

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RYAN FREITAS DA SILVA

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO REATOR PARA
AUMENTO DE EFICIÊNCIA NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE
ÁCIDO SULFÚRICO: UMA PERSPECTIVA TECNOLÓGICA E
SUSTENTÁVEL**

João Pessoa – PB

2025

RYAN FREITAS DA SILVA

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO REATOR PARA
AUMENTO DE EFICIÊNCIA NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE
ÁCIDO SULFÚRICO: UMA PERSPECTIVA TECNOLÓGICA E
SUSTENTÁVEL**

Trabalho de Final de Curso
apresentado à Coordenação do
curso de Engenharia Química do
Centro de Tecnologia da
Universidade Federal da Paraíba,
em cumprimento aos requisitos
para obtenção do título de
bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof^o. Dr. Flavio Luiz
Honorato da Silva.

João Pessoa – PB

2025

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586m Silva, Ryan Freitas da.

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO REATOR PARA
AUMENTO DE EFICIÊNCIA NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE ÁCIDO
SULFÚRICO: UMA PERSPECTIVA TECNOLÓGICA E SUSTENTÁVEL /
Ryan Freitas da Silva. - João Pessoa, 2025.
59 f. : il.

Orientação: Flavio Luiz Honorato da Silva.
TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. Ácido sulfúrico. 2. Reator catalítico. 3.
Eficiência energética. 4. Otimização de processos. 5.
Sustentabilidade industrial. I. Silva, Flavio Luiz
Honorato da. II. Título.

UFPB/BSCT

CDU 66.01(043.2)

RYAN FREITAS DA SILVA

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO REATOR PARA AUMENTO
DE EFICIÊNCIA NA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE ÁCIDO SULFÚRICO: UMA
PERSPECTIVA TECNOLÓGICA E SUSTENTÁVEL**

Trabalho de Final de Curso apresentado à
Coordenação do curso de Engenharia
Química do Centro de Tecnologia da
Universidade Federal da Paraíba, em
comprimento aos requisitos para obtenção
do título de bacharel em Engenharia
Química.

Aprovado em 09 de setembro de 2025.

BANCA AVALIADORA

Prof^o. Dr^o. Flavio Luiz Honorato da Silva
Orientador

Dr^a. Renata Rodrigues Magalhães
1^a Avaliadora

Eng. Ronald Henrique Rodrigues Delfino da Silva
2^a Avaliador

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, que me deu forças e não me deixa fraquejar.

À minha mãe, Maria Nilda, que sempre me deu forças, esteve ao meu lado e me apoiou em cada momento, um dos meus pilares de sustentação, com todo o afeto, amor e carinho.

À minha avó, Maria do Livramento, que ajudou na minha criação com seu jeito singelo de ser.

À linda e cruel, Júlia Maria, que sempre esteve comigo em tudo, me dando apoio, amor e carinho.

Aos bons amigos que pude encontrar nessa caminhada e que levarei para vida.

Ao LASOB, com suas tri gêmeas maravilhosas, onde pude me fixar como aluno e amigo.

E a todos professores que contribuíram para a construção desse conhecimento e apoio nessa caminhada que são exemplos de educadores, em especial a Fabíola Curbelo, Sharline Florentino, Flávio Honorato, José Etimógenes, e Vivian Stumpf que sempre nos motiva a alcançar nosso maior potencial.

*Nunca acreditei em sorte, a vida é baseada em FÉ
e muita luta. Se fosse fácil, todo mundo faria, mas
só quem arrisca entende o valor das conquistas.*

RESUMO

Com o alto crescimento na produção de ácido sulfúrico na indústria global, este trabalho aborda a modelagem, simulação e otimização do reator catalítico de leito fixo utilizado na produção industrial de ácido sulfúrico, com foco na eficiência operacional, redução de custos e mitigação de impactos ambientais. A pesquisa apresenta a importância estratégica do H_2SO_4 como insumo fundamental em diversos setores industriais, bem como seu papel como indicador de desenvolvimento econômico. Foram aplicadas ferramentas de modelagem matemática, simulação computacional e análise por superfície de resposta para definir as condições ótimas de operação (temperatura, pressão e composição do gás de entrada), avaliando perfis de conversão, temperatura e pressão ao longo do reator. O estudo também inclui o dimensionamento de trocadores de calor inter-estágio, indispensáveis para o controle térmico do processo fortemente exotérmico. Os resultados demonstram que a configuração de múltiplos leitos catalíticos com resfriamento intermediário permitem alcançar conversões de SO_2 acima de 98%, elevando a produtividade de SO_3 com baixa perda de carga e alta confiabilidade operacional. Conclui-se que a otimização proposta representa uma alternativa viável e sustentável, conciliando competitividade técnica, eficiência energética e conformidade ambiental.

Palavras-chave: Ácido sulfúrico; Reator catalítico; Eficiência energética; Otimização de processos; Sustentabilidade industrial.

ABSTRACT

With the rapid growth of sulfuric acid production in the global industry, this work addresses the modeling, simulation, and optimization of the fixed-bed catalytic reactor used in industrial sulfuric acid production, focusing on operational efficiency, cost reduction, and mitigation of environmental impacts. The research highlights the strategic importance of H_2SO_4 as a key input in various industrial sectors, as well as its role as an indicator of economic development. Mathematical modeling tools, computational simulation, and response surface analysis were applied to define the optimal operating conditions (temperature, pressure, and inlet gas composition), evaluating conversion, temperature, and pressure profiles along the reactor. The study also includes the design of inter-stage heat exchangers, which are essential for thermal control of the highly exothermic process. The results demonstrate that the configuration of multiple catalytic beds with intermediate cooling allows SO_2 conversions above 98%, increasing SO_3 productivity with low pressure drop and high operational reliability. It is concluded that the proposed optimization represents a viable and sustainable alternative, combining technical competitiveness, energy efficiency, and environmental compliance.

