos resultados encontrados na literatura.

7 ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA DO CASO “OTIMIZADO”

O objetivo desta etapa é mostrar como será o desempenho energético e exergético do processo com as melhorias para aumentar a eficiência energética. As Figuras 27 e 28 representam os fluxogramas de processo da seção de preparação e purificação de gás de síntese e síntese de amônia para a nova configuração, respectivamente. As modificações do processo estudadas podem identificadas nestes fluxogramas.

7.1 Opções para aumentar eficiência energética

Aika et al. (1995) descreveram quais são desenvolvimentos em plantas de amônia, bem como o potencial de ganho para implantação de cada melhoria de processo. As principais melhorias estudadas e que já foram implementadas com sucesso em outras unidades de produção de amônia estão descritas nesta seção.

7.1.1 Redução da razão Vapor/Carbono

Uma razão menor de vapor/carbono reduz a perda de carga na seção de preparação e purificação de gás síntese. Por outro lado, haverá redução da geração de vapor na recuperação de energia após o reformador secundário, que é compensada pela menor demanda de vapor de processo.

Além disso, o menor fluxo de gases nos tubos do reformador primário resulta em menor carga térmica para a reforma e, conseqüentemente, redução no consumo de gás combustível. O metano residual na saída do reformador primário pode aumentar, mas o resultado global é a redução no consumo de energia de aproximadamente 0,20 Gcal/(t NH₃) quando a razão vapor carbono molar é reduzida de 4 para 3. A razão vapor/carbono mínima recomendada para o projeto de uma planta nova que opera com gás natural é, em média, 3,0. Neste estudo, a relação vapor/carbono adotada foi de 3,2.

7.1.2 Introdução de pré-aquecimento de ar de combustão

Pré aquecimento de ar de combustão irá reduzir a quantidade de combustível necessária na reforma. Quando a temperatura da chaminé é reduzida de 200°C para 100°C pela recuperação de energia, é possível reduzir o consumo energético em até

Figura 27 – Fluxograma de processo nova configuração da preparação e purificação do gás de síntese

Figura 28 – Fluxograma de processo nova configuração da síntese de amônia

0,10 Gcal/(t NH₃). Entretanto, a menor temperatura dos gases de combustão pode causar problemas de corrosão na chaminé devido a condensação de ácidos formados pela presença de compostos de enxofre no gás combustível.

Atualmente o ar de combustão no reformado primário é alimentado na temperatura ambiente. No estudo, o ar atmosférico para combustão foi pré-aquecido até 225°C. A temperatura dos gases de combustão exaustos para atmosfera ficou acima de 160°C para reduzir a ocorrência de condensação de gases ácidos.

7.1.3 Aumentar a temperatura de entrada do reformador primário

O consumo de gás combustível é tanto menor quanto maior for a temperatura de alimentação do reformador primário. A temperatura de entrada atual é 415°C e foi aumentada para 550°C através do rearranjo da recuperação de calor do reformador primário. Para reduzir a formação de carbono devido à alta temperatura da corrente, o gás é misturado com vapor de processo, pré-aquecido até temperatura de 480°C antes de alimentar o pré-reformador. O efluente do pré-reformador é então pré-aquecido até 550°C e alimenta o reformador primário. O potencial de redução do consumo de combustível pode ser de até 15%.

Para o pré-aquecimento da alimentação da reforma é necessária a modificação e adição de serpentinas na seção de convecção do reformador primário para aumentar a recuperação de calor dos gases de combustão. A temperatura dos gases de combustão após a recuperação de calor no novo arranjo de serpentinas do reformador primário reduziu para aproximadamente 165°C. As demais modificações na planta foram na seção de síntese de amônia.

7.1.4 Desidratação do gás de síntese

A primeira modificação estudada na síntese de amônia foi a desidratação do gás de síntese através da lavagem com amônia para remoção de água e traços de CO e CO₂ da corrente que alimenta o *loop* de síntese. A instalação deste sistema permite alterar o ponto de alimentação do gás de *make up*. O gás desidratado pode alimentar diretamente os reatores, sem passar pela etapa de resfriamento e condensação de amônia no *loop* de síntese. Assim, a vazão de recirculação de gás no *loop* de síntese de amônia pode ser reduzida e, conseqüentemente, haverá menor consumo de

energia para compressão dos gases. A redução do consumo de energia depende da configuração do *loop* de síntese, mas pode chegar até 0,15 Gcal/(t NH₃).

7.1.5 Recuperação de hidrogênio do gás de purga

O gás de síntese contém uma determinada concentração de inertes, ou seja, compostos que não são consumidos na reação de síntese de amônia. Os inertes são praticamente metano e argônio e, como não participam da reação, é necessária uma purga para controlar as suas concentrações no *loop* de síntese de amônia. O hidrogênio presente no gás de purga pode ser recuperado e reprocessado. A recuperação de hidrogênio pode ser acima de 85%.

A tecnologia usada para a recuperação de hidrogênio foi a separação por membranas. O hidrogênio com alta pureza é reciclado para a sucção do compressor de gás de síntese. Assim, a relação hidrogênio e nitrogênio no gás de síntese pode ser reduzida de 3,0 para 2,8 e, conseqüentemente, haverá menor consumo de matéria prima e menor demanda de energia no reformador primário. O potencial para redução do consumo de energia é de até 0,15Gcal/(t NH₃). Neste trabalho, o consumo específico de gás de processo reduziu em 6,3%.

7.2 **Análise energética**

O modelo de simulação foi modificado para representar a nova configuração do processo e desenvolver os balanços de massa e energia, bem como determinar as propriedades termodinâmicas de cada corrente.

A Tabela 30 mostra o balanço energético global para a condição atual e o cenário de modernização da planta. O consumo de energia esperado é de 8,28 Gcal/(t NH₃), uma redução de 0,79 Gcal/(t NH₃) ou 8,7% em relação ao Caso Base e abaixo da média que, segundo a Figura 4, é de 8,5 Gcal/(t NH₃). O consumo de gás combustível diminuiu de 2,86 Gcal/(t NH₃) para 2,41 Gcal/(t NH₃), uma redução de 18,7% e responsável por 57% da redução total do consumo de energia. O consumo de vapor está 55% menor em relação ao Caso Base, mas a unidade continua importando vapor para atender a demanda do processo. O consumo de energia elétrica foi considerado o mesmo para os dois casos, pois não foi avaliado o aumento de capacidade de produção e os equipamentos elétricos não serão modificados.

O consumo de energia específico foi determinado pela eq. (6.1).

Tabela 30 - Comparação da análise energética do Caso Base e do Caso “Otimizado”

Parâmetro	Energia ($\bar{h}_i$)	Caso Base		Modernização	
	kcal/kgmol	kgmol/s	Gcal/t NH ₃	kgmol/s	Gcal/t NH ₃
Matéria prima	841.237	0,2063	5,54	0,1933	5,50
Gás combustível	841.237	0,1064	2,86	0,0849	2,41
Vapor importado	50.708	0,3562	0,58	0,1542	0,26
Energia Elétrica			0,10		0,10
Vazão de amônia		0,4395		0,4149	
Total			9,07		8,28

Apesar da redução do consumo de energia específico, o valor ainda está acima do parâmetro de uma planta moderna principalmente por que:

- temperatura de entrada no reformador primário em unidades novas é de até 650°C;
- pressão mais alta na seção de preparação e purificação do gás de síntese, o que reduz o consumo de energia para a compressão do gás para a síntese de amônia;
- a integração energética permite melhor recuperação de energia entre todos os equipamentos, o que minimiza consumo de gás combustível no reformador primário;
- compressores com maior eficiência e menor consumo de energia e uso de turbinas a gás;
- recuperação de calor é ajustada para vários níveis de temperatura e necessários para pré-aquecimento de água de caldeira, geração e superaquecimento de vapor;
- purificação final do gás de síntese pelo processo de lavagem com nitrogênio, o que reduz a concentração de inertes na síntese de amônia;
- unidades modernas são exportadoras de vapor devido à maior integração energética para recuperação de energia, o uso de compressores e turbinas mais eficientes e que consomem menos vapor e a substituição de turbinas por motores elétricos que combinados resultam em um balanço positivo de vapor.

7.3 Análise exergética

Aplicando-se novamente os conceitos e premissas estabelecidas no Capítulo 5 – Método de Análise Exergética, o fluxo de exergia de cada corrente do processo foi calculado para a nova configuração. As Tabelas 31 e 32 mostram as principais variáveis e os resultados da análise exergética das correntes de processo em relação aos fluxogramas das Figuras 27 e 28, respectivamente.

Tabela 31 – Exergia das correntes do processo para a nova configuração da planta - seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso “Otimizado”

Corrente	Vazão kgmol/s	T °C	P kgf/cm ² a	Exergia Física kJ/kgmol	Exergia Química kJ/kgmol	Exergia Mistura kJ/kgmol	Exergia Total kJ/kgmol
1	0,1933	24,5	12,4	6.275	872.786	-3.704	875.357
2	0,4622	150,4	32,6	9.387	920.189	-3.458	926.118
3	0,4634	150,2	32,6	9.384	918.395	-3.464	924.314
4	0,4634	280,0	32,5	12.051	918.439	-3.464	927.026
5	0,4437	378,7	32,2	15.252	954.352	-3.032	966.572
6	0,4437	378,7	32,0	15.233	954.352	-3.032	966.553
7	0,1749	378,7	32,0	15.233	954.352	-3.032	966.553
7A	0,1748	350,0	31,5	14.211	954.352	-3.032	965.531
8	0,2689	378,7	32,0	15.233	954.352	-3.032	966.553
9	0,2689	177,5	31,8	9.783	954.352	-3.032	961.103
10	0,2689	136,0	31,4	9.105	954.352	-3.032	960.425
11	0,0012	20,2	60,0	10.141	225.064	-876	234.330
12	0,6379	349,7	36,0	20.405	868	0	21.273
13	0,2205	349,7	36,0	20.405	868	0	21.273
14	0,4174	349,7	36,0	20.405	868	0	21.273
15	0,5923	343,4	31,5	16.917	282.349	-2.398	296.868
16	0,5923	480,0	28,5	20.386	282.349	-2.398	300.337
17	0,6403	466,1	28,3	18.236	260.023	-2.694	275.565
18	0,8608	436,8	28,3	18.329	193.635	-2.293	209.670
19	0,8608	550,0	28,2	21.373	193.635	-2.293	212.714
20	1,0741	755,0	26,4	23.216	169.284	-3.267	189.233
21	0,2911	25,0	0,0	0	1.734	-1.683	51
22	0,2851	188,9	28,3	9.271	1.534	-1.505	9.300
23	0,2851	520,0	27,9	14.589	1.534	-1.505	14.618
24	1,4476	954,6	26,2	27.118	114.003	-3.553	137.568
25	1,4476	356,0	25,7	12.796	114.003	-3.553	123.247
26	1,4661	432,6	25,5	13.941	111.246	-3.413	121.775
27	1,4661	397,5	25,2	13.219	111.247	-3.413	121.053
28	1,4661	210,0	24,8	10.129	111.247	-3.413	117.964
29	1,4937	186,6	24,8	9.917	109.204	-3.411	115.711
30	1,4887	212,1	24,8	10.155	107.989	-3.293	114.851
31	0,9004	80,7	24,0	8.042	172.568	-1.819	178.791

