

Monitoramento e Otimização do Desempenho de Catalisadores

Niels H. Michaelsen

Haldor Topsoe



Muitas fábricas de ácido sulfúrico se deparam, em algum momento, com o problema do aumento das emissões de SO_2 e, segundo a nossa experiência, nem sempre fácil de detectar a causa exata desse aumento.

Os nossos clientes sabem que o pacote completo da HTAS não se restringe à gama dos catalisadores de ácido sulfúrico. Oferecemos também um programa de manutenção técnica que inclui testes com a Unidade Portátil de Análise de Gás da Topsøe's (TOPGUN). Mantemos um contato estreito com os usuários de catalisadores. Executamos avaliações do desempenho dos catalisadores e oferecemos a nossa assistência para a otimização e a resolução dos problemas das fábricas.

Esse contato estreito com os produtores de ácido sulfúrico no mundo inteiro nos permitiu adquirir uma experiência considerável em relação aos fatores que frequentemente causam esses problemas de emissão e gostaríamos de compartilhar essa experiência com vocês nessa apresentação.

Lista dos Tópicos

As emissões de SO_2 estão aumentando – POR QUE?

- Efeito de Temperaturas Não Otimizadas
- Efeito de Acúmulo de Cinzas
- Contorno do 1º Leito Catalítico
- Presença de SO_3 nos Leitos após a TAI
- Vazamentos no Trocador de Calor Após Último Leito

- **Recomendações**
- **Perguntas e Respostas**



O objetivo dessa apresentação é, em primeiro lugar, o de chamar a sua atenção sobre o fato de que dados operacionais confiáveis e consistentes aumentam, de fato, a compreensão das operações diárias e são uma ferramenta que permite otimizar o desempenho do catalisador e facilita a resolução de problemas. Mostraremos como a temperatura de entrada dos leitos individuais deve ser otimizada para melhorar a conversão.

Em segundo lugar, será demonstrada a influência das cinzas sobre o desempenho do catalisador e, portanto, sobre a emissão de SO_2 .

Em terceiro lugar, as consequências de um contorno parcial súbito do 1º leito serão mencionadas. Um contorno dessa natureza pode, por exemplo, acontecer se uma parte da grelha suporte cair.

Em seguida, demonstraremos como a presença de SO_3 após a absorção intermediária afeta o nível de emissões.

E, finalmente, o efeito das emissões de SO_2 causado por vazamentos do trocador de calor após o último leito catalítico será apresentado.

Ao seguir as recomendações desta apresentação sobre como monitorar e otimizar o desempenho do seu catalisador, você sempre trabalhará com as mais baixas emissões de SO_2 , economizando recursos.

Verificação dos Dados Operacionais

**Aumento de Temperatura:
~ 29,6°C por porcentagem de SO₂
convertido**



O aumento total de temperatura através dos leitos está consistente com a concentração de SO₂ na entrada do conversor?



A oxidação do SO₂ para o SO₃ é uma reação exotérmica.

Para cada % de SO₂ convertido, o aumento da temperatura está em torno de 29 a 30°C.

Deste modo, verifique se o aumento total de temperatura através dos leitos catalíticos está consistente com a concentração de SO₂ na entrada do conversor.

Caso contrário, faça as seguintes perguntas:

- A concentração de SO₂ na entrada do conversor foi medida corretamente? Você verifica e calibra seus equipamentos de análise de maneira suficiente?
- Os valores de temperatura coletados na entrada e saída de cada leito catalítico são confiáveis?
- Os valores de temperatura coletados representam as temperaturas reais de entrada e saída dos leitos catalíticos?

No que diz respeito às medidas de temperatura, sempre recomendamos que os termopares sejam localizados entre o catalisador e a camada cerâmica da entrada e saída dos leitos catalíticos.

Muitas fábricas possuem hoje mais de um sensor de temperatura na entrada e saída de cada leito. Isso é recomendado porque medições e temperaturas confiáveis de SO₂ são cruciais para a compreensão da operação do seu conversor.



Basis
Applied in Examples

Converter Layout : 3+1

Feed Gas Composition:

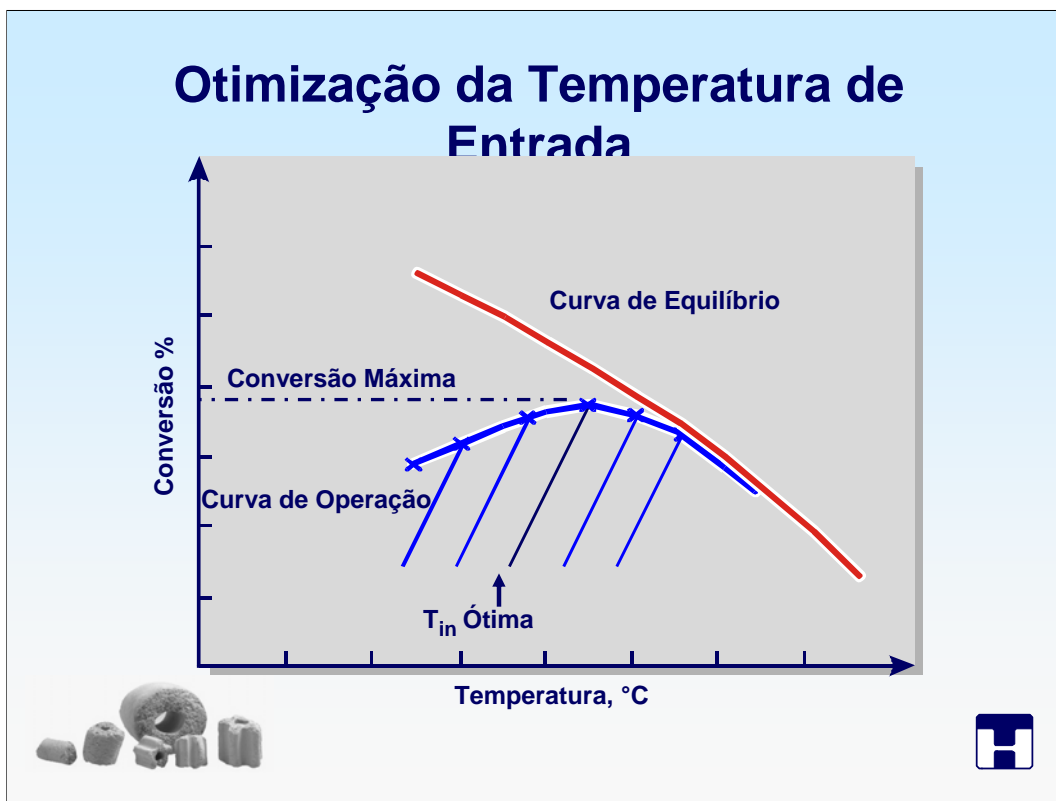
SO₂	11.3 mole%
O₂	9.7 mole%

Overall Conversion : 99.8% at SOR



A próxima parte da apresentação focaliza algumas das questões e problemas mais comuns que surgiram durante o contato com os nossos clientes.

Os vários exemplos a seguir são baseados no seguinte modelo de fábrica: trata-se de uma fábrica de absorção dupla de quatro passagens, com absorção intermediária após o 3º leito (modelo 3+1). A composição do gás de alimentação corresponde a 11,3% de SO₂ e 9,7% de O₂. A conversão total no SOR é de 99,8%, o que corresponde a 270 ppm.