Keywords: Sulfuric acid; Catalytic reactor; Energy efficiency; Process optimization; Industrial sustainability.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
2 OBJETIVOS	10
2.1 OBJETIVO GERAL	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
3.1 INTRODUÇÃO AO ÁCIDO SULFÚRICO	10
3.2 RELEVÂNCIA ECONÔMICA E INDICADOR DE DESENVOLVIMENTO	11
3.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL	13
3.3.1 ETAPA COVERSÃO NO REATOR CATALÍTICO	14
3.3.2 TAXAS DE REAÇÕES QUÍMICAS	16
3.4 IMPACTOS AMBIENTAIS E RISCOS OCUPACIONAIS	18
4 METODOLOGIA	20
4.1 TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO	20
4.2 CINÉTICA E PROJETO DO REATOR DE LEITO CATALÍTICO	21
4.3 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE OPERAÇÃO	25
4.4 DESIGN OTIMIZADO DO REATOR CATALÍTICO	26
4.5 PROJETO DOS TROCADORES DE CALOR	27
5 RESULTDOS E DISCUSSÕES	28
5.1 EQUILÍBRIO CINÉTICO	28
5.2 PERFIS DE CONVERSÃO, TEMPERATURA E PRESSÃO DO REATOR	29
5.3 DESEMPENHO E VIABILIDADE DO PROJETO DE TROCADOR DE CALOR	31
5.4 OTIMIZAÇÃO POR SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	33
5.5 ANÁLISE DOS REATORES CATALÍTICO OTIMIZADO	37
5.5.1 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO REATOR MULTILEITO	37
5.5.2 ANÁLISE E QUALIDADE OPERACIONAL	38
6 CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS	42
ANEXO A	46
ANEXO B	52
ANEXO C	54

1 INTRODUÇÃO

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) está entre os produtos químicos mais produzidos e indispensáveis do mundo. Presente em praticamente todos os grandes setores industriais como, por exemplo, da indústria química e petroquímica à produção de fertilizantes, o mesmo é um verdadeiro termômetro do desenvolvimento econômico de um país. Sua produção global ultrapassa a marca impressionante de 200 milhões de toneladas por ano. Esse composto também está mais próximo do nosso dia a dia do que muitos imaginam em que compõe eletrólitos de baterias automotivas, está em agentes de limpeza doméstica e industrial e participa de processos cruciais no tratamento de água, na fabricação de papéis, tintas e até explosivos. Cerca de 60% de toda a produção mundial é destinada à indústria de fertilizantes, que sustenta a agricultura moderna e, por consequência, a segurança alimentar de bilhões de pessoas (COGNITIVE MARKET RESEARCH, 2025; 6WRESEARCH, 2025).

A relevância do H_2SO_4 vai além de sua aplicabilidade. Sua fabricação envolve operações complexas que geram grandes quantidades de energia térmica, o que abre espaço para otimizações capazes de reduzir custos e elevar a eficiência energética, sendo um ponto cada vez mais crítico no cenário industrial atual (SEIDER, 2017). Contudo, para compreender até onde um sistema pode evoluir e onde realmente vale a pena investir em melhorias, faz-se necessário aplicações de métodos da análise energética e ferramentas computacionais como o software Statistic para avaliar a eficiência como um todo no processo e industrial.

Os trocadores de calor são equipamentos fundamentais na indústria moderna, pois permitem a transferência de energia térmica entre dois fluidos sem contato direto, garantindo maior eficiência nos processos produtivos. Segundo Turton et al (2018), sua aplicação vai muito além do simples aquecimento ou resfriamento, já que também possibilita a recuperação de calor residual, reduzindo custos operacionais e desperdícios de energia. Na indústria química e petroquímica, esses dispositivos desempenham papel estratégico no controle de temperatura. Flutuações térmicas podem comprometer a segurança dos processos e a qualidade dos produtos, tornando indispensável a presença de sistemas estáveis de troca térmica (CIVETTA et al, 2014). Assim, os trocadores de calor asseguram que reações químicas ocorram sob condições controladas, evitando riscos de acidentes e garantindo maior confiabilidade operacional.

Além da segurança, há também ganhos ambientais e econômicos. Conforme Sathi (2024), o reaproveitamento de calor por meio desses equipamentos contribui para a diminuição do consumo energético e da emissão de gases de efeito estufa, alinhando as

operações industriais às práticas de sustentabilidade. Outra característica relevante é a versatilidade. Existem modelos como casco e tubo, placas e feixe tubular, cada um adaptado a demandas específicas. A literatura reforça que essa flexibilidade favorece tanto grandes plantas industriais quanto processos compactos (TURTON et al, 2018).

Seguindo sob essa ótica, produção de ácido sulfúrico pode ser conduzida sob um paradigma de sustentabilidade quando combina melhores técnicas disponíveis do processo de contato/dupla absorção com integração térmica e rigor regulatório. Por ser uma reação intensamente exotérmica, o processo permite recuperar calor na forma de vapor, reduzindo consumo de combustíveis e emissões indiretas. O atendimento aos limites de emissão fixados no Brasil, como os das Resoluções CONAMA nº 382/2006 e nº 436/2011 para SO_2 e SO_3 orienta o desenho de plantas com dupla absorção, controle de névoa ácida e tratamento de gás residual, alinhando desempenho ambiental e confiabilidade operacional (CONAMA, 2007; CONAMA 2011).

Diante do apresentado, este estudo tem por finalidade otimizar o reator do processo de produção de ácido sulfúrico para elevar a eficiência, reduzir custos e mitigar impactos ambientais, utilizando modelagem e simulação do leito fixo integrada aos trocadores entre estágios. A análise foca na conversão de SO_2 e na produtividade de SO_3 para diagnosticar gargalos e propor melhorias sustentáveis de projeto e operação, com viabilidade técnica. São definidas condições ótimas de temperatura, pressão e composição, garantindo confiabilidade térmica e hidráulica, e os resultados são comparados a referências industriais. Em síntese, o trabalho oferece base técnica para decisões de investimento e operação contínua, conciliando eficiência produtiva, conformidade ambiental e competitividade.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar e propor a otimização do reator no processo de produção industrial de ácido sulfúrico, visando o aumento da eficiência operacional aliado à incorporação de práticas tecnológicas e sustentáveis que reduzam custos e impactos ambientais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modelagem e simulação do reator catalítico de leito fixo e dos trocadores de calor;
- Identificar e Avaliar conversão de SO_2 e a produtividade de SO_3 para melhorar a eficiência do reator no processo de contato;
- Propor melhorias sustentáveis no design e operação do reator, considerando viabilidade técnica e econômica;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 INTRODUÇÃO AO ÁCIDO SULFÚRICO

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é uma das substâncias químicas mais relevantes e estratégicas para a sociedade contemporânea, sendo amplamente reconhecido como um dos pilares da indústria química mundial. Trata-se de um composto mineral, inorgânico, de natureza fortemente ácida e altamente higroscópica, cuja presença permeia diversos setores produtivos e científicos (ANTAQ et al, 2020). Sua importância é tamanha que, historicamente, o volume de sua produção em um país é considerado um dos principais indicadores do grau de desenvolvimento industrial e econômico da nação.