(Continua)

Tabela 31: Exergia das correntes do processo para a nova configuração da planta - seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso “Otimizado”

(Conclusão)

Corrente	Vazão	T	P	Exergia Física	Exergia Química	Exergia Mistura	Exergia Total
	kgmol/s	°C	kgf/cm ² a	kJ/kgmol	kJ/kgmol	kJ/kgmol	kJ/kgmol
37	0,8970	313,7	23,3	10.402	172.960	-1.833	181.530
38	0,8970	160,7	22,8	8.480	172.961	-1.833	179.608
39	0,8970	66,0	22,4	7.744	172.962	-1.833	178.872
40	0,8970	38,3	22,2	7.614	172.962	-1.833	178.742
41	0,2930	70,0	0,1	1.330	17.834	-1.773	17.392
42	0,2513	117,0	25,7	993	887	-112	1.769
43	0,0276	117,0	25,7	993	887	-112	1.769
44	1,6308	127,1	97,0	1.327	868	0	2.195
45	1,6308	155,0	97,0	1.960	868	0	2.828
46	1,6308	226,9	97,0	4.169	868	0	5.038
47	0,6278	227,2	97,0	4.180	868	0	3.169
48	0,9953	226,9	97,0	4.169	868	0	5.038
49	0,9655	309,0	97,0	20.071	868	0	20.940
50	0,6090	320,6	97,0	20.412	868	0	12.959
51	1,5818	313,2	97,0	20.197	868	0	21.065
52	1,5818	500,0	97,0	25.291	868	0	26.159
53	0,9133	25,0	0,0	0	1.754	-1.702	52
54	0,7078	225,0	0,0	1.407	1.754	-1.702	1.459
55	0,0849	24,5	12,4	6.275	872.786	-3.704	875.357
56	0,0849	20,5	4,5	4.134	872.786	-3.704	873.216
57	0,0355	44,6	4,5	4.173	163.709	-2.831	165.051
58	0,0379	40,0	4,5	4.166	169.478	-2.941	170.703
59	0,1228	25,2	4,5	4.141	655.678	-4.120	655.699
60	0,1111	25,2	4,5	4.141	655.678	-4.120	655.699
61	1,0251	160,1	0,0	1.195	4.265	-2.315	3.145
62	0,0117	25,2	4,5	4.141	655.678	-4.120	655.699
<i>CW E-109 in</i>	0,9712	30,0	4,0	12	868	0	880
<i>CW E-109 out</i>	0,9712	45,0	4,0	58	868	0	927
<i>CW CO2 in</i>	20,7349	30,0	4,0	12	868	0	880
<i>CW CO2 out</i>	20,7349	45,0	4,0	58	868	0	927
<i>Cond Turb (in)</i>	0,8409	58,0	2,8	138	868	0	1.007
<i>Cond Turb (out)</i>	0,8409	104,5	2,1	713	868	0	1.581
<i>BFW E-102 (in)</i>	0,3855	122,5	97,0	1.234	868	0	2.103
<i>BFW E-102 (out)</i>	0,3855	141,9	97,0	1.647	868	0	2.516
<i>HP Purge</i>	0,0355	49,2	30,0	8.435	163.701	-2.831	169.304
<i>LP Purge</i>	0,0024	-28,7	4,5	4.319	256.148	-3.343	257.123

Onde:

- *BFW* – água de alimentação de caldeira
- *CW* – água de resfriamento

- *HP Purge* – purga de alta pressão da síntese de amônia
- *LP Purge* – purga de baixa pressão da síntese de amônia
- *In* - entrada
- *Out* – saída

Tabela 32 – Exergia das correntes do processo para a nova configuração da planta - seção de síntese de amônia – Caso “Otimizado”

Corrente	Vazão	T	P	Exergia Física	Exergia Química	Exergia Mistura	Exergia Total
	kgmol/s	°C	kgf/cm ² a	kJ/kgmol	kJ/kgmol	kJ/kgmol	kJ/kgmol
40	0,8775	37,2	22,2	7.750	176.740	-1.629	182.861
63	0,9481	33,2	51,6	9.824	180.653	-1.581	188.896
64	0,9481	112,0	96,5	11.732	180.651	-1.581	190.803
65	0,9755	-16,1	96,5	11.507	185.474	-1.841	195.140
66	0,9755	36,0	122,6	12.043	185.474	-1.841	195.676
67	3,0145	36,7	122,3	12.031	200.146	-2.267	209.910
68	3,0145	51,3	138,7	12.390	200.146	-2.267	210.270
69	3,0145	180,0	138,0	13.244	200.146	-2.267	211.123
70	3,0145	275,0	137,3	14.380	200.146	-2.267	212.260
71	3,0145	370,0	136,6	15.820	200.146	-2.267	213.700
72	2,7894	498,7	135,9	18.354	215.006	-2.733	230.627
73	2,7894	385,0	135,2	16.150	215.006	-2.733	228.422
74	2,6750	452,0	134,5	17.480	223.511	-2.900	238.091
75	2,6750	385,0	133,8	16.177	223.511	-2.900	236.788
76	2,5974	431,1	133,1	17.092	229.706	-2.992	243.806
77	2,5974	332,1	132,4	15.238	229.706	-2.992	241.952
78	2,5974	232,0	131,7	13.693	229.706	-2.992	240.407
79	2,5974	130,1	131,0	12.566	229.706	-2.992	239.280
80	2,5974	40,0	130,3	12.041	229.706	-2.992	238.755
81	2,5974	32,1	129,6	11.994	229.706	-2.992	238.708
82	2,4296	32,1	129,5	12.098	222.269	-2.887	231.480
83	0,1664	32,1	129,5	6.111	337.926	-175	343.862
84	2,4296	1,5	128,8	12.153	222.269	-2.887	231.535
85	2,4296	-7,2	128,1	12.200	222.269	-2.887	231.582
86	2,4296	-21,0	127,4	12.308	222.269	-2.887	231.690
87	2,1504	-21,0	127,4	12.251	207.166	-2.413	217.004
88	0,2793	-21,0	127,4	6.295	338.572	-67	344.801
89	2,1504	0,0	126,6	12.147	207.166	-2.413	216.899
90	2,1504	37,0	125,9	12.104	207.166	-2.413	216.856
91	2,0390	37,0	125,9	12.104	207.166	-2.413	216.856
92	0,1114	37,0	125,9	12.104	207.166	-2.413	216.856
93	0,1114	5,0	125,6	12.112	207.166	-2.413	216.864

(Continua)

Tabela 32 - Exergia das correntes do processo para a nova configuração da planta - seção de síntese de amônia – Caso “Otimizado”

Corrente	Vazão	T	P	Exergia Física	Exergia Química	Exergia Mistura	Exergia Total
	kgmol/s	°C	kgf/cm ² a	kJ/kgmol	kJ/kgmol	kJ/kgmol	kJ/kgmol
94	0,1114	-26,5	124,9	12.252	207.166	-2.413	217.004
95	0,0005	-26,5	124,9	6.364	338.602	-58	344.908
96	0,1109	-26,5	124,9	12.235	206.594	-2.381	216.448
97	0,1109	5,3	124,5	12.091	206.594	-2.381	216.304
98	0,1109	4,6	62,0	10.295	206.594	-2.381	214.508
99	0,0202	19,7	62,0	154	789	-762	181
100	0,0185	40,0	62,5	175	868	0	1.044
101	0,1092	29,7	61,8	10.269	204.170	-2.225	212.214
102	0,0355	49,2	30,0	8.466	163.777	-2.832	169.411
103	0,0607	20,2	60,0	10.204	225.070	-876	234.398
104a	0,0595	20,2	60,0	10.204	225.070	-876	234.398
104b	0,0129	16,3	29,0	8.401	217.091	-1.315	224.177
105	0,0012	20,2	60,0	10.204	225.070	-876	234.398
106	0,0343	-20,2	96,5	6.180	338.572	-67	344.686
107	0,2450	-21,0	127,4	6.295	338.572	-67	344.801
108	0,2450	-18,3	18,0	5.880	338.572	-67	344.385
109	0,0005	-23,8	18,0	5.954	338.602	-58	344.498
110	0,1664	30,2	18,0	5.677	337.926	-175	343.428
111	0,0059	-16,1	96,5	5.643	325.474	-339	330.778
112	0,0059	-14,2	18,5	5.355	319.901	-339	324.918
113	0,0029	2,9	18,0	7.225	272.484	-3.531	276.179
114	0,4148	2,9	18,0	5.618	338.656	-33	344.242
115	0,0029	2,7	17,2	7.114	272.484	-3.531	276.067
116	0,4115	26,0	17,3	5.542	338.656	-33	344.166
117	0,4114	26,0	17,3	5.541	338.656	-31	344.166
118	0,0001	26,0	17,3	6.995	311.596	-2.838	315.753
119	0,0030	-26,5	16,6	7.834	274.149	-3.531	278.452
120	0,0024	-26,5	16,6	7.200	256.383	-3.345	260.239
121	0,0007	-26,5	16,6	5.956	338.766	-16	344.707
122	0,4121	25,9	16,6	5.539	338.661	-31	344.169
123	0,4350	227,2	97,0	4.169	868		5.038
124	0,4220	309,0	97,0	20.071	868		20.940
Blow down D-103	0,0131	308,1	97,0	20.043	868		20.912
Tanque	0,0029	-28,6	0,3	5.918	338.520	-9	344.429
LP Purge	0,0024	-28,7	4,5	4.325	256.383	-3.345	257.364
AGR E-119 (in)	7,9530	30,0	4,0	12	868		880

(Continua)

Tabela 32 - Exergia das correntes do processo para a nova configuração da planta - seção de síntese de amônia – Caso “Otimizado”

(Conclusão)

Corrente	Vazão	T	P	Exergia Física	Exergia Química	Exergia Mistura	Exergia Total
	kgmol/s	°C	kgf/cm ² a	kJ/kgmol	kJ/kgmol	kJ/kgmol	kJ/kgmol
AGR E-119 (out)	7,9530	45,0	4,0	58	868		927
NH3_R (in) E-115	0,3041	-4,8	3,5	5.586	340.897		346.385
NH3_R (out) E-115	0,3041	0,2	3,4	3.559	340.897		344.358
NH3_R (in) E-117	0,0918	-28,6	0,3	5.397	338.660		344.057
NH3_R (out) E-117	0,0918	-28,6	0,3	726	338.660		339.386
NH3_R (in) E-124	0,0008	-28,6	0,3	5.397	338.660		344.057
NH3_R (out) E-124	0,0008	-28,6	0,3	726	338.660		339.386
NH3_R (in) E-125	0,4290	31,0	17,0	5.567	340.897	-98	346.366
NH3_R (out) E-125	0,4290	1,6	16,6	5.640	340.897	-98	346.438
NH3_R (in) E-135	0,0056	-28,6	0,3	5.397	338.660		344.057
NH3_R (out) E-135	0,0056	-28,6	0,3	726	338.660		339.386

Onde

- AGR – água de resfriamento
- LP Purge – Purga de baixa pressão
- NH3_R refere-se a amônia refrigerante.