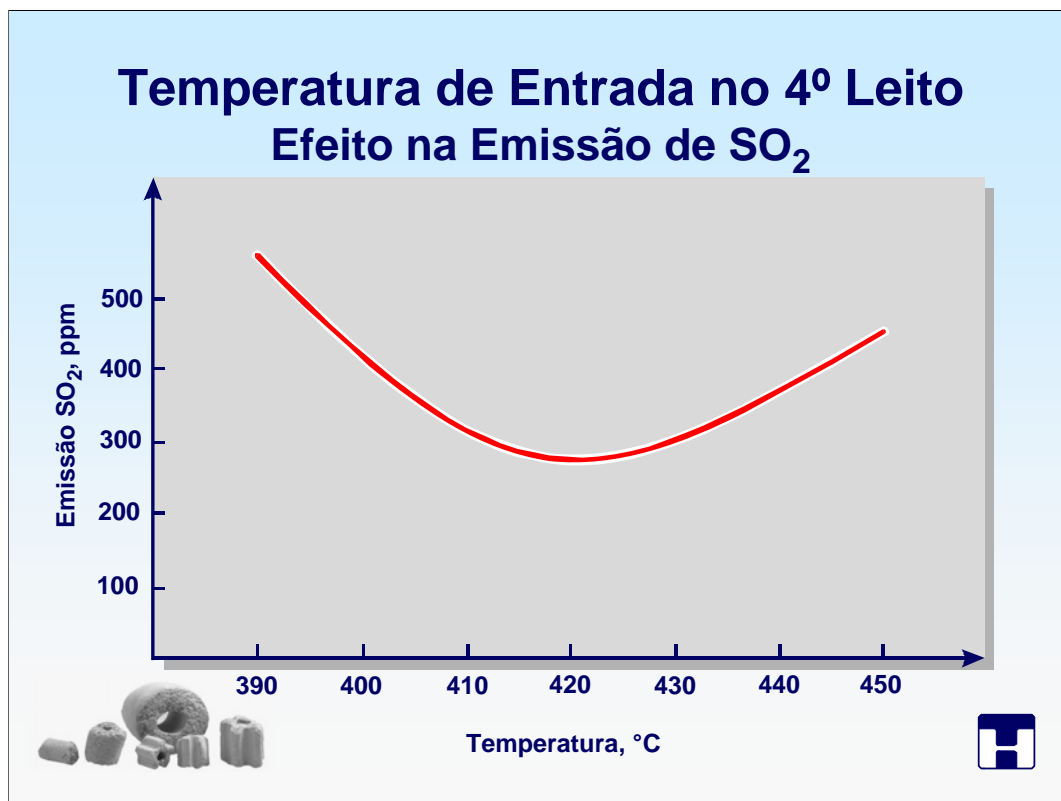
A oxidação de SO_2 para SO_3 é uma reação exotérmica reversível.

Ao aproximar-se da curva de equilíbrio, a taxa de reação para frente e para trás é a mesma, e assim, a velocidade da reação é igual a zero.

Para uma determinada composição de gás e um determinado volume do catalisador, a temperatura de entrada otimizada resulta na maior conversão possível e, com isso, no maior aumento de temperatura em todo o leito catalítico.

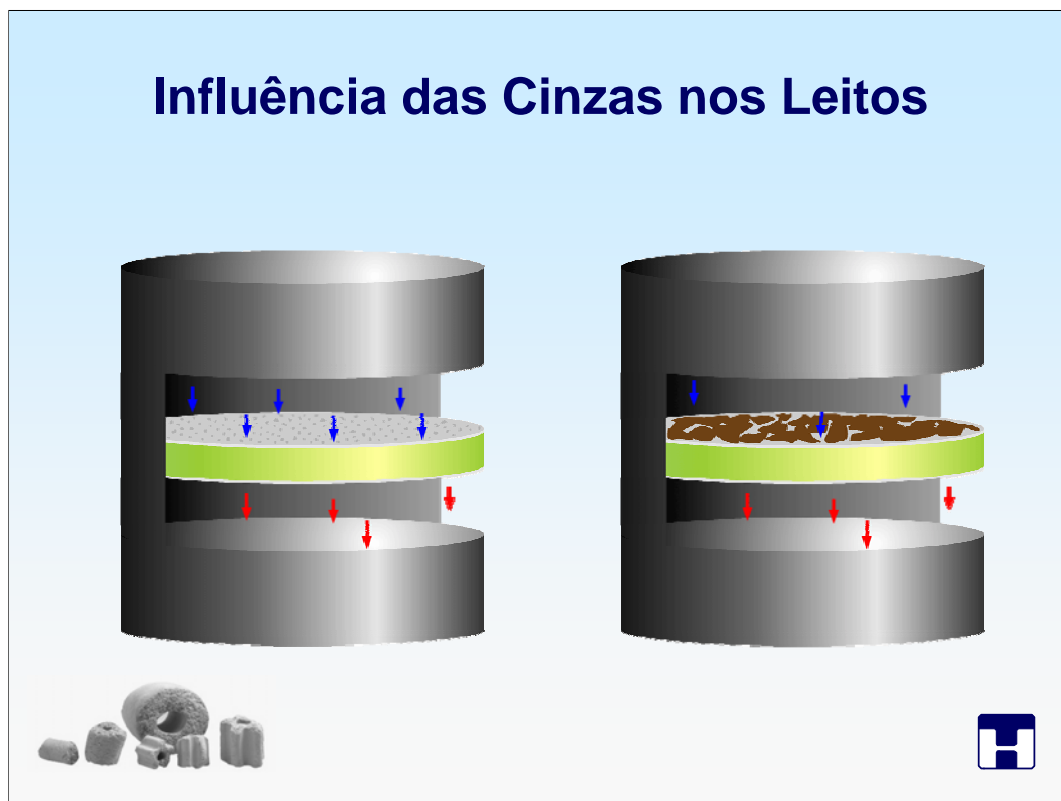
Se a temperatura de entrada está baixa demais, você opera longe demais do equilíbrio e se a temperatura está alta demais, você opera perto demais do equilíbrio. O resultado disso é que a conversão no leito catalítico vai diminuir e isso pode ser visto como uma diminuição do aumento da temperatura em todo o leito.

O acesso a dados operacionais confiáveis e consistentes permitem o monitoramento do desempenho do seu catalisador em cada leito e facilita a otimização da temperatura. Os maiores aumentos de temperatura resultam também nas maiores conversões.



Se analisamos o nosso exemplo básico (modelo 3+1, 11,3% SO₂ e 9,7% O₂), a conversão total no Início de campanha (SOR) é de 99,8%, o que corresponde a 270 ppm.