Do ponto de vista químico, o ácido sulfúrico é um líquido viscoso, incolor a levemente amarelado, com elevada densidade sendo aproximadamente $1,84 \text{ g/cm}^3$ a 25°C e ponto de ebulição próximo a 338°C . Uma de suas propriedades mais marcantes é sua intensa afinidade pela água, característica que o torna um agente desidratante extremamente eficiente. Além disso, apresenta elevada condutividade elétrica quando dissolvido em solução aquosa, comportamento explicado pela sua total ionização, liberando prótons (H^+) e o ânion sulfato (SO_4^{2-}) (COGNITIVE MARKET RESEARCH, 2025).

Sua força ácida é amplamente superior à da maioria dos ácidos minerais, o que o classifica como um dos ácidos fortes mais utilizados na prática laboratorial e industrial. Essa característica confere ao H_2SO_4 grande versatilidade atuando como catalisador em reações químicas, agente oxidante em processos específicos e reagente essencial em sínteses orgânicas e inorgânicas.

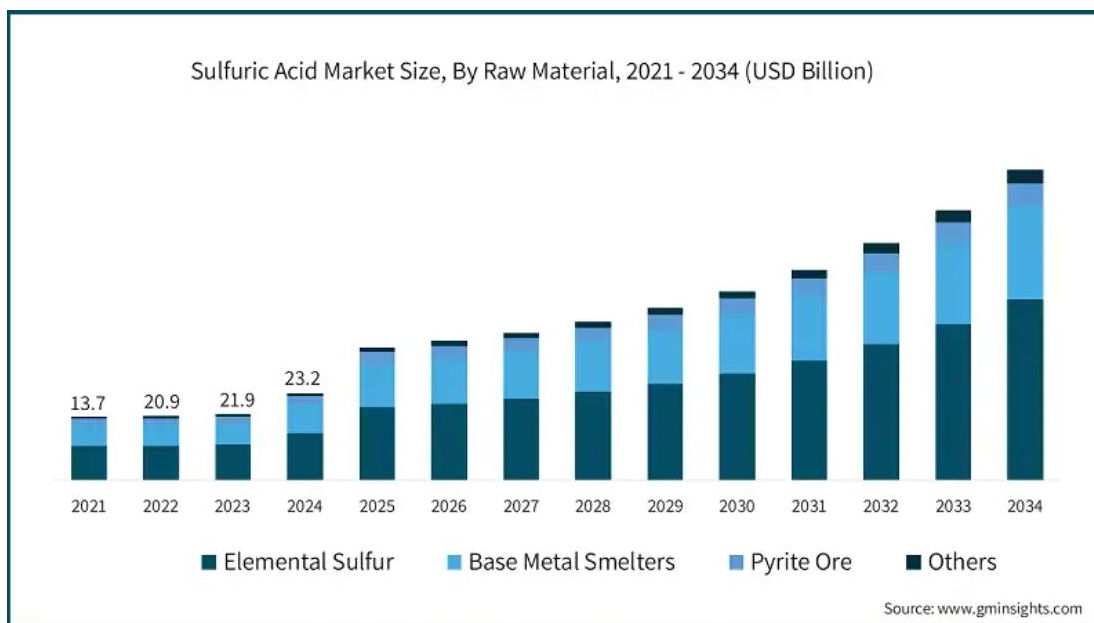
No âmbito industrial, sua relevância transcende a esfera científica, visto que o ácido sulfúrico é empregado em larga escala na fabricação de fertilizantes fosfatados, produtos petroquímicos, fibras sintéticas, explosivos, detergentes, pigmentos e inúmeros outros bens que sustentam a vida moderna. Essa ampla aplicabilidade decorre não apenas de suas propriedades químicas, mas também de sua estabilidade relativa, custo de produção relativamente baixo e disponibilidade em grandes volumes (SANTOS et al, 2020).

Assim, a definição do ácido sulfúrico não pode se restringir apenas à sua fórmula molecular ou a uma simples descrição de suas propriedades físico-químicas. Ele deve ser compreendido como uma substância estratégica, cuja essência está profundamente ligada ao avanço tecnológico, ao desenvolvimento econômico e à sustentabilidade de inúmeros processos industriais. Reconhecer suas principais características não apenas elucida sua relevância acadêmica e científica, mas também reforça sua posição como um dos mais notáveis insumos da história da química moderna.

3.2 RELEVÂNCIA ECONÔMICA E INDICADOR DE DESENVOLVIMENTO

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é considerado um dos compostos químicos de maior importância econômica e estratégica em escala mundial, sendo utilizado em diversos segmentos industriais e servindo, historicamente, como indicador de desenvolvimento industrial de um país. Estima-se que a produção mundial de ácido sulfúrico esteja entre 250 e 300 milhões de toneladas por ano, das quais aproximadamente 60% são destinadas à produção de fertilizantes fosfatados, essenciais para a agricultura moderna e para a segurança alimentar global. No contexto econômico, o mercado global foi avaliado em cerca de USD 23,2 bilhões em 2024, com projeções de crescimento para USD 70,4 bilhões em 2034, o que representa uma taxa composta anual de crescimento (CAGR) superior a 11 %, como mostra a Figura 1 (GLOBAL MARKET INSIGHTS, 2025).

Figura 1 - Análise de mercado de ácido sulfúrico



Fonte: Adaptada GLOBAL MARKET INSIGHTS (2025).

No Brasil, o setor também apresenta expansão significativa. Em 2025, o mercado de ácido sulfúrico foi estimado em aproximadamente USD 325,28 milhões, com expectativa de crescimento anual de 3,9 % impulsionado principalmente pelo setor de fertilizantes, mas também por demandas emergentes em segmentos de alta tecnologia, como eletrônica e semicondutores (COGNITIVE MARKET RESEARCH, 2025; 6WRESEARCH, 2025). Esses números evidenciam não apenas sua relevância econômica, mas também sua função estratégica no suporte ao crescimento agrícola e industrial do país.