7.3.1 Exergia destruída nos equipamentos de processo

A partir das Tabelas 31 e 32 foi possível calcular a exergia destruída nos equipamentos do processo. Estes resultados são mostrados nas Tabelas 33 e 34 para a seção de preparação e purificação de gás de síntese e seção de síntese de amônia, respetivamente. A exergia destruída foi calculada a partir da eq. (5.20a) e eq. (5.20b) aplicada a cada um dos equipamentos.

Tabela 33 – Exergia Destruída nos equipamentos da seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso “Otimizado”

Equipamento	Descrição	Exergia destruída (kW)	Contribuição do equipamento na exergia destruída (%)
C-101	Compressor de Matéria Prima	609	1,0%
M-101	Misturador reciclo de H ₂	29	0,0%
E-101	Pre aquecedor de carga	209	0,3%
R-101/102	Sistema de Hidrodessulfurização	705	1,1%
E-102	Resfriador da corrente de reciclo	23	0,0%
VLV-100	Válvula de controle de vazão	3	0,0%
Heat loss 1	Perda de calor tubulação	173	0,3%
M-102	Misturador Gas/Vapor (1)	1.853	3,0%
R-103	Pre Reformador	1.432	2,3%
M-103	Misturador Gas/Vapor (2)	653	1,0%
H-101	Reformador Primário	33.216	53,1%
C-102	Compressor de Ar	1.115	1,8%
R-104	Reformador Secundário	8.293	13,3%
E-103/D-103	Caldeira de Recuperação de Calor	4.905	7,8%
R-105	Shift de alta temperatura	155	0,2%
E-104	Pre aquecedor do Metanador	214	0,3%
E-105	Aquecedor de água de caldeira	926	1,5%
M-104	Misturador Gas/Condensado	157	0,2%
R-106	Shift de baixa temperatura	1.851	2,9%
CO ₂	Remoção de CO ₂	4.686	7,5%
E-107	Aquecedor do Metanador	458	0,7%
M-105	Misturador Gas/Gas Metanador	142	0,2%
R-107	Metanador	119	0,2%
E-108	Pre resfriador de gás de síntese	177	0,3%
E-109	Resfriador de gás de síntese	71	0,1%
VLV-100	Rebaixamento P gás combustível	182	0,3%
VLV-101	Rebaixamento P Purga alta pressão	151	0,2%
M-106	Misturador gás de purga	4	0,0%
M-107	Misturador gás combustível/purga	80	0,1%
TOTAL		62.590	100,0%

Tabela 34 – Exergia Destruída nos equipamentos da seção de síntese de amônia – Caso “Otimizado”

Equipamento	Descrição	Taxa de Exergia Destruída	Contribuição do equipamento na exergia destruída
		kW	%
C103	Compressão gas de síntese	2.500	20,1
Lavagem com amônia	Sistem de lavagem com amônia	481	3,9
Mix-109	Misturador gás síntese/loop	277	2,2
C-103 (R)	Compressor Reciclo	284	2,3
E-129	Aquecedor de gás de síntese (1)	352	2,8
E-130	Aquecedor de gás de síntese (2)	588	4,7
E-131	Aquecedor de gás de síntese (3)	475	3,8
R-108	Reatores Síntese de amônia	894	7,2
R-109	Reatores Síntese de amônia	257	2,1
R-110	Reatores Síntese de amônia	136	1,1
E-132	Caldeira recuperação calor	2.717	21,8
E-119	Condensador de gás de síntese	992	8,0
E-118	Condensador de gás de síntese	214	1,7
V-110	Vaso separador amônia	420	3,4
E-115	Condensador de amônia (1)	481	3,9
E-116	Condensador de amônia (2)	111	0,9
E-117	Condensador de amônia (3)	165	1,3
V-111	Vaso separador amônia	0	0,0
E-134	Resfriador de gás de purga	15	0,1
E-135	Condensador de gás de purga	11	0,1
V-112	Vaso separador amônia	0	0,0
VLV-110	Controlador de pressão gás de purga	199	1,6
T-100	Torre lavagem gás de purga	640	5,1
H2	Recuperação de H2	20	0,2
VLV-101	Controlador de nível Lavagem com amônia	34	0,3
VLV-102	Controlador de nível V-110	72	0,6
VLV-103	Controlador de nível VLV-110	102	0,8
VLV-112	Controlador de nível VLV-111	0	0,0
V-113	Vaso coletor de amônia	0	0,0
VLV-107	Controle de pressão purga	0	0,0
E-125	Aquecedor de amônia	0	0,0
E-124	Resfriador de gás de purga	1	0,0
V-115	Vaso separador de amônia	0	0,0
VLV-108	Controle de pressão de purga	7	0,1
V-114	Vaso acumulador de amônia	2	0,0
TOTAL		12.450	100,0%

7.3.2 Eficiência exergética

A eficiência exergética de cada equipamento da planta foi calculada a partir da eq. (5.21) e pelo mesmo método de cálculo dos equipamentos do Caso Base. Desta maneira, as mesmas relações entre exergia disponível e exergia utilizada das eq. (6.2) a (6.11) se aplicam e os resultados dos cálculos da eficiência exergética dos equipamentos são mostrados nas Tabelas 35 e 36 para a seção de preparação e purificação do gás de síntese e síntese de amônia, respectivamente.

Tabela 35 – Eficiência exergética dos equipamentos da seção de preparação e purificação de gás de síntese – Caso “Otimizado”

Equipamento	Descrição	Eficiência Exergética (%)
C-101	Compressor de Matéria Prima	49,2
M-101	Misturador reciclo de H ₂	100,0
E-101	Pre aquecedor de carga	85,8
R-101/102	Sistema de Hidrodessulfurização	99,8
E-102	Resfriador da corrente de reciclo	87,3
VLV-100	Válvula de controle de vazão	100,0
M-102	Misturador Gas/Vapor (1)	99,0
R-103	Pre Reformador	99,2
M-103	Misturador Gas/Vapor (2)	99,6
H-101	Reformador Primário	49,6
C-102	Compressor de Ar	83,4
R-104	Reformador Secundário	96,0
E-103/D-103	Caldeira de Recuperação de Calor	76,3
R-105	Shift de alta temperatura	99,9
E-104	Pre aquecedor do Metanador	79,7
E-105	Aquecedor de água de caldeira	79,6
M-104	Misturador Gas/Condensado	99,9
R-106	Shift de baixa temperatura	98,9
CO ₂	Remoção de CO ₂	97,5
E-107	Aquecedor do Metanador	73,4
M-105	Misturador Gas/Gas Metanador	99,9
R-107	Metanador	99,9
E-108	Pre resfriador de gás de síntese	73,2
E-109	Resfriador de gás de síntese	38,9
VLV-100	Rebaixamento pressão gás combustível	99,8
VLV-101	Rebaixamento pressão Purga alta pressão	97,5
M-106	Misturador gás de purga	99,9
M-107	Misturador gás combustível/purga	99,9

Tabela 36 – Eficiência exergética dos equipamentos da seção de síntese de amônia – Caso “Otimizado”

Equipamento	Descrição	Eficiência Exergética (%)
C103	Compressão Gas de Síntese	70,5%
Lavagem com amônia	Lavagem com amônia	96,8%
Mix-109	Misturador gas síntese/loop	100,0%
C-103 (R)	Compressor Reciclo	79,3%
E-129	Aquecedor de gás de síntese (1)	88,0%
E-130	Aquecedor de gás de síntese (2)	85,4%
E-131	Aquecedor de gás de síntese (3)	90,1%
R-108	Reatores Síntese de amônia	99,9%
R-109	Reatores Síntese de amônia	100,0%
R-110	Reatores Síntese de amônia	100,0%
E-132	Caldeira recuperação calor	71,8%
E-119	Condensador de gás de síntese	27,2%
E-118	Condensador de gás de síntese	75,3%
V-110	Vaso separador Amônia	99,9%
E-115	Condensador de amônia (1)	21,9%
E-116	Condensador de amônia (2)	50,4%
E-117	Condensador de amônia (3)	61,5%
V-111	Vaso separador amônia	100,0%
E-134	Resfriador de gas de purga	5,5%
E-135	Condensador de gas de purga	59,4%
V-112	Vaso separador amônia	100,0%
VLV-110	Controlador de pressão gas de purga	99,2%
T-100	Torre lavagem gas de purga	97,3%
H2	Recuperação de H2	99,9%
VLV-101	Controlador de nível Lavagem com amônia	98,2%
VLV-102	Controlador de nível V-110	99,9%
VLV-103	Controlador de nível VLV-110	99,9%
VLV-112	Controlador de nível VLV-111	99,9%
V-113	Vaso coletor de amônia	100,0%
VLV-107	Controle de pressão purga	100,0%
E-125	Aquecedor de amônia	100,0%
E-124	Resfriador de gas de purga	100,0%
V-115	Vaso separador de amônia	100,0%
VLV-108	Controle de pressão de purga	100,0%
V-114	Vaso acumulador de amônia	100,0%

7.3.3 Análise exergética do reformador primário

A análise exergética mais detalhada do reformador primário foi realizada para o Caso “Otimizado” da mesma maneira que para o Caso Base. A Figura 29 mostra o esquema das subdivisões do reformador primário e o balanço de exergia das correntes.

Figura 29 Contribuição dos componentes do Reformador Primário na Exergia Destruída – Caso “Otimizado”

A exergia específica das correntes, expressa em Gcal/(t NH_3), foi determinada pela relação entre o valor da exergia total calculada para a corrente pela vazão de amônia referente a produção.

A exergia destruída (I) na seção de radiação e convecção foram calculadas pelo mesmo método apresentado no estudo do Caso Base e conforme as eq. (6.12) a (6.16). As modificações do arranjo para recuperação de calor na seção de convecção são representadas pela Figura 30.

Figura 30 – Configuração convecção reformador primário – Caso “Otimizado”

7.3.4 Eficiência exergética da síntese de amônia

A eficiência do *loop* de síntese de amônia depende fortemente do grau de conversão e da razão de reciclo. A razão de reciclo do gás de síntese é a relação entre a vazão molar entre a vazão de recirculação da síntese de amônia e a vazão de gás de síntese que alimenta a síntese de amônia mostrada nas eq. (6.17) e (6.18). Os resultados da aplicação destas equações são mostrados na Tabela 37.