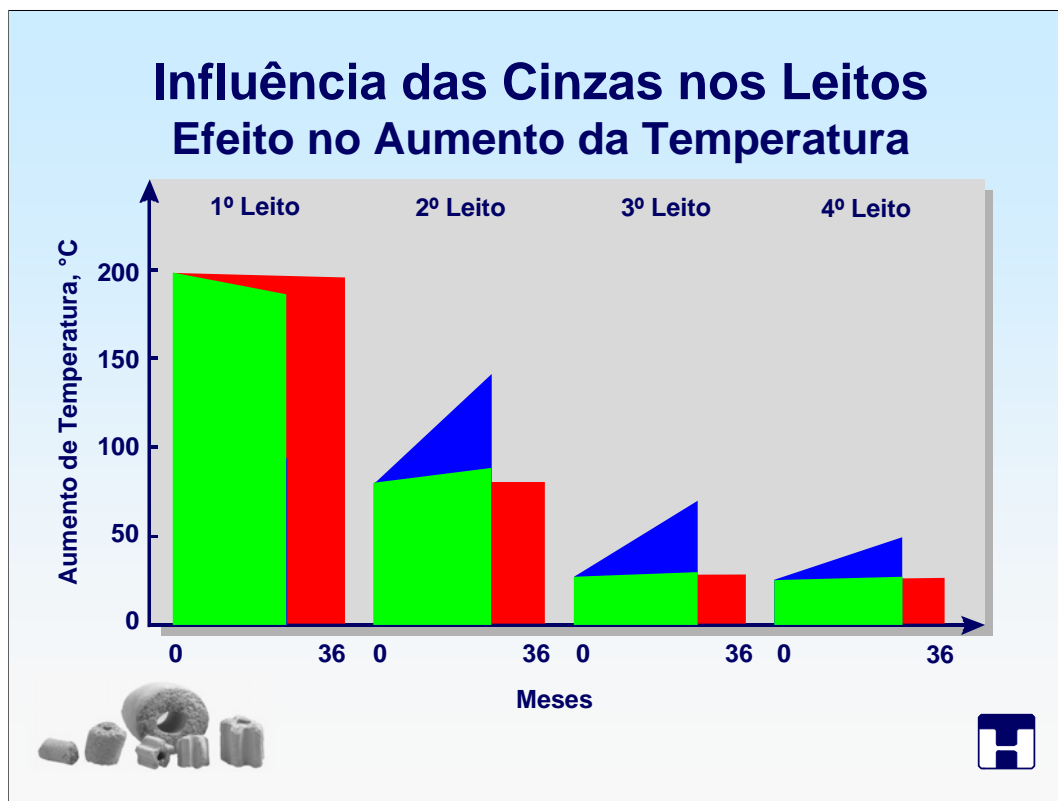
Esse gráfico ilustra de que maneira a temperatura de entrada do 4º leito afeta a emissão de SO₂. A temperatura de entrada otimizada nessas condições é de 420°C e se você abaixar ou aumentar a temperatura, a emissão aumentará.



Vamos analisar o segundo caso:

O efeito das cinzas depositadas no primeiro leito que aumenta o delta de temperatura nos leitos inferiores, e o efeito que isso tem sobre as emissões de SO_2 .

A presença de cinzas no gás de alimentação, provocará o seu acúmulo no topo do primeiro leito, tornando uma parte do catalisador inacessível à passagem do gás.

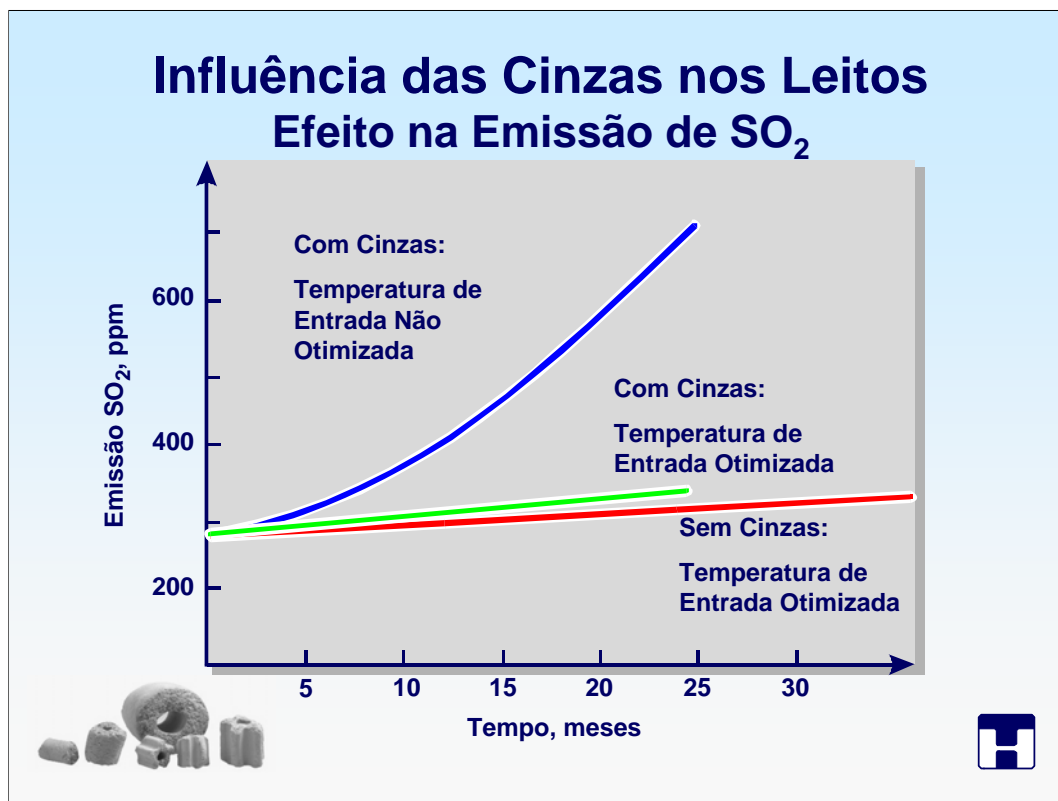


Esse gráfico ilustra o aumento de temperatura através dos quatro leitos durante um período de três anos (algumas fábricas funcionam durante 2 anos entre paradas e temos clientes que funcionam por 5 anos, com interrupções). O aumento total de temperatura neste caso é de 330°C.

Vamos analisar primeiro o perfil de temperatura “normal” ou “comum”. Há poucas cinzas e ausência de venenos no gás de alimentação e estamos operando com temperaturas de entrada otimizadas. A pequena desativação é compensada por um pequeno aumento das temperaturas de entrada. Apenas uma pequena redução do aumento de temperatura acontece na primeira passagem. Concluimos que se o gás estiver limpo e as temperaturas de entrada estiverem otimizadas, o aumento de temperatura em cada leito é praticamente constante.

Em seguida, pressupomos que você tem cinzas no seu gás de alimentação. Após 12 meses de funcionamento, 15% do catalisador está inacessível e depois de 2 anos, 30% são inacessíveis. Se nenhuma otimização de temperatura for efetuada, ou seja, se você opera com as mesmas temperaturas de entrada do SOR, o seguinte acontecerá: Uma grande redução do aumento de temperatura no 1º leito. Conseqüentemente, a conversão no 1º leito é reduzida e a concentração de SO₂ na entrada do 2º leito aumentará, o que fará subir o aumento de temperatura no 2º, 3º e 4º leito.

Se, por outro lado, pressupomos que é possível otimizar a temperatura de entrada do 1º leito e que não há limitações nos trocadores, o seguinte acontecerá: Devido ao volume acessível mais baixo do catalisador, a temperatura de entrada do 1º leito deve ser aumentada para poder operar com a melhor aproximação ao equilíbrio. Vê-se então uma pequena redução do aumento de temperatura no 1º leito e um pequeno aumento nos leitos subsequentes. Nesse exemplo, a temperatura de entrada do 1º leito aumentou em 25°C. Isso não pode ser feito em qualquer fábrica e, nesse caso, você se encontrará em algum ponto entre os perfis azuis e verdes.