O ácido sulfúrico é aplicado em diversos setores além da agroindústria, como mineração, refino de petróleo, papel e celulose, fabricação de detergentes, resinas sintéticas, fármacos e processamento de metais (ANTAQ, 2020; MUNDO EDUCAÇÃO, 2024). A amplitude de seu uso faz com que seu consumo e produção sejam tradicionalmente empregados como indicadores do nível de industrialização, uma vez que refletem diretamente o dinamismo e a diversificação das cadeias produtivas (QUEROBOLSA, 2024). Por ser considerado uma commodity química global, sua presença maciça nos fluxos de produção industrial permite identificar não apenas tendências econômicas, mas também níveis de competitividade entre diferentes países (SANTOS, 2020).

Dessa forma, o ácido sulfúrico ultrapassa a condição de simples reagente químico para assumir papel de termômetro do desenvolvimento econômico e industrial, funcionando como parâmetro de análise da modernização produtiva e da expansão

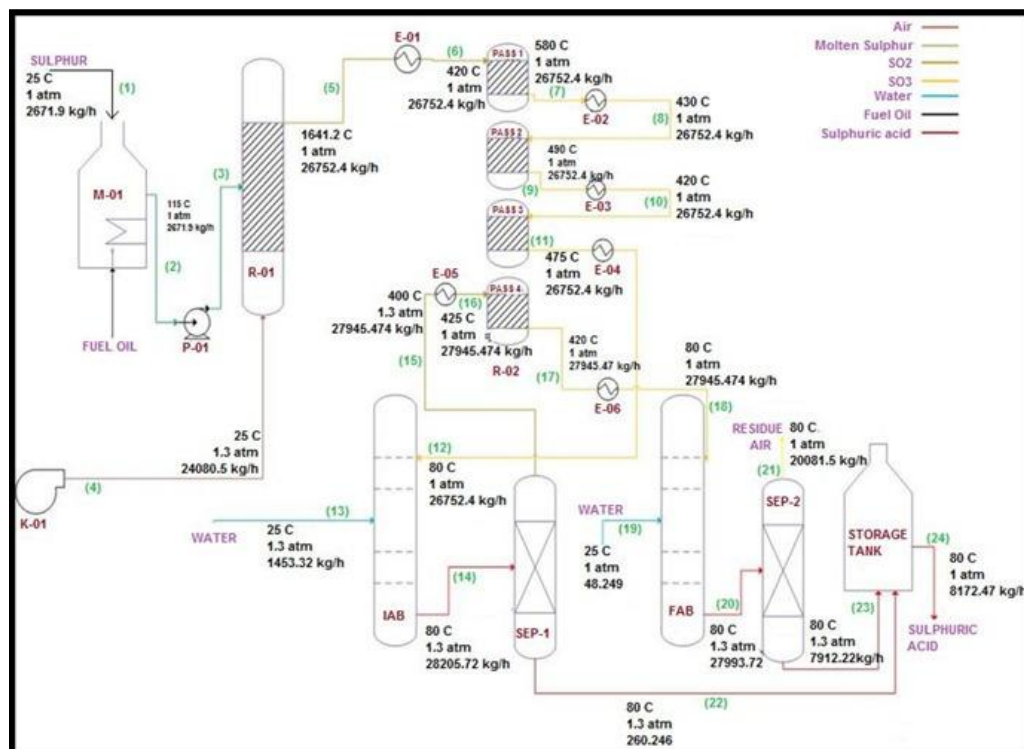
agrícola. Em síntese, seu mercado crescente, aliado à sua presença essencial em setores estratégicos, reafirma sua relevância como insumo básico e como indicador confiável de desenvolvimento industrial.

3.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL

O Processo para a produção de ácido sulfúrico, demonstrado na Figura 2, começa com o preparo rigoroso de suas duas matérias-primas principais: o ar atmosférico e o enxofre. Primeiro, o ar é filtrado para remover partículas indesejadas. Em seguida, devido à sua natural umidade, ele passa por uma torre de secagem onde a água é eliminada com altíssima eficiência graças à ação desidratante do ácido sulfúrico concentrado em contracorrente. Esse passo é crucial, em que somente um ar absolutamente seco garante a eficiência das etapas seguintes. Já o enxofre, elemento essencial desse processo, é inicialmente fundido a cerca de 115 °C, ponto em que passa do estado sólido para o líquido. Nessa forma, ele é refinado para a remoção de impurezas, como hidrocarbonetos, cinzas e compostos de enxofre reduzido, comuns ao enxofre obtido como subproduto do refino de petróleo. O resultado é um enxofre líquido puro e pronto para reagir. Na fornalha, o enxofre fundido encontra o ar seco e, em temperaturas elevadas, ocorre sua oxidação a dióxido de enxofre (SO_2) em uma reação endotérmica. Esse gás segue então para uma etapa de recuperação térmica, onde o excesso de calor é aproveitado antes do próximo estágio. O SO_2 é convertido em trióxido de enxofre (SO_3) dentro de um reator catalítico recheado de pentóxido de vanádio (V_2O_5). A reação é exotérmica e libera ainda mais calor. Para maximizar a conversão, o gás passa por três a quatro leitos catalíticos intercalados com resfriadores, permitindo um controle de temperatura ideal e elevando a eficiência do processo. Com grande parte do SO_2 transformado em SO_3 , o gás segue para as torres de absorção, onde entra em contato com ácido sulfúrico altamente concentrado, resultando em ácido sulfúrico puro de cerca de 98% de concentração, ou seja, o trióxido de enxofre não é absorvido diretamente em água porque essa reação é extremamente exotérmica, liberando grande quantidade de calor e formando uma névoa fina de ácido sulfúrico, o que dificulta a absorção eficiente. Por esse motivo, na indústria utiliza-se ácido sulfúrico já concentrado como meio de absorção. Nessa etapa, o SO_3 se dissolve no H_2SO_4 existente e forma oleum ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$). Em seguida, esse oleum é cuidadosamente diluído com água, resultando em ácido sulfúrico com a concentração desejada, próxima de 98%. O excesso de calor gerado nesse ponto é convertido em vapor, contribuindo para a cogeração de

energia, um diferencial estratégico do processo. Enquanto os gases residuais são eliminados com segurança por chaminés, o ácido produzido retorna ao ciclo, sendo reutilizado na etapa inicial de secagem do ar. Esse circuito fechado garante máxima eficiência, mínimo desperdício e aproveitamento energético, transformando o Processo de Contato em uma operação não apenas industrial, mas também altamente sustentável e inteligente (MEREGE et al, 2017; PRADO et al, 2019; THLAMA et al, 2023).