Tabela 37 – Parâmetros básicos do loop de síntese – Caso “Otimizado”

Parâmetro		Unidade	Caso 1
Concentração de amônia, entrada	$X_{NH_3, entrada}$	% mol	0,0236
Concentração de amônia, saída	$X_{NH_3, saída}$	% mol	0,1879
Grau de conversão	Y		0,1383
Vazão molar gás entrada reator	$M_{gás}$	kgmol/h	10.852
Vazão molar amônia	$M_{amônia}$	kgmol/h	1.494
Razão de reciclo	N		52,52

A eficiência exergética da síntese amônia é calculada pela eq. (7.1):

$$\varepsilon = \frac{\dot{B}_{\text{amônia}} + \dot{B}_{\text{HP}} + \dot{B}_{\text{LP}} + \dot{B}_{\text{reciclo H}_2} + \dot{B}_{\text{água resf}} + \dot{B}_{\text{refrigeração}} + Q_{\text{geração vapor}}}{\dot{B}_{\text{gás make-up}} + \dot{B}_{\text{água}} + \sum W_{\text{compressor}}} \quad (7.1)$$

O balanço de exergia da síntese de amônia é mostrado na Tabela 38:

Tabela 38 – Balanço de exergia da síntese de amônia – Caso “Otimizado”

Fluxo de Exergia	Corrente	Exergia (kW)
Correntes de entrada		
Gás de síntese	40	160.465
Potência compressor gás de síntese		8.156
Água lavagem com amônia	100	19
Total correntes de entrada		168.640
Correntes de saída (úteis)		
Amônia (produto)	122	142.813
Purga de alta pressão	102	6.020
Purga de baixa pressão	LP Purge	610
Geração de vapor (recuperação de calor)		6.645
Aquamônia	99	4
Reciclo Hidrogênio	105	273
Total correntes de saída		156.365
Exergia total perdida		12.275
Eficiência exergetica (%)		92,7%

7.3.5 Discussão dos resultados

A exergia destruída na preparação e purificação do gás de síntese para o Caso “Otimizado” foi 62.590 kW, equivalente a 2,115 Gcal/(t NH₃). Uma redução de 0,502 Gcal/(t NH₃) em relação à 2,617 Gcal/(t NH₃) de exergia destruída no Caso Base, ou seja, redução de 19%. A seção de reforma continua como a maior responsável pela exergia destruída em todo o processo. O reformador primário é responsável por 1,123 Gcal/(t NH₃) da exergia destruída, a maior contribuição na destruição de exergia e equivalente a 53,1% de 2,115 Gcal/(t NH₃). A redução da exergia destruída no reformador primário em relação ao Caso Base foi de 0,302 Gcal/(t NH₃). As principais causas do aumento da eficiência termodinâmica foram:

- Redução da razão vapor/carbono
- Aumento da temperatura de entrada
- Melhor recuperação de energia com pré-aquecimento do ar de combustão e redução da temperatura dos gases de combustão enviados para atmosfera
- Recuperação de hidrogênio do gás de purga

Segundo as Tabelas 26 e 36, a eficiência exergética do reformador primário aumentou de 45,4% para 49,6%. Apesar das melhorias no processo, o reformador primário continua apresentando baixa eficiência exergética, que está associada às irreversibilidades das reações de combustão, diferença de temperatura entre as correntes de processo e gases de combustão na recuperação de energia e também à temperatura de saída dos gases de combustão na chaminé.

Na análise detalhada do reformador primário, mostrado na Figura 29, pode-se notar que a exergia destruída na seção de radiação reduziu de 1,051 Gcal/(t NH₃) no Caso Base para 0,612 Gcal/(t NH₃) no Caso “Otimizado” 0,612 Gcal/(t NH₃), principalmente por causa da redução da razão vapor/carbono, da temperatura de alimentação que aumentou para 550°C, do pré-aquecimento do ar de combustão até 225°C e da recuperação de hidrogênio do gás de síntese, que permitiu reduzir o consumo de gás de 0,4703 kgmol de gás /kgmol NH₃ para 0,4659 kgmol de gás/kgmol de NH₃.

O valor da exergia destruída de 0,612 Gcal/(t NH₃) é composto por 0,393 Gcal/(t NH₃) das reações de combustão e 0,219 Gcal/(t NH₃) devido a reação de reforma. Assim sendo, 54,5% da exergia destruída no reformador primário no Caso “Otimizado” é perdida devido as reações de combustão. A redução das irreversibilidades no reformador primário referente as reações de combustão foi de 51,8%, ou seja, reduziu de 0,759 Gcal/(t NH₃) no Caso Base para 0,393 Gcal/(t NH₃) no Caso “Otimizado”.

A exergia perdida na seção de convecção do reformador primário no Caso “Otimizado” é 0,511 Gcal/(t NH₃). Este valor é bem maior que 0,374 Gcal/(t NH₃) encontrado para o Caso Base. Isto acontece porque há mais correntes para recuperação de energia no Caso “Otimizado” que no Caso Base, como a recuperação de energia para aquecimento da corrente de alimentação do pré-reformador, do reformador primário e do ar de combustão. O rearranjo da seção de convecção para aumentar a recuperação de energia resultou, conseqüentemente aumentou a exergia destruída nesta seção do

reformador primário (Figuras 18 e 22). Contudo, o desempenho termodinâmico global do reformador primário para o Caso “Otimizado” é melhor que o Caso Base.

O segundo equipamento com maior contribuição na exergia destruída é novamente o reformador secundário (R-104), com 0,280 Gcal/(t NH₃) da exergia destruída na seção de preparação e purificação do gás de síntese, ou seja, 13,3%. Este valor tem contribuição percentual maior que o resultado para o Caso Base em relação à exergia destruída pois a exergia destruída do Caso “Otimizado” é menor. Todavia, a contribuição absoluta teve uma variação muito pequena. Além disso, e como pode ser observado na Tabela 36, o reformador secundário tem eficiência exergética de 96%, tão alta quanto o resultado do Caso Base e também bem maior que o reformador primário.

Além desses dois equipamentos, a caldeira de recuperação de energia da reforma (E-103/D-103) tem uma contribuição importante para a exergia destruída na seção de preparação e purificação de gás de síntese e de 0,166 Gcal/(t NH₃), equivalente a 7,8% desta seção. A diferença em relação ao Caso Base é devido a menor geração de vapor pela menor vazão de gás, resultado tanto da redução da razão vapor carbono quanto pela menor vazão de matéria prima, esta última por causa da recuperação de hidrogênio do gás de síntese.

A reforma a vapor, composta pelo reformador primário, reformador secundário, caldeiras de recuperação de calor e incluindo também o pré-reformador adiabático (R-103), é responsável por 1,617 Gcal/(t NH₃) da destruição de exergia, equivalente a 76,5% do valor de 1,123 Gcal/(t NH₃) da seção de preparação e purificação de gás de síntese no Caso “Otimizado”. A redução da exergia destruída na seção de reforma no Caso “Otimizado” foi de 0,332 Gcal/(t NH₃) em relação ao Caso Base e as melhorias no reformador primário correspondem a 91% desta redução de exergia destruída.

Os reatores de conversão de CO para CO₂ de alta e baixa temperatura, R-105 e R-106, respectivamente, bem como o metanador (R-107) também apresentam uma contribuição muito pequena na exergia destruída na seção de preparação e purificação de gás de síntese, com valor equivalente a 3,4%.

Os trocadores de calor, tanto para recuperação de energia para geração de vapor como aquecimento e resfriamento dos gases contribuem com 11,2% de 2,115

Gcal/(t NH₃) de exergia destruída na seção de preparação e purificação de gás de síntese. A principal contribuição para destruição de exergia é a caldeira de recuperação de energia para geração de vapor (E-103/D-103). A eficiência exergética deste trocador de calor é de 76,3%.

Os trocadores de calor E-107, E-108 e E-109 apesar de apresentarem uma pequena contribuição na exergia destruída, apresentam eficiência exergética abaixo de 75%, sendo 73,4%, 73,2,5% e 38,9%, respectivamente. A principal causa é a diferença de temperatura entre os terminais quentes e frios dos trocadores de calor. Como não foi estudada nenhuma melhoria para estes equipamentos, os resultados foram praticamente os mesmos do Caso Base.

A remoção de CO₂ é responsável por 7,5% da exergia destruída na seção de preparação e purificação de gás de síntese e tem 97,5% de eficiência exergética. Nesta etapa do processo também pode ser observado o impacto da redução da vazão carbono e recuperação de hidrogênio do gás de purga, que resultam em menor vazão de gás para a seção, e consequentemente, menor destruição da exergia.

Em relação à síntese de amônia, na Tabela 38 pode ser observado que a concentração de amônia na saída dos conversores é 0,1879 mol e o grau de conversão é 0,1383, ambos valores maiores que os do Caso Base (Tabela 28). Isto deve-se a recuperação de hidrogênio do gás de purga, que permitiu aumentar a vazão da purga de alta pressão e, consequentemente, reduzir a concentração de inertes no *loop* de síntese. A menor concentração de inertes permite uma maior conversão de hidrogênio e nitrogênio em amônia por passe no reator de síntese de amônia e, como resultado, menor recirculação de gás pelo *loop* de síntese. Isto é notado na razão de reciclo, que reduziu do Caso Base para o Caso “Otimizado” de 60,4 para 52,5, respectivamente. A redução de vazão de recirculação implica em menor perda de carga no *loop* de síntese e menor consumo de energia para a compressão, tanto do gás de síntese quanto na recirculação.

Além disso, a remoção de água do gás que alimenta o *loop* de síntese de amônia permite que esta corrente seja misturada diretamente na corrente que alimenta os reatores de síntese, sem passar pela etapa de condensação de amônia conforme os

fluxogramas Figura 24 e 28. Esta modificação também resulta em menor recirculação do gás pelo *loop* de síntese e menor consumo de energia.

Como resultado destas modificações, a exergia destruída no loop de síntese reduziu de 0,464 Gcal/(t NH₃) para 0,421 Gcal/(t NH₃). Contudo, o impacto na eficiência exergética é muito pequeno, aumentando apenas de 92,2% para 92,7%.

A destruição de exergia na síntese de amônia é mostrada na Tabela 38. Diferentemente do caso base, a maior destruição de exergia está nos reatores de síntese, composto pelos próprios reatores de síntese e por trocadores de calor para recuperação de energia e geração de vapor. Estes equipamentos são responsáveis por 0,135 Gcal/(t NH₃) da exergia destruída, equivalente a 32,2% de 0,421 Gcal/(t NH₃). A recuperação de energia para geração de vapor é responsável por aproximadamente 68% destes 32,2% da exergia destruída destes equipamentos. As alterações do *loop* de síntese resultaram em menor circulação de gás da síntese de amônia. A menor recirculação resulta em menor perda de carga do gás recirculando pelo *loop* de síntese. Esta combinação reduziu o trabalho requerido para compressão do gás de síntese, tanto do compressor de gás de síntese como do compressor de recirculação. Como resultado, a exergia destruída na compressão é menor para o Caso “Otimizado” de tal maneira que os reatores de síntese de amônia tem maior contribuição na exergia destruída.