No caso comum, sem cinzas e uma taxa de desativação normal, a emissão de SO₂ aumenta ligeiramente durante esse período de 3 anos, com aproximadamente 30-35 ppm.

No caso com cinzas e sem otimização de temperatura, a emissão de SO₂ aumenta de maneira significativa. Se a otimização de temperatura for possível, então a emissão se aproximará da curva normal.

O desenvolvimento dessa curva de emissão depende fortemente da carga efetiva de cinzas e da flexibilidade que você possui em termos de otimização de temperatura.

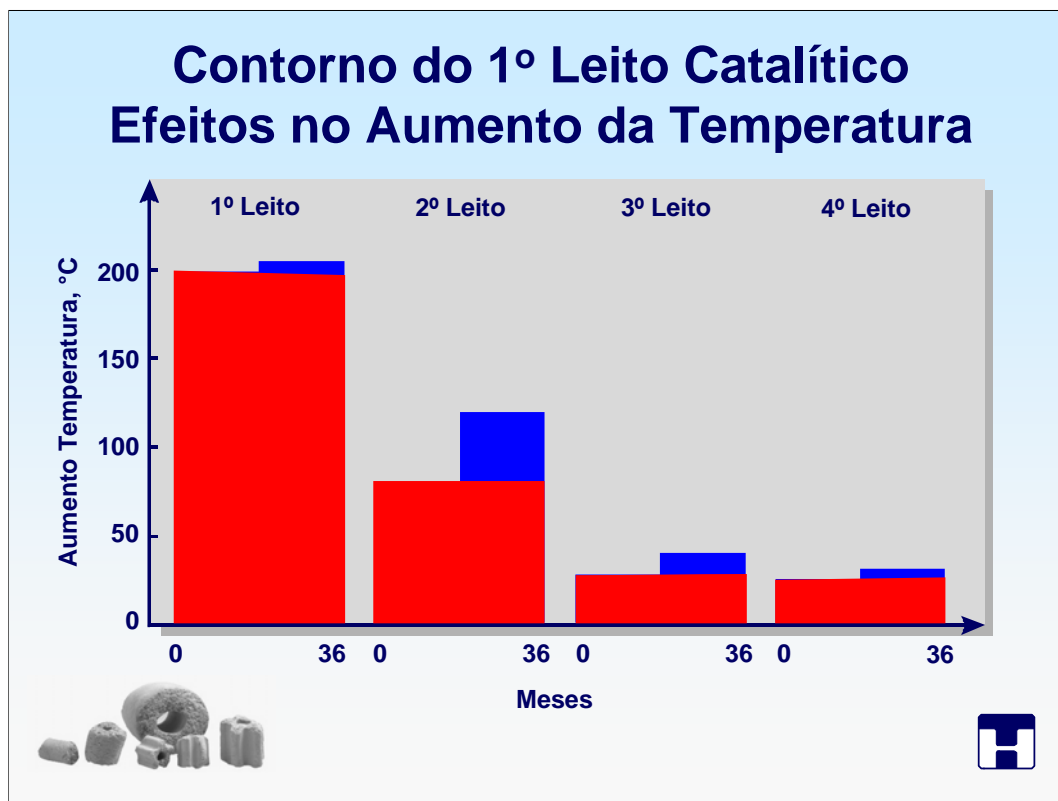
Se existirem cinzas no seu gás de alimentação, isso resultará em uma queda de pressão maior no 1º leito. O desenvolvimento dessa curva depende da carga efetiva de cinzas.

Para resumir: Dados operacionais confiáveis e de boas qualidades não vão apenas indicar-lhe que a emissão de SO₂ está aumentando – eles vão também mostrar-lhe onde o problema se encontra.



Neste caso, vamos analisar as conseqüências de um contorno repentino do 1º leito. Isso pode acontecer, por exemplo, se uma parte da grelha de suporte cair ou alguma peça falhar. Isso terá uma influência sobre o aumento da temperatura nos leitos, bem como sobre as emissões de SO_2 .

Se uma parte da grelha cair, o gás passará por essa área até atingir uma vazão tal que permita um equilíbrio de pressões. É claro que o contorno pode atingir proporções amplas, mesmo quando a área da seção afetada for limitada. Conseqüentemente, a parte remanescente do leito catalítico será exposta a uma quantidade menor de gás de alimentação.

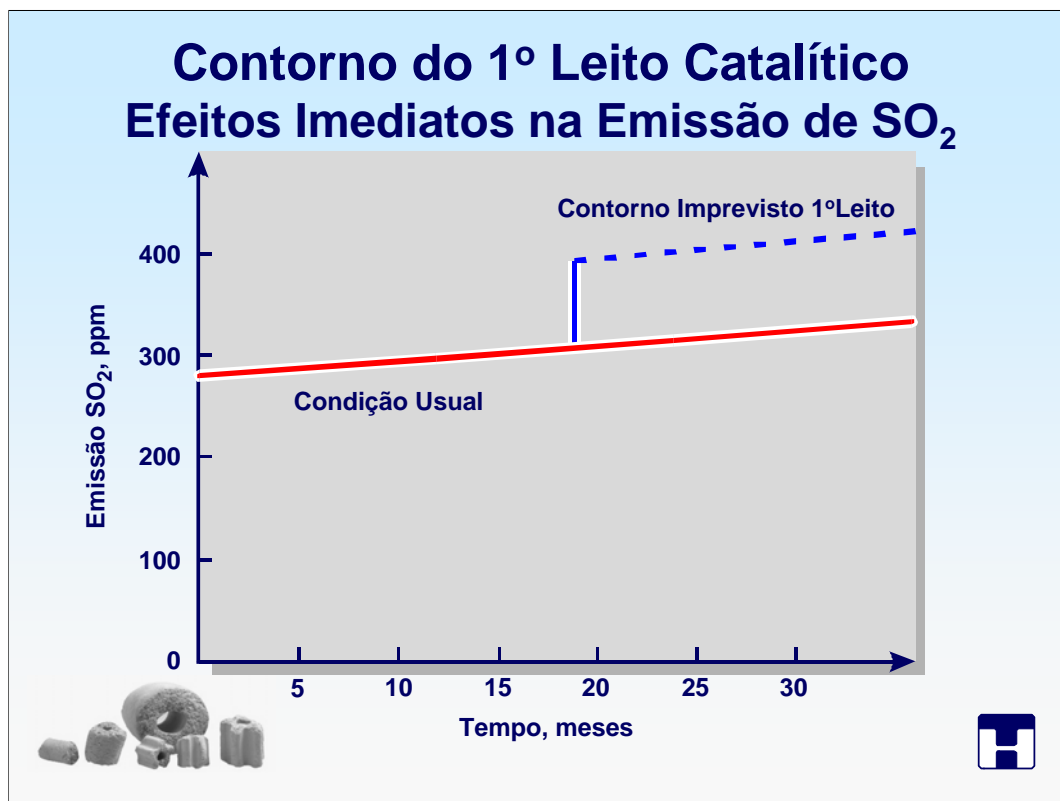


Vemos novamente o gráfico sobre o aumento de temperatura através dos quatro leitos, onde o aumento de temperatura total é de 330°C.

Analisamos, em primeiro lugar, o perfil de temperatura “normal” ou “comum”. Há uma boa distribuição de fluxo e estamos operando com temperaturas de entrada otimizadas. A pequena desativação é compensada por um pequeno aumento das temperaturas de entrada. Apenas uma pequena redução do aumento de temperatura acontece na primeira passagem. Concluímos que se você tiver uma boa distribuição de fluxo e que se você otimizar as suas temperaturas de entrada, o aumento de temperatura em cada leito é praticamente constante.