Figura 2 - Diagrama de fluxo de processo completo de produção de ácido sulfúrico.



Fonte: THLAMA (2023).

Os gases que não são aproveitados nas torres são cuidadosamente direcionados para a chaminé, garantindo segurança e controle ambiental. Já o ácido concentrado obtido é reaproveitado de forma estratégica atuando na secagem do ar logo no início da queima de enxofre na fornalha, etapa essencial para aumentar a eficiência do processo. Na sequência, a conversão do enxofre em trióxido de enxofre libera uma enorme quantidade de energia térmica. Diferente de processos convencionais, aqui esse calor não é desperdiçado: ele é integralmente recuperado e transformado em vapor, que por sua vez movimentava turbinas e gera energia elétrica (THLAMA et al, 2023). Assim, além de assegurar um processo produtivo de alta performance, a planta transforma um

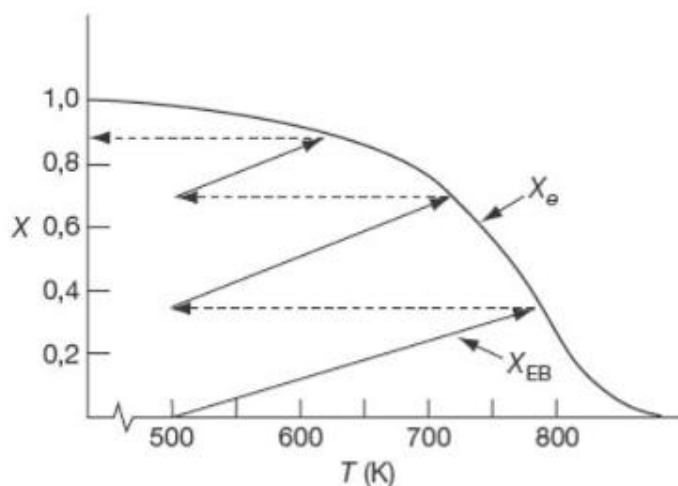
subproduto inevitável em uma fonte de energia limpa e renovável, um verdadeiro exemplo de inovação, sustentabilidade e inteligência operacional.

3.3.1 ETAPA COVERSÃO NO REATOR CATALÍTICO

A conversão realizada nos leitos do reator é o coração do processo. É aqui que a reação acontece de fato, e o sucesso depende diretamente do tipo de catalisador utilizado e do tempo em que ele permanece ativo. Por isso, a troca periódica do catalisador, geralmente entre um e dois anos, não é apenas recomendada: é essencial para manter a eficiência máxima. Elevar a temperatura acelera a velocidade da reação. Porém, existe um limite natural: a conversão de equilíbrio. Como a reação é reversível, esse ponto máximo de conversão diminui à medida que a temperatura sobe (SHREVE et al, 2017). Em outras palavras, aquecer demais não garante maior eficiência, pode, inclusive, restringi-la.

A solução está em aproveitar a reação em etapas consecutivas. A Figura 2 ilustra de forma clara: valores elevados de conversão são alcançados quando o reagente é processado em camadas sucessivas, com resfriamentos estratégicos após cada estágio, no caso de reações exotérmicas. Esse ciclo inteligente de reação mais resfriamento, garante que o sistema ultrapasse os limites de uma única etapa. Cada linha inclinada no gráfico mostra o efeito do aumento de temperatura dentro de cada camada do reator. Já as linhas horizontais representam os momentos de resfriamento. Esse balanço entre aquecimento e resfriamento não é detalhe técnico, é o segredo para alcançar conversões elevadas e transformar eficiência em resultados reais.

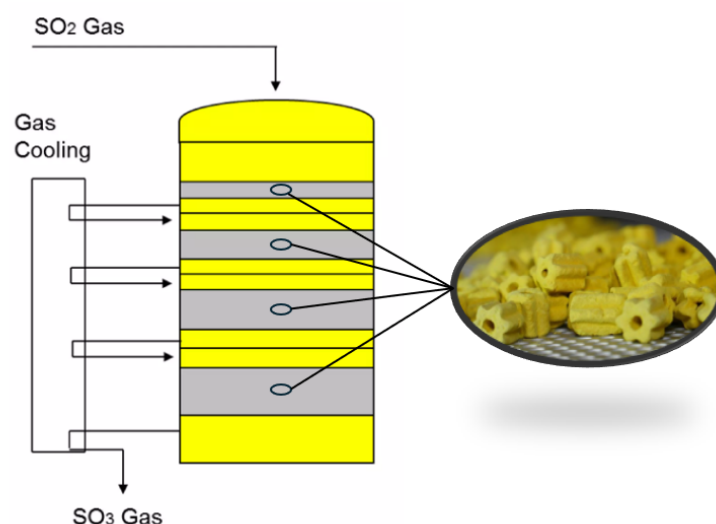
Figura 3 - Conversão catalítica entre os leitos



Fonte: FOGLER (2002).

Para que o processo alcance sua máxima eficiência, a quantidade de catalisador em cada leito deve ser cuidadosamente otimizada. Essa estratégia garante que a conversão desejada ocorra em cada etapa, com o auxílio de resfriamentos planejados que rompem o limite imposto pela conversão de equilíbrio, como mostrado na Figura 3. O resultado é conversões altíssimas, chegando a impressionantes 99,9%. A primeira camada do reator assume papel decisivo: é nela que acontece a maior conversão, liberando grande quantidade de energia. Justamente por isso, essa etapa exige um resfriamento impecável para manter o controle do processo, em que podemos observar na Figura 4. Nos estágios finais, embora a conversão seja menor e o aumento de temperatura menos intenso, a precisão continua essencial. Aqui, os trocadores de calor gás-gás entram em cena. Eles transferem energia do gás que segue para o terceiro leito ao gás que se prepara para entrar na torre de absorção, criando um ciclo inteligente que eleva a eficiência e garante absorção facilitada (FOGLER et al, 2002). Assim cada detalhe da distribuição do catalisador e do resfriamento é o que separa um processo comum de um processo de excelência, capaz de entregar quase 100% de conversão com segurança, controle e aproveitamento máximo de energia.