A compressão de gás de síntese é a segunda maior fonte de irreversibilidade com uma contribuição de 0,084 Gcal/(t NH₃) ou 20,1% da exergia destruída da seção de síntese de amônia. A diferença de temperatura entre o gás de processo e a água de resfriamento nos trocadores de calor inter-estágios de compressão tem impacto na exergia destruída na compressão.

Em relação aos trocadores de calor, novamente pode ser verificado que os equipamentos com maiores diferenças de temperatura entre as correntes de processo apresentam as menores eficiências exergéticas.

7.3.6 Eficiência exergética global da planta

A exergia total destruída esperada para o processo do Caso “Otimizado” é mostrada na Tabela 39 e foi determinada pela mesma relação da eq. (6.20).

A entrada total de exergia é 8,33 Gcal/(t NH₃), sendo 69,5% é referente à matéria prima e 30,2% referente ao gás combustível, ou seja, 98,8% da alimentação de exergia no processo é referente à matéria prima.

A exergia na corrente de produto é de 4,81 Gcal/(t NH₃). A diferença de 3,52 Gcal/(t NH₃) entre a alimentação total de gás na planta e a corrente de amônia produto é a exergia não usada, ou seja, a exergia destruída e a exergia perdida no processo. A eficiência exergética do processo no Caso “Otimizado” foi de 57,74%.

Tabela 39 – Eficiência exergética global do processo - Caso “Otimizado”

Fluxo de Exergia	Corrente	Exergia (kW)	Exergia específica (Gcal/t NH₃)
Entrada			
Gás de Processo	1	169.236	5,72
Gás combustível	54	74.308	2,51
Vapor importado		2.914	0,10
Total		246.458	8,33
Exergia destruída			
Preparação e purificação		62.972	2,13
Síntese de amônia		12.617	0,43
Total		75.589	2,56
Exergia Perdida			
CO ₂	41	5.095	0,17
Água de resfriamento		3.649	0,12
Chaminé	60	3.224	0,11
Vapor		1.951	0,07
Água de caldeira		3.603	0,12
Outras		2.155	0,37
Total		19.678	0,97
Exergia não usada			3,52
Amônia	112	143.311	4,81
Eficiência termodinâmica		57,74%	

A exergia total destruída reduziu de 96.413 kW para 75.589kW, equivalente a 0,53 Gcal/(t NH₃), ou seja, 17% em relação ao Caso Base. Do valor de 62.972 kW de exergia destruída, a etapa de preparação e purificação do gás de síntese é responsável por 83%, sendo a reforma a vapor responsável por 64% da exergia total destruída, e o reformador primário por 44% da exergia destruída.

Devido à menor razão vapor carbono e ao aumento de temperatura de alimentação do reformador primário, o consumo de gás combustível é menor e, consequentemente, a exergia destruída na seção de radiação diminuiu de 1,051 para 0,612, ou seja, 34% para 24% do valor total em cada caso. Contudo, a maior recuperação de energia na seção de convecção resultou em aumento na contribuição da exergia total destruída de 12% no Caso Base para 20% no Caso “Otimizado”.

A exergia perdida reduziu de 1,07 Gcal/(t NH₃) para 0,98 Gcal/(t NH₃) principalmente por causa da redução de temperatura dos gases de combustão enviados para atmosfera, que reduziu de 6.792kW para 3.224kW, redução de aproximadamente 50%.

Para efeito de comparação do desempenho da planta em estudo com um processo moderno, a Tabela 40 mostra a análise exérgica de uma planta de baixo consumo energético, do Caso Base e do Caso “Otimizado”.

Pode ser observado que a entrada de exergia para a corrente de gás de processo são muito próximas e a diferença é devido a composição do gás, que para o processo de baixo consumo de energia foi considerada somente como metano e para o Caso Base e “Otimizado” há compostos como etano, propano e butano, que têm exergia química padrão maiores que a do metano (KOTAS, 1995).

Em relação ao gás combustível, uma das principais diferenças que pode ser mencionada é a razão vapor/carbono de 2,5 adotada para o processo de baixo consumo de energia (NIELSEN, 1995). No presente trabalho, os valores de razão vapor/carbono para o Caso Base e Caso “Otimizado” foram de 3,9 e 3,2, respectivamente.

Tabela 40: Eficiência exergética do processo de uma planta de baixo consumo de energia, Caso Base e Caso “Otimizado”

Fluxo de Exergia		Processo de baixo consumo de energia	Caso Base	Caso “Otimizado”
Entrada				
Gás de Processo	Gcal/t	5,56	5,77	5,72
Gás combustível	Gcal/t	1,77	2,98	2,51
Vapor importado	Gcal/t	-	0,22	0,10
Total	Gcal/t	7,33	8,96	8,33
Exergia destruída	Gcal/t			
Preparação e purificação	Gcal/t	1,93	2,62	2,13
Síntese de amônia	Gcal/t	0,37	0,46	0,43
Total		2,30	3,08	2,54
Exergia Perdida	Gcal/t	0,22	1,07	0,98
Exergia não usada	Gcal/t	2,52	4,15	3,52
Amônia	Gcal/t	4,81	4,81	4,81
Eficiência termodinâmica	%	65,6	53,7	57,7

Fonte: Nielsen et al. (1995)

A exergia destruída para o Caso “Otimizado” está bem mais próxima ao do processo de referência que é de 2,30 Gcal/(t NH₃), sendo a diferença de 0,24 Gcal/(t NH₃).

As demais irreversibilidades do processo podem ser atribuídas a integração energética e a recuperação de energia entre as correntes do processo, que permite melhor configuração em um processo novo que em modificações de plantas existentes.

Finalmente, a eficiência exergética do processo de baixo consumo de referência é de 65,6%, aproximadamente 14% acima do Caso “Otimizado” que é de 57,7%.

8 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nos Capítulos 6 e 7 foram desenvolvidos estudos de análise exergética para duas configurações diferentes de uma planta existente de produção de amônia pelo processo de reforma a vapor. Neste capítulo é apresentado um *quadro geral dos resultados* mais significativos para aumento da eficiência exergética do processo.

O balanço global de exergia para o Caso Base e Caso “Otimizado” é mostrado na Tabela 40, que encontra-se Capítulo 7 – Análise Exergética do Caso “Otimizado”. A eficiência exergética do processo aumentou de 53,7% no Caso Base e para 57,7% no Caso “Otimizado”. Estes valores são típicos para as características da idade tecnológica, integração energética e configuração deste processo. Outros estudos de análise exergética de processos de reforma a vapor foram utilizados para validar estes resultados. Os valores encontrados na literatura, e citadas neste trabalho, foram entre 44% e 67%.

A maior parte da entrada de exergia do processo está associada com a matéria prima, principalmente por causa da exergia química. As correntes de gás de processo e gás combustível são responsáveis por quase toda a exergia que alimenta o processo.

A maioria das saídas de exergia do processo estão associadas a água de resfriamento, gases de combustão, corrente de CO₂ e a corrente de amônia. As correntes de água de resfriamento, gases de combustão e CO₂ estão computadas na exergia perdida, e representam uma pequena parcela da saída de exergia.

A exergia associada a água de resfriamento é pequena por causa da temperatura da corrente, que é próxima da temperatura de referência. A exergia associada as correntes de chaminé, gases de combustão e CO₂, é principalmente por causa da exergia química, mas os valores também são pequenos. Estas correntes são mais importantes em base energética que em base exergética.

A corrente de amônia é responsável pela maior saída de exergia, principalmente por causa da exergia química da corrente material.

A análise exergética deste processo foi dividida em duas etapas: 1) preparação e purificação do gás de síntese e 2) síntese de amônia.

A seção de preparação e purificação de gás de síntese é a maior responsável pela exergia destruída no processo. O reformador primário tem a maior contribuição para a destruição de exergia, principalmente por causa das irreversibilidades associadas as reações de combustão e a grande diferença de temperatura para a transferência de calor.

A análise exergética detalhada do reformador primário para o Caso Base mostrou que a maior parte da exergia é destruída na seção de radiação, onde ocorrem as reações de combustão, e que foram responsáveis por mais da metade da exergia destruída neste equipamento. A eficiência exergética do reformador primário foi de 45,4%.

Diversas modificações foram estudadas para melhorar o desempenho exergético do processo. A redução da razão vapor/carbono, o aumento de temperatura de entrada, a melhor recuperação de energia na seção de convecção, pré-aquecimento do gás de combustão e recuperação de hidrogênio do gás de síntese contribuíram para o aumento da eficiência exergética na seção de preparação e purificação do gás de síntese. Estas modificações permitiram reduzir a quantidade de entrada de exergia e a exergia destruída no processo.

Diferentemente do Caso Base, a análise exergética detalhada do reformador primário para o Caso “Otimizado” mostrou que a maior contribuição da exergia destruída foi na seção de convecção, com 45,5%. O pré-aquecimento do ar de combustão, maior temperatura de entrada do reformador primário e menor razão vapor/carbono resultaram em menor consumo de gás de combustível, e consequentemente, a contribuição das reações de combustão para a destruição de exergia foi significativamente menor. Por outro lado, a maior quantidade de correntes de processo para trocar energia e recuperação de calor na seção de convecção resultou em maior destruição da exergia. Apesar do balanço de exergia do reformador primário ser diferente, o resultado global foi melhor para o Caso “Otimizado”. A eficiência exergética do reformador primário aumentou para 49,6% e a exergia destruída foi 21% menor.

O reformador secundário também tem uma contribuição importante na exergia destruída no processo. O principal elemento que contribui para este resultado é a

reação de combustão que ocorre devido a queima do oxigênio presente na corrente de ar. Apesar de haver reação de combustão, o reformador secundário apresenta eficiência exergética bem mais alta que o reformador primário. A variação absoluta da exergia destruída foi muito pequena entre o Caso Base e o Caso “Otimizado”, porém como a exergia destruída total é menor para o Caso “Otimizado”, a contribuição percentual do reformador secundário para a exergia total destruída em base específica, ou seja, $\text{Gcal}/(\text{t NH}_3)$, é maior para o Caso “Otimizado”.

Os demais reatores de conversão de CO para CO_2 de alta e baixa temperatura, R-105 e R-106, respectivamente, bem como o metanador (R-107) têm uma contribuição muito pequena na exergia destruída em ambos os casos estudados.