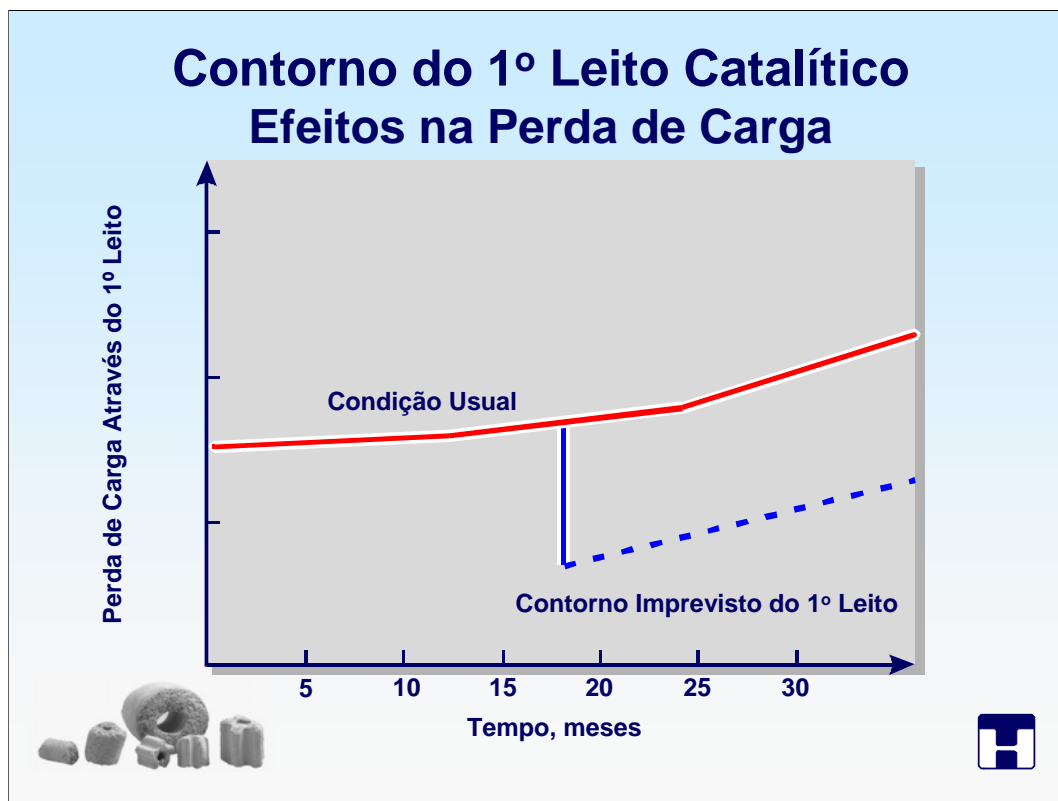
Em seguida, pressupomos que após 18 meses de operação, ocorre, de repente, um contorno do gás de alimentação no 1º leito, onde se observa o seguinte: O aumento de temperatura sobe pouco no 1º leito porque o catalisador consegue aproximar-se da curva de equilíbrio devido a um fluxo de gás reduzido através do leito catalítico (o que corresponde a uma carga de fábrica reduzida). Porém, por causa do contorno, a concentração de SO₂ na entrada do 2º leito vai aumentar.

Isso eleva o aumento de temperatura no 2º, 3º e 4º leito. Obviamente, o efeito sobre o 2º leito é o maior.



No caso de um contorno parcial repentino do 1º leito, a emissão de SO₂ poderá aumentar significativamente, como ilustrado acima, uma vez que a carga nos leitos inferiores aumenta.

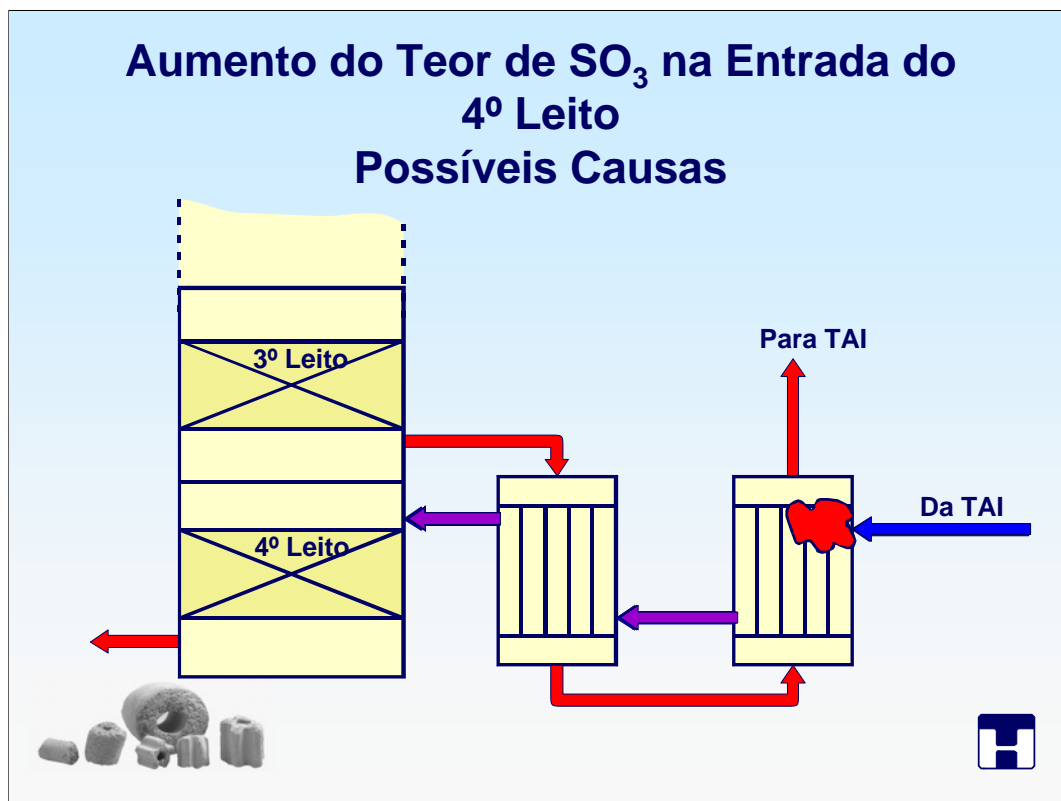
O desenvolvimento da curva de emissões ao longo do tempo depende muito da dimensão do contorno e da sua flexibilidade em relação à otimização da temperatura.



As cinzas e/ou outros contaminantes presentes no seu gás de alimentação obviamente aumentam a queda de pressão através do 1º leito durante a campanha. O desenvolvimento dessa curva depende da carga efetiva de cinzas e dos tipos e tamanhos dos catalisadores instalados no seu conversor. Porém, no caso de um contorno repentino, a queda de pressão vai cair para um nível mais baixo do que ilustrado acima. Em seguida, a queda de pressão vai aumentar aproximadamente na proporção normal devido ao depósito de cinzas etc.