Figura 4 - Representação do conversor catalítico de 4 leitos



Fonte: Adaptado Leão (2001).

3.3.2 TAXAS DE REAÇÕES QUÍMICAS

O ponto de partida para otimizar múltiplos objetivos no reator catalítico de leito múltiplo seria a escolha do modelo cinético mais fiel à realidade industrial. Para alcançar o controle absoluto sobre um reator catalítico de oxidação de múltiplos leitos, não basta apenas operar, é preciso prever com precisão cada passo da reação química que transforma SO₂ em SO₃. Essa previsibilidade só é possível quando se adota uma equação de taxa cinética confiável, capaz de refletir a realidade industrial e antecipar o destino das moléculas reagentes em diferentes condições operacionais. A relevância dessa definição vai muito além da teoria. Trata-se da base para otimizar o processo, identificar as condições ideais de operação e alcançar níveis superiores de desempenho industrial. Cada ajuste correto significa maior eficiência, menor desperdício e métricas de performance que traduzem vantagem competitiva (COLLINA, 1970).

Diversos modelos cinéticos já foram propostos para a oxidação de SO₂ sobre catalisador de pentóxido de vanádio (V₂O₅), entre eles os de Collina (1970), Eklund (1956), Calderbank (1952) e Villadsen (1972), nas equações (1), (2), (3) e (4) respectivamente e suas constantes cinéticas na apresentada na Tabela 1. No entanto, cada um foi desenvolvido dentro de faixas operacionais limitadas, o que restringe sua aplicação direta em contextos industriais mais amplos e dinâmicos (COLLINA, 1970). É justamente essa lacuna que torna indispensável a avaliação comparativa em selecionar o modelo que melhor se ajusta à realidade prática é o primeiro passo para uma otimização robusta.

$$-r_{SO_2} = \frac{k_1 \cdot p_{O_2} \cdot p_{SO_2} \left(1 - \frac{p_{SO_3}}{k_p \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0.5}}\right)}{22.414(1 + k_2 \cdot p_{SO_2} + k_3 \cdot p_{SO_3})} \quad (1)$$

$$-r_{SO_2} = k_1 \left(\frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}}\right)^{0.5} \left[p_{O_2} - \left(\frac{p_{SO_3}}{k_p \cdot p_{SO_2}}\right)^2 \right] \quad (2)$$

$$-r_{SO_2} = \frac{k_1 \cdot p_{O_2} \cdot p_{SO_2} - k_2 \cdot p_{SO_3} \cdot p_{O_2}^{0.5}}{p_{SO_2}^{0.5}} \quad (3)$$

$$-r_{SO_2} = \frac{k_1 \cdot p_{O_2} \cdot p_{SO_2} \left(1 - \frac{p_{SO_3}}{k_p \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0.5}}\right)}{k_2 + k_3 \cdot p_{SO_3} + \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}}} \quad (4)$$

Tabela 1. Expressões dos parâmetros cinéticos e sua faixa de validade em temperatura.

Parâmetros	Funções	T (°C)
Modelo 1: Collina (1970)		
k ₁	$k_1 = \exp \left(12,16 - \frac{5473}{T} \right)$	420-590
Parâmetros	Funções	T (°C)
k ₂	$k_2 = \exp \left(-9,953 + \frac{8619}{T} \right)$	420-554
k ₃	$k_3 = \exp \left(-71,745 + \frac{52596}{T} \right)$	
k _p	$k_p = \exp \left(-10,68 + \frac{11300}{T} \right)$	
Modelo 2: Eklund (1956)		
k ₁	$k_1 = \exp \left(848,14 - \frac{97782,2}{T} \right) - 110,$	420-554
k _p	$k_p = \exp \left(-11,24 + \frac{11818,055}{T} \right)$	
Modelo 3:Calderbank (1952)		
k ₁	$k_1 = \exp \left(12,07 - \frac{15656,56}{T} \right)$	370-450
k _p	$k_2 = \exp \left(-22,75 + \frac{27070,7}{T} \right)$	
Modelo 4:Villadsen (1972)		
k ₁	$k_1 = \exp \left(-1,88 - \frac{7466,08}{T} \right)$	380-520
k ₂	$k_2 = \exp \left(2,10 + \frac{286,74}{T} \right)$	
k ₃	$k_3 = \exp \left(-1,51 + \frac{2279,17}{T} \right)$	
k _p	$K_P = \exp \left(-10,73 + \frac{11318,3}{T} \right)$	

Fonte: ZAKER (2021).

A partir dessa escolha, inicia-se a otimização multiobjetivo, que considera variáveis de decisão estratégicas e múltiplos objetivos de desempenho. O processo circunscreve e organiza o domínio de Pareto, revelando as combinações mais eficientes para diferentes cenários de operação. Em seguida, cada estratégia é analisada e comparada de forma clara, permitindo visualizar não apenas os ganhos técnicos, mas também os benefícios econômicos. O resultado desse caminho é um modelo dinâmico que não se limita a descrever a reação, mas se transforma em uma ferramenta estratégica.

Ele orienta ajustes inteligentes, sustenta decisões críticas e maximiza o potencial do reator, elevando o processo a um novo patamar de eficiência e confiabilidade.

Para validar qual deles representa melhor a oxidação de SO_2 a SO_3 , recorreremos a uma base sólida em que os dados experimentais que oferecem 135 pontos testados em condições críticas, conversões acima de 97%, pressões de até 10 atm e temperaturas entre 360 e 400 °C (DOERING et al, 1988). Esse cruzamento entre teoria e prática, aliado a dados confiáveis, não deixa dúvidas que a escolha do modelo cinético certo é a chave que abre caminho para uma otimização realmente eficaz no reator.