Se analisar somente a exergia destruída entre os trocadores de calor, as caldeiras de recuperação de energia da reforma e da síntese de amônia são os maiores responsáveis pela exergia destruída. A caldeira de recuperação de calor da reforma é a principal fonte de irreversibilidade dentre estes equipamentos. A causa é a diferença de temperatura entre os fluidos. Este é um ponto de melhoria para novos projetos e consiste em estudar subsistemas para montar uma rede de trocadores de calor com melhor eficiência exergética individual sem comprometer o resultado global do processo.

A síntese de amônia tem contribuição na exergia destruída bem menor que a etapa preparação e purificação de gás de síntese. A eficiência exergética do *loop* de síntese de amônia depende fortemente do grau de conversão. Quanto mais alta for a conversão menor será a recirculação de gás e, conseqüentemente, menor o consumo de energia para compressão, menor o consumo de energia para resfriamento e condensação de amônia, o que resulta em menor é a destruição de exergia. Apesar da maior conversão dos reatores de síntese de amônia no Caso “Otimizado”, o impacto na eficiência exergética foi pequeno. O aumento da eficiência exergética foi de 92,2% para 92,7%. Estes valores estão no intervalo de valores encontrados na literatura, como os dados mostrados no trabalho de Kirova-Yordanova (2004), que estudou várias configurações de *loop* de síntese de amônia.

As melhorias implementadas na síntese de amônia foram a desidratação do gás de síntese de amônia e recuperação de hidrogênio do gás de purga da síntese de

amônia. Estas melhorias permitiram reduzir a recirculação de gás pelo *loop* de síntese de amônia, diminuir a concentração de inertes e aumentar a conversão dos reatores. Como resultado, aumentou a eficiência da síntese de amônia. Porém o impacto é mais importante em base energética que em base exergética.

9 CONCLUSÃO

Foi realizada análise energética e exergética da produção de amônia pelo processo de reforma a vapor em uma unidade produtiva existente e em duas configurações diferentes. A primeira configuração é a condição atual de operação, Caso Base, que foi comparada com uma segunda configuração, Caso “Otimizado”, na qual foram estudadas as possíveis melhorias decorrentes da evolução tecnológica do processo que podem ser tecnicamente implementadas. Foi possível avaliar os equipamentos e etapas do processo que mais influenciam nos desvios da idealidade do processo.

A configuração do processo do Caso Base foi simulada em Aspen Hysys®, ajustado com dados industriais e o modelo foi validado com dados reais do processo diferentes dos dados utilizados para ajuste, mas não detalhados aqui por não ser escopo principal do presente trabalho. Os resultados da simulação revelaram valores próximos aos dados reais, mostrando que o modelo desenvolvido é confiável e útil para simular novas ou diferentes configurações do processo.

Os resultados obtidos na análise energética e exergética foram comparados ao desempenho de um processo moderno e de baixo consumo de energia, bem como a outros trabalhos disponíveis na literatura, entre eles Riekert (1974), Rosen (1991 e 1996), Nielsen (1995), Kirova-Yordanova (2004), Noelker e Ruether (2011). Os resultados para eficiência exergética do processo e equipamentos estão na faixa de valores encontradas na literatura.

O consumo energético do processo após a implantação das melhorias pode ser reduzido para 8,28 Gcal/(t NH₃), valor abaixo da média das unidades de amônia em operação (IFA 2014). O principal impacto é a redução no consumo de gás combustível, que foi 15,5% menor para o Caso “Otimizado” em relação ao Caso Base.

A preparação e purificação do gás de síntese é a etapa do processo com a maior irreversibilidade e o reformador primário é o equipamento com a maior contribuição na exergia destruída. Observou-se que a irreversibilidade do reformador primário é devido à reação de combustão para fornecimento de energia para a reação endotérmica de reforma. Além disso, os demais equipamentos têm pouco efeito na eficiência global do processo e os ganhos mais significativos de eficiência exergética estão no reformador primário.

A eficiência exergética do processo aumentou de 54,7% para 57,7% com a implementação das melhorias estudadas. A eficiência exergética do reformador primário calculada foi de 45,4% e 51,5% para o Caso Base e Caso “Otimizado”, respectivamente. As melhorias no reformador primário são responsáveis pela redução de 61,5% da exergia destruída.

A eficiência exergética da síntese de amônia tem baixo impacto no resultado global, pois aumentou de 92,2% para 92,7%.

As perdas associadas às emissões atmosféricas como os gases de combustão, corrente de CO_2 e água de resfriamento são mais importantes em base energética e que em base exergética, principalmente porque as pressões e as temperaturas das correntes estão próximas das condições do ambiente de referência. A exergia perdida é devido principalmente aos gases de combustão e a corrente de CO_2 .

A aplicação da segunda lei da termodinâmica revelou a diferença de desempenho termodinâmico dos equipamentos e dos processos estudados que não são obtidos pela abordagem convencional, mostrou-se adequada para identificar, quantificar e localizar as irreversibilidades do processo e pode ser usada para obter estimativas mais precisas do potencial de otimização energética do sistema.

Para trabalhos futuros, sugere-se aplicar o método de análise exergética para avaliação de desempenho energético de outros processos químicos e petroquímicos reais. Trabalhos como a comparação entre eficiências exergéticas de sistemas de vapor de diferentes processos intensivos no consumo de energia como em unidades de produção de amônia, etileno e celulose. Da mesma maneira, a comparação entre eficiências exergéticas de equipamentos como o reformador primário em plantas de amônia, metanol e hidrogênio ou até mesmo com outros processos como os fornos de pirólise na produção de etileno e reforma em processos de refino.

De ponto de vista de métodos, a exergia total de uma corrente ou global de um sistema, calculada pela soma entre a exergia física (incluindo mudança de fase como a geração de vapor), a exergia química (incluindo reações químicas e combustão) e a exergia de mistura, pode levar a resultados distorcidos e dificultar a análise do processo de ponto de vista exergético. Isto pode acontecer em casos de processamento químico industrial onde a exergia química é muito muito mais

significativa para a exergia total de uma corrente e variações na exergia física podem não ser devidamente avaliadas. Como exemplo, no presente caso, a exergia química representa mais de 90% da exergia total da maioria das correntes de processo e a análise de sistemas com processos somente dissipativos, como separadores ou misturadores, resultaram em eficiências exergéticas praticamente em 100%. Portanto deverá ser discutida no futuro como analisar isoladamente cada contribuição dos componentes da exergia de uma corrente material, apesar dessas exergias serem acopladas do ponto de vista de um processo industrial.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABDOLLAHI-DEMNEH, Farzad; MOOSAVIAN, M. A.; OMIDKHAH, M. R.; BAHMANYAR, H. Calculating exergy in flowsheeting simulators: A HYSYS implementation. **Energy**, v.36, n.8, p.5320-5327, 2011.

AHERN, J. E. **The Exergy Method of Energy System Analysis**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

AIKA, K.; CHRISTIANSEN, L. J.; DYBKJAER, I.; HANSEN, J. B.; NIELSEN, P. e. Højlung; NIELSEN, A.; STOLTZE, P.; TAMARU, K. **Ammonia: catalysis and manufacture**. Berlin Heidelberg: Springer - Verlag, 1995.

Aspen Hysys® v8.4: Simulation Basis - Physical properties methods. AspenTech, 2014. CD-ROM.

Hysys Electronic Documentation Suite – Simulation Basis Chapter

BEYER, Falk; BRIGHTLING, John; FARNELL, Peter; CRAIG, Foster. Steam Reforming - 50 years of development and the challenges for the next 50 years. In: **AIChE 50th Annual Safety in Ammonia Plants and Related Facilities Symposium**, Toronto, Canada. 2005.

BOROUMANDJAZI, G.; RISMANCHI, B.; SAIDUR, R. A review on exergy analysis of industrial sector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 198-203, 2013.

CARRARA, A.; PERDICHIZZI, A.; BARIGOZZI, G. Simulation of an hydrogen production steam reforming industrial plant for energetic performance prediction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.35, n. 8, p.3499-3508, 2010.

CRUZ, Flávio Eduardo da. **Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergética e custo de produção**. 184 p. Dissertação - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica. São Paulo. 2010.

CRUZ, Flávio E.; DE OLIVEIRA JÚNIOR, Silvio. Petroleum refinery hydrogen production unit: exergy and production cost evaluation. **International Journal of Thermodynamics**, v.11, n.4, p.187-193, 2008.

DIALER, H. **Sustainability as Driver for Syngas Innovation_DGMK_Harald Dialer**. Clariant. Munich, 54 p. 2015.

DINCER, I.; ROSEN, M. A. **EXERGY: Energy, Environment and Sustainable Development**. 1st ed. Oxford: Elsevier Ltd, 2007.

DOS SANTOS, Moisés Teles. **Análise Exergética dos sistemas térmicos em um processo de produção de papel**. 192p. Dissertação - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo. 2007.

DOS SANTOS, Moisés Teles; PARK, Song Won. Sustainability and biophysics basis of technical and economic processes: A survey of the reconciliation by thermodynamics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.23, p.261-271, 2013.

EFMA. **Best Available Techniques for Pollution and Control in the European Fertilizer Industry**. Booklet 1 of 8: Production of ammonia. European Fertilizer Manufacturer Association - EFMA Publications. Brussels. 2000.

Foster Wheeler. Meeting the hydrogen challenge. **Foster Wheeler News**. p. 36-37. Spring 2010.

GHANNADZADEH, Ali. **Exergetic Balances and Analysis in a Process Simulator: A Way to Enhance Process Energy Integration**. 215 p. Thesis PhD of Chemical Engineering. Institut National Polytechnique de Toulouse. Toulouse, France. 2012.

GHANNADZADEH, Ali; THERY-HETREUX, Raphaële; BAUDOUIN, Olivier; BAUDET, Philippe; FLOQUET, Pascal; JOULIA, Xavier; General methodology for exergy balance in ProSimPlus® process simulator. **Energy**, v.44, n.1, p. 38-59, 2012.

HAJJAJI, N.; PONS, M. N.; HOUAS, A.; RENAUDIN, V. Exergy Analysis: An efficient tool for understanding and improving hydrogen production via steam methane reforming process. **Energy Policy** v.42, p. 392-399, 2012.

HINDERINK, A. P.; KERKHOF, F. P. J. M.; LIE, A. B. K.; ARONS, J. D. S.; VAN DER KOOI, H. J. Exergy Analysis with a Flowsheeting Simulator - I. Theory: Calculating Exergies of Material Streams. **Chem Eng Sci**, v.51, n.20, p 4693-4700, 1996.

HINDERINK, A. P.; KERKHOF, F. P. J. M.; LIE, A. B. K.; ARONS, J. D. S.; VAN DER KOOI, H. J. Exergy Analysis with a Flowsheeting Simulator - II. Application: synthesis gas production from natural gas. **Chemical Engineering Science**, v.51, n.20, p 4701-4715, 1996.

IEA; ICCA; DECHEMA. **Technology Roadmap - Energy and GHG Reductions in the Chemical Industry via Catalytic Processes**. International Energy Agency – IEA; International Council of Chemical Associations, ICCA; DECHEMA. 2013.