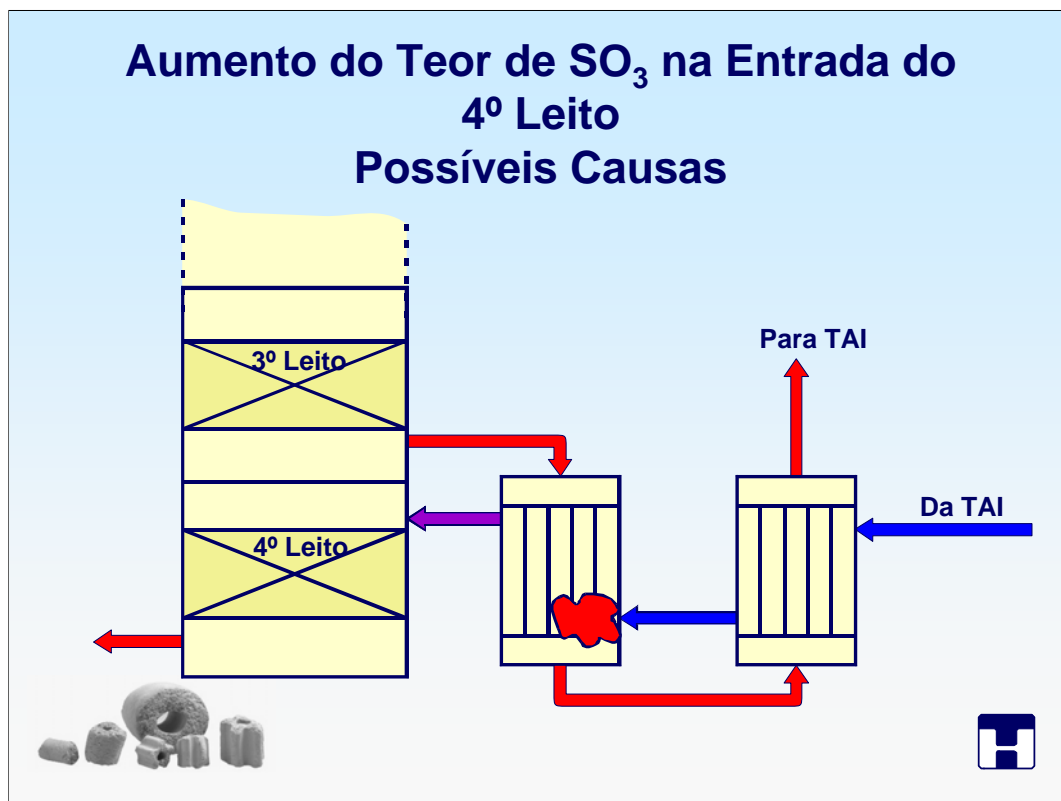
Por isso, é altamente recomendado monitorar constantemente o desenvolvimento da queda de pressão.

Podemos novamente concluir que dados operacionais confiáveis e de boa qualidade não mostram apenas o aumento das emissões de SO_2 , mas permitem indicar também onde o problema está localizado.

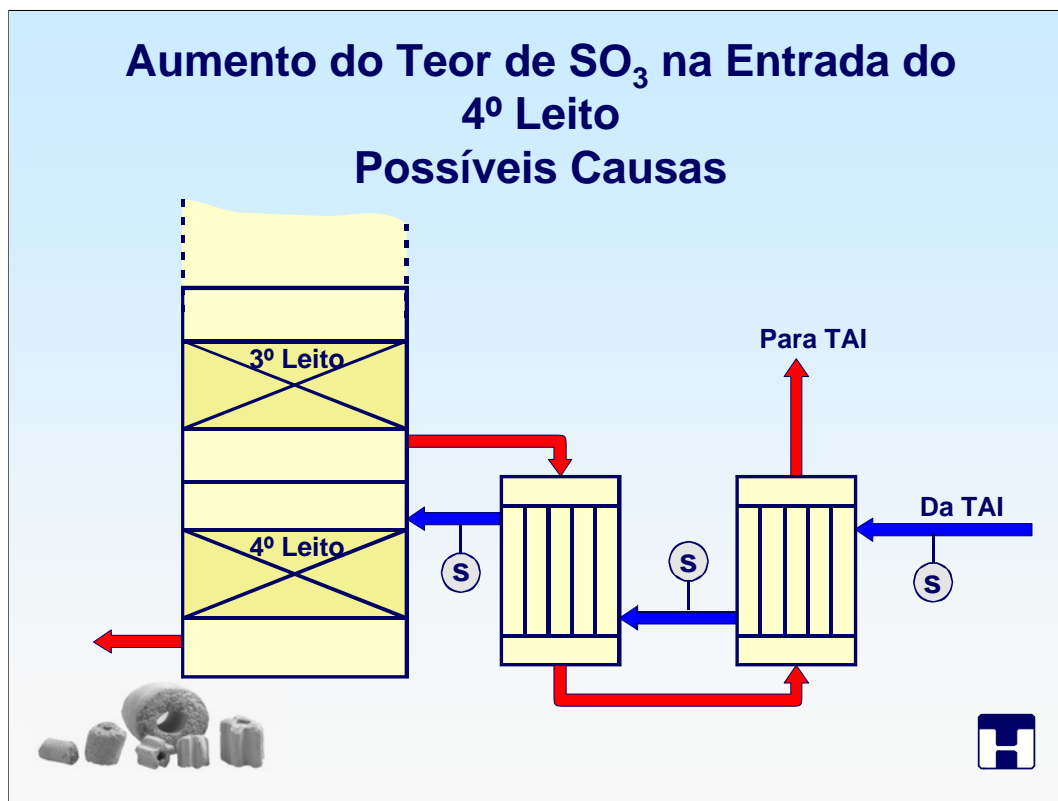


O próximo problema a ser analisado aparece tipicamente em fábricas de dupla absorção, onde o gás que é encaminhado para a torre de absorção intermediária (TAI) troca o calor com o gás proveniente da TAI.

Se houver algum problema na TAI e, com isso, uma baixa eficiência de absorção de SO_3 , o nível de SO_3 na entrada do último leito catalítico aumentará e isso terá um enorme efeito sobre a conversão final.