3.4 IMPACTOS AMBIENTAIS E RISCOS OCUPACIONAIS

O ácido sulfúrico apresenta sérios impactos ambientais e configura diversos riscos ocupacionais, devido à sua alta corrosividade, reatividade e toxicidade. No meio ambiente, vazamentos ou descartes inadequados dessa substância podem causar acidificação de solos e corpos d'água, prejudicando fortemente a fauna e flora aquáticas e terrestres, além de contaminar lençóis freáticos e comprometer o abastecimento hídrico (QUEROBOLSA, 2025). Em um caso recente no Brasil, o acidente envolvendo uma carreta transportando cerca de 70 toneladas de H_2SO_4 no Rio Tocantins provocou queda drástica do pH da água, resultando em mortandade massiva de organismos aquáticos, dano à vegetação marginal e potencial liberação de metais pesados como chumbo e mercúrio, com implicações de longo prazo para a saúde humana e o ecossistema (SOU ENFERMAGEM, 2024). Além disso, a precipitação ácida, formada quando partículas de ácido sulfúrico se misturam com água atmosférica, acelera a corrosão de monumentos históricos e infraestruturas, especialmente os compostos por calcário, e pode reduzir a visibilidade devido à formação de aerossóis ácidos.

No âmbito ocupacional, os riscos são igualmente graves. A exposição ao ácido sulfúrico pode ocorrer por meio da inalação de neblinas ou vapores, contato com a pele, olhos ou ingestão acidental. Os efeitos agudos incluem queimaduras químicas severas, irritação dos olhos e vias respiratórias, edema pulmonar, e danos irreversíveis se houver contato com mucosas (NCDHHS, 2019). Exposições crônicas, mesmo em baixa concentração, podem levar ao desgaste do esmalte dentário, inflamação oral, problemas respiratórios persistentes, além de aumento no risco de câncer de pulmão associado às neblinas ácidas (SOLVAY, 2018). Autoridades como Safe Work Australia estabelecem limites de exposição (TWA de 1 mg/m^3 e STEL de 3 mg/m^3) para proteger os trabalhadores (DCCEEW, 2022). A Organização Internacional do Trabalho (OIT) alerta

que o ácido sulfúrico pode ocasionar explosões ou incêndios ao reagir com água, materiais orgânicos ou redutores, liberando fumos tóxicos.

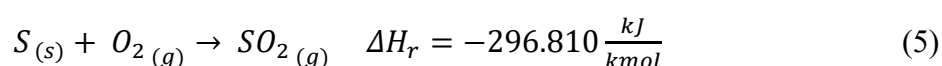
As melhores práticas recomendam o uso rigoroso de Equipamentos de Proteção Individual (EPIs), como luvas de borracha nitrílica, aventais impermeáveis e proteção ocular, além de controles ambientais eficientes, monitoramento das concentrações e simulação de cenários de risco com ferramentas como Análise Preliminar de Riscos (APR) e softwares específicos (UFRJ, 2020). Em casos de derramamento, medidas de contenção que empregam neutralizantes (como carbonato de sódio ou de cálcio) devem ser tomadas imediatamente, preferencialmente em capela, com descarte conforme normas ambientais (UNIFAL-MG). Tais estratégias também devem integrar programas de gerenciamento de risco no ambiente de trabalho, por exemplo, implementando o Programa de Gerenciamento de Riscos (PGR), substituto do antigo PPRA, conforme a Norma Regulamentadora NR-9 no Brasil.

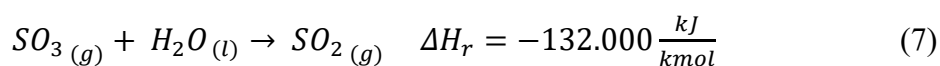
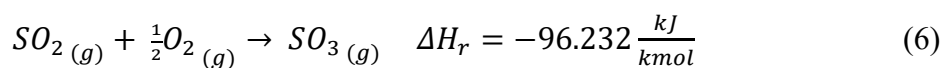
Em suma, o ácido sulfúrico exige atenção redobrada tanto no campo ambiental quanto na segurança ocupacional. Seus impactos podem ser devastadores se não houver infraestrutura adequada, regulamentações rígidas e conscientização quanto às práticas preventivas.

4 METODOLOGIA

4.1 TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO

A oxidação de SO_2 para SO_3 é uma etapa crucial no processo de produção de H_2SO_4 , as etapas de oxidação de SO_2 para SO_3 e absorção de SO_3 em H_2O são reações de equilíbrio altamente exotérmicas (DAVENPORT et al, 2013), apresentadas nas Equações 5, 6 e 7. O aparato industrial mais utilizado para a oxidação de SO_2 consiste em uma série de leitos catalíticos adiabáticos recheados com $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pr}$, onde Pr pode ser um promotor para aumento da taxa de oxidação e diminuição da energia de ativação do processo. Entre os leitos catalíticos sequenciais, trocadores de calor externos são posicionados para diminuir a temperatura da mistura gasosa antes de entrar no próximo leito catalítico, visando maximizar a conversão de SO_2 da reação controlada pelo equilíbrio termodinâmico.





Reações exotérmicas reversíveis são limitadas pelo equilíbrio, ou seja, a constante de equilíbrio K_p diminui com o aumento da temperatura T da reação, então, a conversão de equilíbrio X_{eq} também diminui com o aumento em T . As retas de operação governadas pelo balanço de energia X_{be} atingem valores máximos quando $X_{be}=X_{eq}$ (condição teórica) na temperatura adiabática de equilíbrio T_{ad} . (Zaker et al, 2021). apresentaram o perfil da conversão de equilíbrio como função da temperatura, traçando as retas adiabáticas com resfriamento interestágio, os perfis de conversão dependem da composição de entrada (que afetam as pressões parciais de SO_2 , P_{SO_2}) e pressão total P da reação. Para baixas pressões, ou seja, $P < 5$ atm e composições de SO_2 , $y_{SO_2} < 0.10$, as temperaturas máximas alcançadas nos leitos 1 e 2 são próximas de 910 e 785 K respectivamente, para temperaturas de entrada nos leitos catalíticos de 713 K. A inclinação da retas adiabáticas de operação é uma função da capacidade calorífica da mistura reacional e do calor da reação (FOGLER et al, 2002).