International Fertilizer Industry Association/IFA. Energy Efficiency and CO₂ Emissions in Ammonia Production. **Feeding the Earth**, Paris,. 4p, Dec. 2009.

International Fertilizer Industry Association/IFA. Ammonia production: moving towards maximum efficiency and lower GHG emissions. **Fertilizer Facts**, 1p, Jul. 2014.

Johnson Matthey. **Retrofits for ammonia plant**. Brochure, 23p. Johnson Matthey Catalysts. 2005

KAPNER, Robert S.; LANNUS, Arvo. Thermodynamic analysis of energy efficiency in catalytic reforming. **Energy**, v.5, n.8, p.915-924, 1980.

KIROVA-YORDANOVA, Zornita. Exergy analysis of industrial ammonia synthesis. **Energy**, v.29, n.12, p. 2373-2384, 2004.

KOTAS, Tadeusz J. Exergy concepts for thermal plant: First of two papers on exergy techniques in thermal plant analysis. **International Journal of Heat and Fluid Flow**, v.2, n.3, p.105-114, 1980.

KOTAS, T. J. **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis**. Malabar: Krieger Publishing Company, 1995.

LABABIDI, Haitham MS; ALATIQL, Imad M.; NAYFEH, Lutfi J. Energy retrofit study of an ammonia plant. **Applied Thermal Engineering**, v.20, n.15, p1495 – 1503, 2000.

LEITES, I. L.; SAMA, D. A.; LIOR, N. The theory and practice of energy saving in the chemical industry: some methods for reducing thermodynamic irreversibility in chemical technology processes. **Energy**, v.28, n.1, p. 55-97, 2003.

LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. **Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2010.

MAXWELL, Gary. **Synthetic Nitrogen Products: a practical guide to the products and processes**. New York: Kluwer Academic Publishers, 2004.

MORAN, Michael J. Availability analysis: a guide to efficient energy use. New Jersey: Prentice-Hall, 1982.

NASRIFAR, Khashayar. Comparative study of eleven equations of state in predicting the thermodynamic properties of hydrogen. **International journal of hydrogen energy**, v.35, n 8, p 3802-3811, 2010.

NIELSEN, S. E.; CHRISTENSEN, P. V. How to Bring Existing Ammonia Plants Up-to-Date. **AIChE**. v.45, p.168-176, 2004.

NITROGEN+SYNGAS. Factors shaping the global ammonia industry. **Nitrogen + Syngas**, n.330, p.11-14, 2014.

NOELKER, D. K.; JOHANNING, D. J. Comparison of synthesis gas generation concepts for capacity enlargement of ammonia plants. **NITROGEN & SYNGAS 2012 International Conference**, Athens, 2012.

NOELKER, D. K.; RUETHER, D. J. Low Energy Consumption Ammonia Production: Baseline Energy Consumption, Options for Energy Optimization. **Nitrogen + Syngas Conference**, Duesseldorf, 2011.

OLIVEIRA JR, S. **Exergy. Production, cost and renewability**. London: Springer, 2013.

PANJESHAHI, M. H.; LANGEROUDI, E. G.; TAHOUNI, N. Retrofit of ammonia plant for improving energy efficiency. **Energy**, v.33, n.1, p.46-64, 2008.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W. **Perry's chemical engineers' handbook**. McGraw-Hill Professional, 1999.

PRAUSNITZ, John M.; LICHTENTHALER, Rudiger N.; DE AZEVEDO, Edmundo Gomes. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. New Jersey: Prentice Hall, 1998.

RAFIQUL, I.; WEBER, C.; LEHMANN, B.; VOSS, A. Energy efficiency improvements in ammonia production - perspectives and uncertainties. **Energy**, v.30, n.1, p. 2487–2504, 2005.

REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M.; POLING, Bruce E. **The properties of gases and liquids**. New York: McGraw Hill Book Co, 1987.

RIEKERT, L. The efficiency of energy-utilization in chemical processes. **Chem Eng Science**, v.29, n.7, p.1613-1620, 1974.

ROSEN, M. A. Thermodynamic Investigation of Hydrogen Production by Steam-Methane Reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.16, n.3, p. 207-217, 1991.

ROSEN, M. A. Comparative assessment of thermodynamic efficiencies and losses for natural gas-based production processes for hydrogen, ammonia and methanol. **Energy conversion and management**, v.37, n.3, p.359-367, 1996a.

ROSEN, M. A. Thermodynamic comparison of hydrogen production processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.21, n.5, p.349-365, 1996b.

RUSSAMEE, N. **Simulation and Design of Ammonia Process from Natural Gas Reforming**. 181p. Thesis Master of Engineering - Department of Chemical Engineering. KASETSART UNIV. Bangkok, Thailand. 2009.

SCIUBBA, Enrico; WALL, Göran. A brief commented history of exergy from the beginnings to 2004. **International Journal of Thermodynamics**, v.10, n.1, p. 1-26, 2007.

SLACK, A. V.; JAMES, G. R. **Ammonia**, v.1. New York: Marcel Dekker, Inc, 1973.

SORIN, M.; LAMBERT, J.; PARIS, J. Exergy flows analysis in chemical reactors. **Chemical Engineering Research and Design**, v.76, n.3, p. 389-395, 1998.

STRELZOFF, S. **Technology and Manufacture of Ammonia**. New York: John Wiley & Sons, 1981.

SUSSMAN, M. V. Steady-flow availability and the standard chemical availability. **Energy**, v.5, n.8-9, p.793-802, 1980.

SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. **Exergy Analysis of Thermal Chemical and Metallurgical Processes**. New York: Hemisphere Publishing, 1988.

Thyssen Krupp Industrial Solutions. **Ammonia**. Brochure, 28p. Uhde/TKIS. 2001.

TWIGG, M. V. **Catalyst Handbook**. 2nd ed. London: Manson Publishing Ltd, 1996.

UNIDO/IFDC. **Fertilizer Manual**. 615p. UN Industrial Development Organization - UNIDO / International Fertilizer Development Center - IFDC. Dordrecht: Kluwer Publ. 2000.

VAN GOOL, Willem. Exergy analysis of industrial processes. **Energy**, v.17, n.8, p.791-803, 1992.

VAN GOOL, Willem. Thermodynamics of chemical references for exergy analysis. **Energy Conversion and Management**, v.39, n.16, p.1719-1728, 1998.

WALAS, S. M. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. Butterworth: Stoneham, MA, 1985.

WANG, Yao; DU, Jian; WU, Jintao; HE, Gaohong; KUANG, Guozhu; FAN, Xishan; YAO, Pingjing; LU, Shenglin; LI, Peiyi; TAO, Jigang; WAN, Yong; KUANG, Zhengyang; TIAN, Yong. Application of total process energy-integration in retrofitting an ammonia plant. **Applied energy**, v.76, n.4, p.467-480, 2003.

WORRELL, E. R. F. A.; CUELENAERE, R. F. A.; BLOK, K.; TURKENBURG, W. C. Energy consumption by industrial processes in the European Union. **Energy**, v.19, n.11, p.1113-1129, 1994.

APÊNDICE A - CÁLCULOS DE ENTALPIA E ENTROPIA

Os cálculos de entalpia e entropia são feitos pelo simulador Aspen Hysys® usando exatamente as seguintes relações termodinâmicas⁷:

$$\frac{H - H^{ID}}{RT} = Z - 1 + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \quad (A1.1)$$

$$\frac{S - S_o^{ID}}{RT} = \ln Z - \ln \frac{P}{P^o} + \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{R} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{V} \right] dV \quad (A1.2)$$

Onde o sobrescrito ID é refere-se a Propriedade de Formação do Gas ideal 25°C and 1 atm e o subscrito 0 à condição de referência.

Equação de Estado de Peng-Robinson

$$\frac{H - H^{ID}}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{2^{1.5} b RT} \left[a - T \frac{da}{dT} \right] \ln \left(\frac{V + (2^{0.5} + 1)b}{V + (2^{0.5} - 1)b} \right) \quad (A1.3)$$

$$\frac{S - S_o^{ID}}{R} = \ln(Z - B) - \ln \frac{P}{P^o} - \frac{A}{2^{1.5} b RT} \left[\frac{T da}{a dt} \right] \ln \left(\frac{V + (2^{0.5} + 1)b}{V + (2^{0.5} - 1)b} \right) \quad (A1.4)$$

Onde:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (A1.5)$$

---

⁷ Hysys Electronic Documentation Suite – Simulation Basis Chapter

Equação de Estado de Soave-Relich-Kwong (SRK)

$$\frac{H - H^{ID}}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{bRT} \left[a - T \frac{da}{dT} \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (A1.6)$$

$$\frac{S - S_o^{ID}}{RT} = \ln(Z - b) - \ln \frac{P}{P^o} + \frac{A}{B} \left[\frac{T da}{a dt} \right] \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (A1.7)$$

Onde:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (A1.8)$$

Os termos A e B estão definidos na Tabela 8 e 9 e reescritos na Tabela A.1

Tabela A.1 - Relação entre PVT das equações de estado de PR e SRK

Parâmetro	Peng Robinson	SRK
b_i	$0,077796 \frac{RT_c}{P_c}$	$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}$
a_i	$a_c \alpha$	$a_c \alpha$
a_c	$0,457235 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$a_c = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$
$\sqrt{\alpha}$	$1 + m(1 - \sqrt{T_r})$	$1 + m(1 - \sqrt{T_r})$
m	$0,37646 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$	$0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$

APÊNDICE B – EXEMPLO NUMÉRICO DE CÁLCULO DE EXERGIA DE UMA CORRENTE MATERIAL

O método de cálculo da exergia é demonstrado neste capítulo. Foi utilizada como referência a corrente 11 do fluxograma da Figura 23. Os dados termodinâmicos e as previsões de comportamento de fases da corrente material foram obtidas do modelo da simulação, Tabela B.1.

Tabela B.1 – Dados da corrente de processo nas condições atuais e nas condições de referência (1 atm e 25°C)

Descrição	Unidade	Condições atuais	Condições de referência		
			Global	Fase Líquida	Fase Vapor
Corrente		11			
Fração de vapor		1	0,2660	0	1
Fração de líquido		0	0,7340	1	0
Fluxo	kgmol/s	1,060	1,060		
Temperatura	°C	415	25	25	25
Pressão	bar a	32	1,013	1,013	1,013
Fração molar					
H ₂		0,0421	0,0423		0,1584
N ₂		0,0107	0,0107		0,0402
CH ₄		0,1882	0,1881		0,7074
Ar		0,0007	0,0007		0,0026
CO		0,0003	0,0003		0,0011
CO ₂		0,0243	0,0243		0,0885
H ₂ O		0,7337	0,7336	1,0000	0,0017
Entalpia	kJ/kgmol	-186.516	-232.734		
Entropia	kJ/(kgmol.K)	-38,45	-131,53		

As condições do ambiente de referência são mostradas na Tabela B.2.