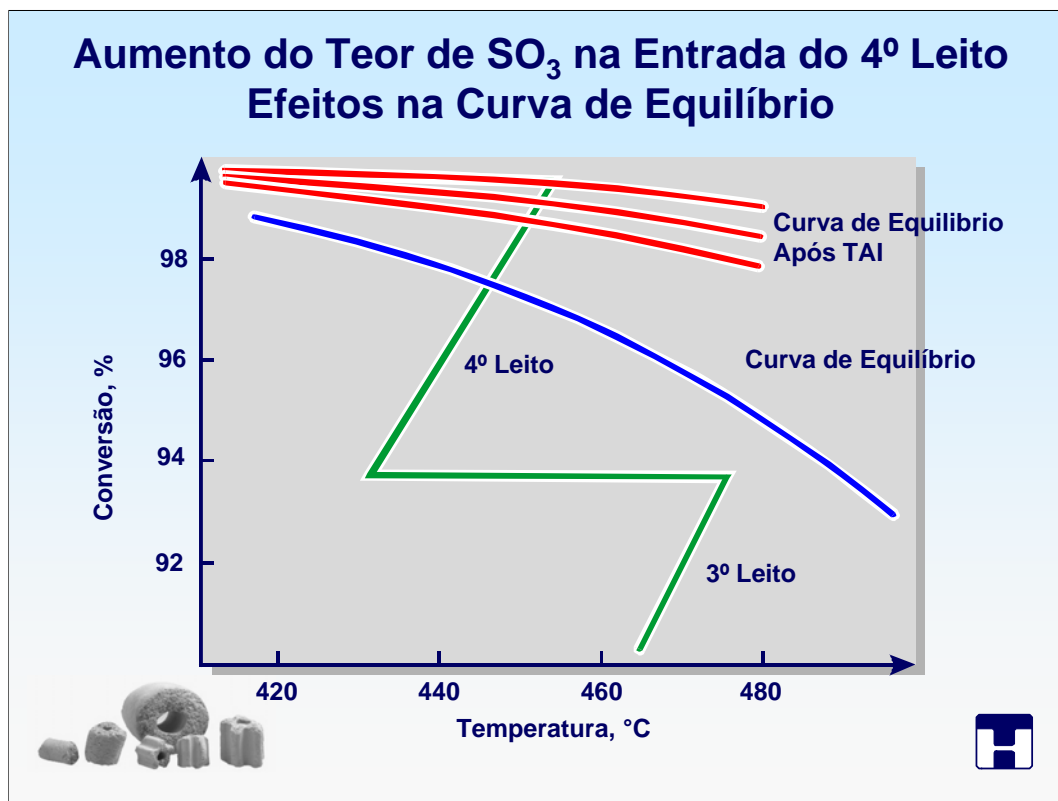


Outras possíveis causas de um aumento do nível de SO_3 podem ser vazamentos em um dos dois trocadores de calor causados por vapor ácido / desvios ácidos e corrosão, como indicamos nesse e no gráfico anterior.

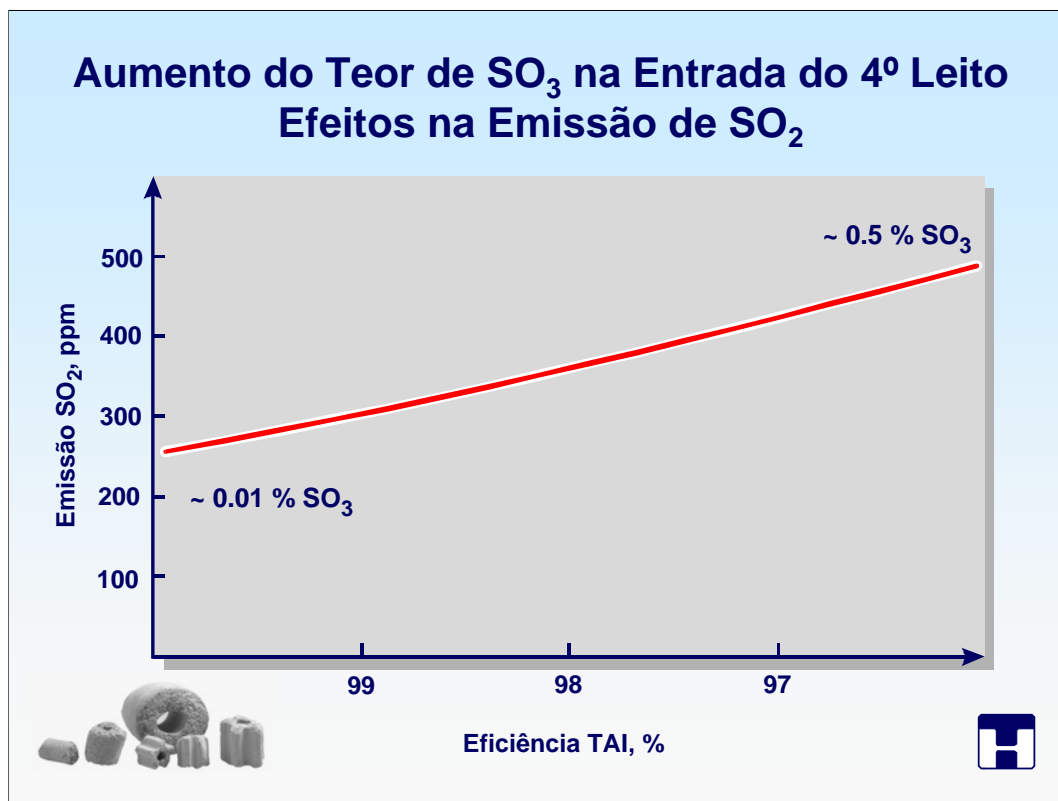


Uma simples verificação desse problema pode ser feita abrindo-se pontos de amostragem em diversos lugares para descobrir se há presença de FUMAÇA BRANCA. O SO₃ reage com a água contida no ar e forma um vapor de ácido branco. Uma quantidade acima de 100 ppm se torna visível na forma de vapor branco.

Finalmente, pode haver um contorno interno do 3º leito para o 4º leito, por exemplo, se a placa de divisão entre os dois leitos estiver perfurada. Um contorno desse tipo pode ser identificado após a eliminação de todas as outras possibilidades e uma inspeção local da placa divisória. Pode ser necessário remover parte do revestimento de tijolos para se conseguir descobrir o local do vazamento.



O efeito de um aumento do nível de SO_3 sobre a curva de equilíbrio é ilustrado no presente gráfico. A curva de equilíbrio antes e depois da TAI. Se o nível de SO_3 aumentar, a curva se deslocará para baixo e se aproximará da operação de absorção simples. O deslocamento da curva para baixo significa, é claro, que a emissão de SO_2 está aumentando.

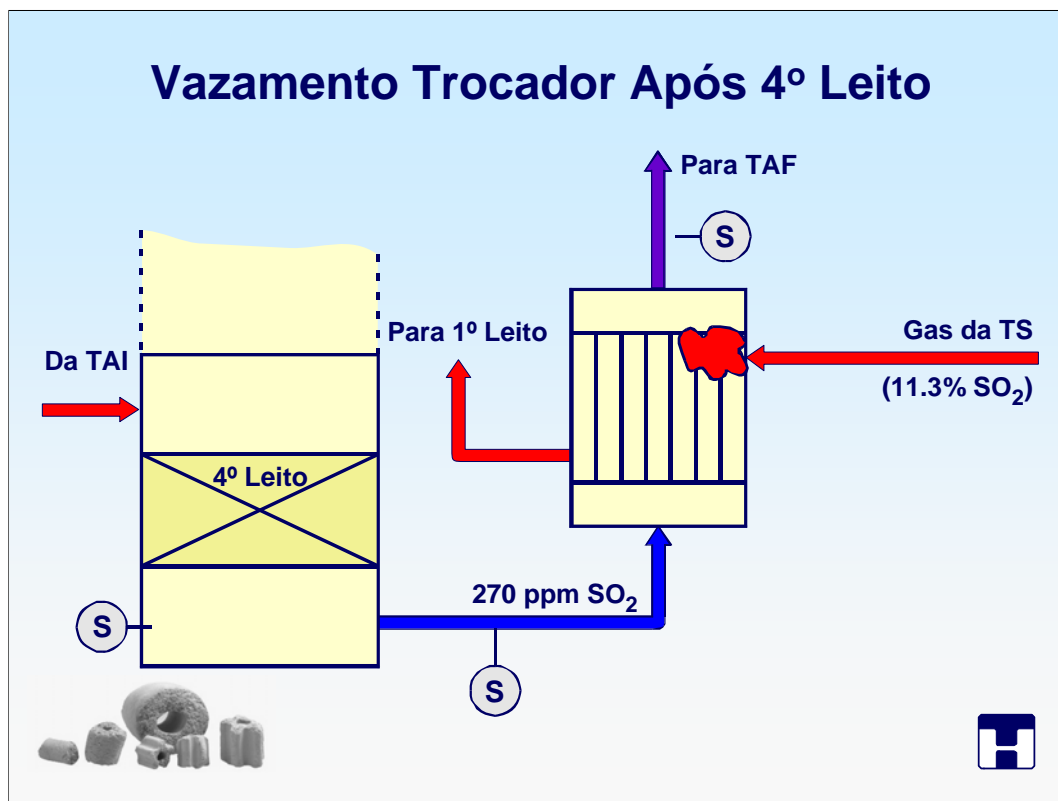


Qual é o efeito do aumento do nível de SO₃ sobre a emissão do SO₂? No nosso exemplo com 11,35 SO₂, a conversão na saída do 3º leito é igual a 94,3%. Com um bom desempenho da TAI ou do trocador de calor correspondente a 99,9% da eficiência de absorção, a emissão de SO₂ corresponde as nossas expectativas – 270 ppm.