Tabela B.2 – Pressão parcial dos gases das espécies de referência

Espécie/Substância	Pressão parcial (kPa)
H ₂ O	2,22
N ₂	75,81
CO ₂	0,037
O ₂	20,34
Ar	0,907
Temperatura (°C)	25
Pressão (kPa)	101,325

Os dados da energia livre de formação foram retirados das tabelas 2-220 e 2-221 do Perry's (1999).

Cálculo da exergia química da corrente material

Cálculo da exergia química padrão das espécies de referência

A exergia química padrão das espécies de referência é determinada a partir da eq. (5.11):

$$\bar{b}_{Quim,REF-i}^0 = RT_0 \ln \left[\frac{P_0}{P_{REF-i}} \right] \quad (5.11)$$

As espécies de referência presentes na corrente de processo são N₂, argônio (Ar), CO₂ e H₂O. Para o nitrogênio, substituindo os valores de R, temperatura ambiente (T₀), pressão parcial do nitrogênio (P_{REF-i}) e pressão do ambiente de referência (P₀):

$$\bar{b}_{Quim,REF-i}^0 = 8,314 \times 298,15 \times \ln \left[\frac{101,325}{75,81} \right] = 720 \text{ kJ/kgmol}$$

Aplica-se a eq. (5.11) para todas as espécies de referência. Os resultados estão demonstrados na Tabela B.3.

Tabela B.3 – Dados da corrente de processo

Componente	Exergia Padrão (kJ/kgmol)
N ₂	719
Ar	11.690
CO ₂	19.627
H ₂ O	9.471
O ₂	3.981

Quando um componente da corrente material está na fase líquida nas condições do ambiente de referência, a exergia química padrão é calculada pelas eq. (5.13) e (5.14):

$$\bar{b}_{Quim,i}^{0\alpha} = \bar{b}_{Quim,i}^{0\beta} + \Delta_{\beta \rightarrow \alpha} \bar{g}_i^0 \quad (5.13)$$

$$\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} \bar{g}_i^0 = \Delta_f \bar{g}_i^{0\alpha} - \Delta_f \bar{g}_i^{0\beta} \quad (5.14)$$

Onde α refere-se a fase vapor e β , a fase líquida.

Neste exemplo, a água está presente na fase líquida nas condições do ambiente de referência. Substituindo os valores da energia livre de Gibbs das fases líquida e vapor na eq. (5.14), obtém-se:

$$\Delta_f \bar{g}_{H_2O}^{0,Líquida} = -228.746 \text{ kJ/kgmol}$$

$$\Delta_f \bar{g}_{H_2O}^{0,Vapor} = -237.349 \text{ kJ/kgmol}$$

$$\Delta_{Liq \rightarrow Vapor} \bar{g}_{H_2O}^0 = -228.746 - (-237.349) = 8.603 \text{ kJ/kgmol}$$

Se reorganizar a eq. (5.13) para ficar em função da exergia padrão da água na fase vapor e substituir os resultados do cálculo de exergia da eq. (5.11) e energia de Gibbs para mudança de fase da eq. (5.14), pode-se calcular a exergia padrão da água na fase líquida:

$$\bar{b}_{Quim,H_2O}^{0,Vap} = \bar{b}_{Quim,H_2O}^{0,Liq} + \Delta_{Liq \rightarrow Vapor} \bar{g}_{H_2O}^0$$

$$\bar{b}_{Quim,H_2O}^{0,Liq} = \bar{b}_{Quim,H_2O}^{0,Vap} - \Delta_{Liq \rightarrow Vapor} \bar{g}_{H_2O}^0$$

$$\bar{b}_{Quim,H_2O}^{0,Liq} = 9.471 - 8.603 = 868 \text{ kJ/kgmol}$$

Cálculo da exergia química padrão das espécies não-referência

A exergia química padrão das espécies que não são de referência é calculada a partir da exergia química padrão das espécies de referência e da energia de formação de Gibbs, conforme eq. (5.12):

$$\bar{b}_{Quim,i}^0 = \Delta_f \bar{G}_i^0 - \sum_j v_j \bar{b}_{Quim,j}^0 \quad (5.12)$$

Determina-se a exergia padrão a partir das reações de formação dos elementos que são espécies de referência. Para o hidrogênio, a exergia padrão é calculada da seguinte forma:

Reação de formação a partir dos elementos: $H_2 + 0,5 O_2 \rightarrow H_2O$

$$\bar{b}_{Quim,H_2O}^0 = \Delta_f \bar{G}_{H_2O}^0 - [(-1) \times \bar{b}_{Quim,H_2}^0 + (-0,5) \bar{b}_{Quim,O_2}^0]$$

Rearranjando a equação para isolar a exergia do hidrogênio:

$$\bar{b}_{Quim,H_2}^0 = -\Delta_f \bar{G}_{H_2O}^0 + \bar{b}_{Quim,H_2O}^0 + (-0,5) \bar{b}_{Quim,O_2}^0$$

$$\Delta_f \bar{G}_{H_2O}^0 = -228.746 \text{ kJ/kgmol}$$

Substituindo a energia de formação de Gibbs da água, a exergia padrão da água e do oxigênio, obtém-se a exergia padrão do hidrogênio:

$$\bar{b}_{Quim,H_2}^0 = -(-228.746) + 9.742 + (-0,5) \times 3.981 = 236.227 \text{ kJ/kgmol}$$

Na Tabela B.4 encontram-se os demais componentes da corrente que não são espécies de referência, as respectivas reações de formação a partir das espécies de referência e exergia padrão.

Tabela B.4 – Exergia química padrão das espécies não-referência

Componente	Reação de Formação	Exergia padrão (kJ/kgmol)
H ₂	H ₂ + 0,5 O ₂ → H ₂ O	236.227
CH ₄	C + O ₂ → CO ₂	831.981
	C + 2H ₂ → CH ₄	
CO	C + O ₂ → CO ₂	274.857
	C + 0,5 O ₂ → CO	

Cálculo da exergia química total

A exergia de mistura de uma corrente gasosa com diversos componentes pode ser determinada pela eq. (5.16). Os resultados são mostrados na Tabela B.5:

Tabela B.5 – Exergia química padrão das espécies não-referência da corrente material

Componente	Fração molar fase líquida (x _i)	Fração molar fase vapor (y _i)	$\bar{b}_i$ (kJ/kgmol)	Exergia (x _i × $\bar{b}_i$) (kJ/kgmol)
H ₂		0,1584	236.227	37.423
N ₂		0,0402	719	28,91
CH ₄		0,7074	831.981	588.545
Ar		0,0026	11.690	30,17
CO		0,0011	274.857	299,7
CO ₂		0,0885	19.627	1.738
H ₂ O _g		0,0017	9.472	16,33
Total fase vapor				628.143
H ₂ O _{liq}	1,0000		869	
Total fase líquida				869

Exergia química fase vapor: 628.143 x 0,2660 = 167.076

Exergia química fase líquida: 868 x 0,7340 = 638

Exergia química total: 167.713 kJ/kgmol

Cálculo da exergia física da corrente material

A exergia física padrão das espécies de referência é determinada a partir da eq. (5.10):

$$\bar{b}_{Fis} = \Delta \bar{h} - T_0 \Delta \bar{s} \quad (5.10)$$

Substituindo os valores de entalpia e entropia da Tabela B.1 na eq. (5.10), obtém-se:

$$\bar{b}_{Fis} = [(-186.516) - (-232.734)] - (273 + 25) \times [(-38,45) - (131,53)]$$

$$\bar{b}_{Fis} = 18.460 \text{ kJ/kgmol}$$

Cálculo da exergia de mistura da corrente material

A exergia de mistura de uma corrente gasosa com diversos componentes pode ser determinada pela eq. (5.16). Os resultados são mostrados na Tabela B.6:

$$\bar{b}_{mis} = RT_0 \sum_i x_i \ln(x_i) \quad (5.16)$$

Tabela B.6 – Exergia de mistura da corrente material

Componente	Fração molar (x_i)	$\ln(x_i)$	$x_i \ln(x_i)$
H ₂	0,0421	-3,1667	-0,1335
N ₂	0,0107	-4,5372	-0,0486
CH ₄	0,1882	-1,6705	-0,3143
Ar	0,0007	-7,2841	-0,0050
CO	0,0003	-8,1452	-0,0024
CO ₂	0,0243	-3,7178	-0,0903
H ₂ O	0,7337	-0,3096	-0,2272
Total			-0,8212

Substituindo os valores da Tabela B.6 na eq. (5.16), tem-se:

$$\bar{b}_{mis} = 8,314 \times 298 \times (-0,8212) = -2.036 \text{ kJ/kgmol}$$

Cálculo da exergia total da corrente material

A exergia total da corrente material nas condições atuais é obtida soma das exergias química, exergia física e exergia de mistura, conforme eq. (5.18):

$$\bar{b}_m = b_{Quim} + \bar{b}_{Fis} + \bar{b}_{Mis} \quad (5.18)$$

Substituindo os valores calculados para cada uma das componentes, chega-se ao valor da exergia total da corrente material:

$$\bar{b}_m = 167.713 + 18.460 + (-2.036) = 184.137 \text{ kJ/kgmol}$$

BIOGRAFIA

Carlos Eduardo Dall'Oglio Vianna, graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Paraná e pós-graduado em Administração Industrial pela Fundação Vanzolini/USP, atua na indústria química desde 2001, quando iniciou sua carreira como engenheiro de processos na indústria de fertilizantes.

A partir de 2007 atuou em uma grande indústria petroquímica nacional, onde acumulou experiência na área de engenharia de produção, quando, no final de 2008, voltou a atuar na engenharia de processos. Após 2010 começou a atuar fortemente na área de projetos de processo já de volta a indústria de fertilizantes. Dentro da sua carreira na indústria, o autor trabalhou com processos químicos e físicos, bem como no processamento de gases, líquidos e sólidos.

As demandas da indústria levaram-no a aplicar os conhecimentos de engenharia para identificar tendências tecnológicas, desenvolver soluções e aplica-las em melhorias para resolver problemas operacionais existentes, de forma a aumentar a produtividade, otimizar consumo de energia, melhorar a segurança de processos e reduzir custos.

O interesse em temas ligados a simulação e otimização de processos aliados à experiência em avaliação de desempenho de plantas industriais e equipamentos de processo na indústria química e petroquímica levaram o autor a desenvolver estudos de análise termodinâmica de processos utilizando como ferramenta a análise exergética, tema do presente trabalho.

O autor encontra-se atualmente dedicado a indústria química, atuando na área de catalisadores para processos químicos e petroquímicos e com o presente trabalho, colabora, por meio da aplicação do método de análise exergética, em demonstrar como desenvolver estudos para avaliação termodinâmica de processos em unidades industriais existentes e como avaliar um processo químico para implementar melhorias de eficiência energética.