Com uma eficiência de absorção reduzida, ou se o trocador de calor estiver com um vazamento, a emissão de SO₂ aumenta de maneira significativa.

Um aumento desse tipo do nível de SO₃ na entrada dos leitos catalíticos inferiores terá apenas um efeito muito pequeno sobre o aumento de temperatura nesses leitos.

O analisador de SO₂ se encontra normalmente na chaminé. Porém, se houver um aumento da emissão de SO₂, qual será a conclusão? Se você tiver uma medição boa e confiável de temperatura na entrada e na saída do seu leito de conversão, e se você observou que não houve alterações extremas no aumento de temperatura através dos leitos catalíticos, então você deve se focalizar a TAI e os equipamentos abaixo.



O último quadro é típico para as fábricas metalúrgicas e representa um problema que encontramos com muita frequência durante as nossas visitas TOPGUN. Porém, esse problema pode surgir em qualquer fábrica onde gases de diferentes concentrações intercambiam calor.

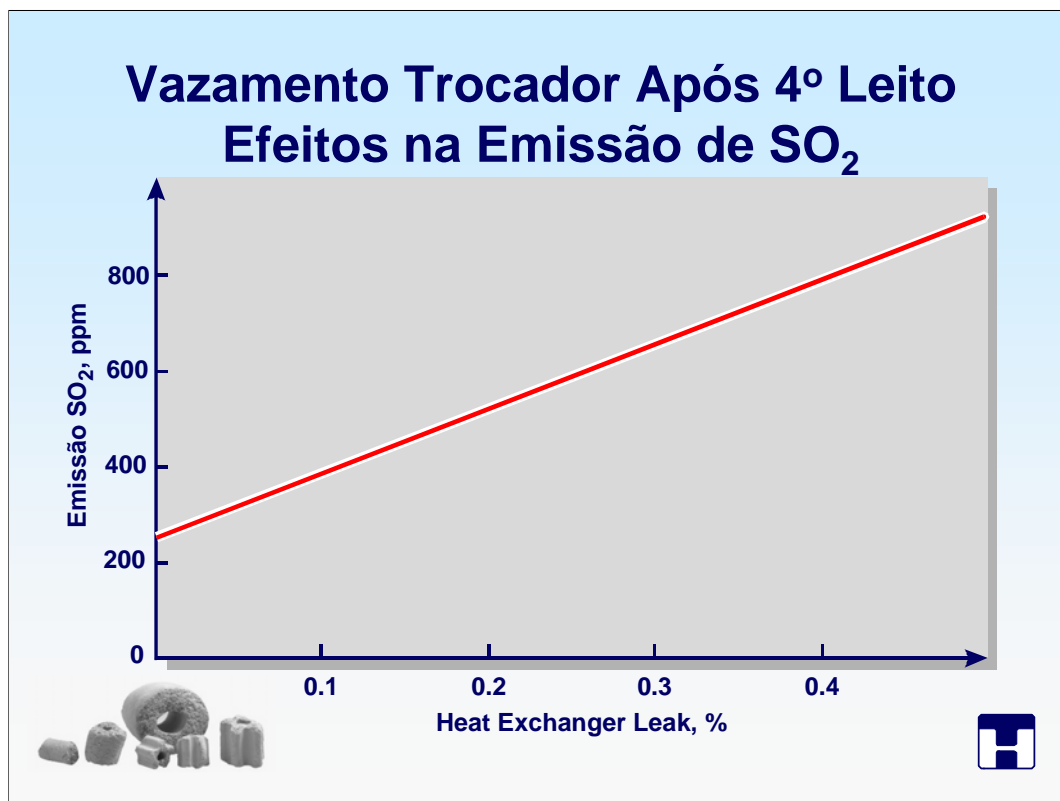
Com muita frequência, o gás do leito catalítico final troca calor com o gás de alimentação que está sendo encaminhado para o 1º leito catalítico. Isso significa que uma baixa concentração de gás de saída está presente de um lado dos tubos e que uma alta concentração de gás de alimentação está presente do outro lado. Um vazamento nesse trocador exerce um enorme impacto sobre a emissão de SO_2 .

Se o gás de alimentação da torre de secagem contém névoa de ácido ou se tiver arraste de ácido, esse ácido provocará uma corrosão dos tubos do trocador.

À medida em que os furos no trocador ocorrerem, mais gás SO_2 de alta concentração vazará para a chaminé.

Seu analisador de SO_2 está localizado na chaminé. Você observa um aumento da emissão de SO_2 e chega a que conclusão? Como você possui medidores de temperatura bons e confiáveis na entrada e saída do leito conversor, você observou que não houve alterações extremas nos aumentos de temperatura através dos leitos catalíticos. Você também verificou o nível de SO_3 na entrada do último leito catalítico e não encontrou nenhum problema na TAI. Portanto, você deve agora voltar a sua atenção para os equipamento abaixo do 4 leito.

Para localizar a causa do problema, torna-se necessário executar uma análise de SO_2 adicional. Com base na nossa experiência TOPGUN, NÃO recomendamos que as amostras de gás sejam coletadas na parede do conversor sob os leitos catalíticos. Nesse local você pode obter, com muita frequência, valores distorcidos, especialmente se o conversor possui um revestimento de tijolos. Em lugar disso, execute uma análise de gás simultânea na entrada e na saída do HEX para localizar o problema.



O impacto de um vazamento no trocador nesse local depende, é claro, da concentração de SO₂ no gás de alimentação e do tamanho do vazamento. Nesse caso básico com 11,3% de SO₂, vemos que com um contorno de, por exemplo, 0,2% do fluxo total de alimentação, a emissão de SO₂ aumentará mais que o dobro.

Recomendações

- **Medição e coleta de dados suficientes de operação com frequência adequada**
- **Revisão cruzada dos dados de operação e verificação de possíveis inconsistências**
- **Análise da tendência e comparação com operações anteriores**
- **Consulte o seu fornecedor de catalisador**



Analisamos 5 casos típicos que, com muita frequência, criam problemas em fábricas de ácidos.

Como você pode se preparar para detectar esses problemas:

- Meça e colete uma quantidade suficiente de dados operacionais;
- Cruze seus dados operacionais, investigue e corrija as inconsistências;
- Estabeleça tendências com base na sua experiência anterior;
- Consulte Haldor Topsøe A/S para poder discutir os problemas e obter recomendações se você tiver dúvidas sobre a detecção ou resolução de problemas.

Obrigado por Sua Atenção!