A capacidade calorífica das espécies químicas a temperatura T é frequentemente expressa como uma função quadrática da temperatura (FOGLER et al, 2002):

$$C_{p,i} = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2$$

$$C_{p,mix} = \sum_{i=1}^4 y_i \cdot C_{p,i}$$

Onde y_i é a fração molar da espécie i . A Tabela 2 apresenta os coeficientes para cálculo das capacidades caloríficas.

Tabela 2: Coeficientes da capacidade calorífica por espécie química.

Coeficiente	N ₂	O ₂	SO ₂	SO ₃
A (J/mol.K)	26,159	23,995	30,178	35,634
B x 10 ⁻³ (J/mol.K ²)	6,615	17,507	42,452	71,722
C x 10 ⁻⁶ (J/mol.K ³)	-2,889	-6,628	-18,218	-31,539

A Equação 6 é o calor de reação de oxidação do SO₂ independente da temperatura, uma estimativa de um valor de entalpia média em uma faixa de temperatura conhecida. Para aplicações de engenharia e projeto de reatores químicos adiabáticos (não-isotérmicos), a variação da entalpia como função da temperatura é preferível para maior precisão da modelagem e otimização do processo. A entalpia de reação da oxidação do SO₂ pode ser calculada como função da Temperatura a partir da Equação 8 (FOGLER et al, 2002):

$$\Delta H_r = \Delta H_r(T_{ref}) - 6,54(T - T_{ref}) + \frac{0,0205}{2}(T^2 - T_{ref}^2) - \frac{10,007 \times 10^6}{3}(T^3 - T_{ref}^3) \quad (8)$$

4.2 CINÉTICA E PROJETO DO REATOR DE LEITO CATALÍTICO

Diversos autores propuseram modelos cinéticos para a reação de oxidação de SO₂ para SO₃ derivados de experimentos com partículas catalíticas de pentóxido de vanádio para produção industrial. Entre os modelos mais difundidos e representativos destaca-se o modelo de Collina (1970), com suas constantes cinéticas na Tabela 3, como o mais eficiente em elevar a taxa de reação de acordo com dados experimentais reportados por Doering (1988), realizando experimentos Pareto e minimização quadrática de erros com menores variabilidades.

O modelo da taxa de consumo de SO₂ proposto por Collina et al (1972) é expresso na Equação 9:

$$-r_{SO_2} = \frac{k_1 \cdot P_{O_2} \cdot P_{SO_2} (1 - \frac{P_{SO_3}}{K_p \cdot P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{0,5}})}{22,414 \cdot (1 + K_2 \cdot P_{SO_2} + K_3 \cdot P_{SO_3})^2} \left(\frac{kmol}{kg_{cat}s} \right) \quad (9)$$

Tabela 3: Expressões dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos como funções da Temperatura. Modelo de Collina (1970)

Parâmetros	Funções	Faixa de Validade
k ₁	$k_1 = \exp(12,16 - \frac{5473}{T})$	420-590 °C
k ₂	$k_2 = \exp(-9,953 + \frac{8619}{T})$	
k ₃	$k_3 = \exp(-71,745 + \frac{52596}{T})$	
k _p	$K_p = \exp(-10,68 + \frac{11300}{T})$	

A oxidação do SO₂ para SO₃ em processos industriais é comumente conduzida em uma série de reatores adiabáticos de leitos catalíticos com resfriadores interestágios. Tipicamente, cada leito catalítico possui altura entre 0,02 e 2 metros, e um diâmetro que pode variar de 5 a 12 metros.

Os efeitos de dispersão radiais e axiais são desconsiderados para um reator PBR ideal, a integração das equações de massa (balanço molar) e calor (balanço de energia) são desenvolvidas apenas axialmente (ao longo do comprimento Z do reator). O reator opera em estado estacionário. A equação do balanço molar escrita como função da conversão (X) de SO₂ ao longo da direção axial do reator de leito fixo é uma função da taxa da reação, densidade do leito, área do leito e vazão molar de SO₂ na entrada, para cada leito catalítico, expressa na Equação 10:

$$\frac{dX}{dz} = \frac{-r_{SO_2} \cdot \rho_b \cdot A}{(F_{SO_2})_i} \quad (10)$$

Onde i = 1, 2, 3, 4 representa a entrada de SO₂ em cada leito catalítico.

O balanço de energia revela o perfil da temperatura T ao longo do comprimento axial z dos leitos catalíticos, como a oxidação de SO₂ é extremamente exotérmica e a taxa de reação fortemente dependente da temperatura, o balanço energético em estado estacionário unidirecional é apresentado na Equação 11:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{-r_{SO_2} \cdot \rho_b \cdot A \cdot \Delta H_r}{C_{p,mix}} \quad (11)$$

A reação de oxidação do SO₂ é afetada pela pressão conforme a reação progride, pois a reação consiste na entrada de 1,5 moles e saída de 1 mol (1 SO₂ + 0,5 O₂ para 1 SO₃), a contração volumétrica ao longo do leito, influência do diâmetro das partículas, porosidade e viscosidade dos gases. O balanço de pressão (quantidade de movimento) ao longo dos leitos catalíticos pode ser realizado a partir da equação de Ergun (1949), expressa na Equação 12:

$$\frac{dP}{dz} = 150 \cdot \frac{\mu_{mix} \cdot u \cdot (1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon^3} + 1,75 \cdot \frac{\rho_f \cdot u^2 \cdot (1-\varepsilon)}{d_p \cdot \varepsilon^3} \quad (12)$$

A difusão molecular que transporta o momento entre as camadas de fluxo gera a viscosidade dos gases que escoam (SMITS et al, 2006). A partir da teoria cinética dos gases,

é possível prever precisamente o comportamento da viscosidade gasosa como funções da temperatura. Dentro da região de aplicabilidade da teoria, a viscosidade é independente da pressão e aumenta à medida que a temperatura aumenta. A viscosidade dinâmica dos gases N_2 , O_2 , SO_2 e SO_3 foram estimadas para o intervalo $500 < T < 900$ K nas Equações 13, 14, 15 e 16.

$$\mu_{N_2} = 4,34 \cdot 10^{-8} \cdot T - 8,99 \cdot 10^{-6} \text{ (Pa} \cdot \text{s)} \quad (13)$$

$$\mu_{O_2} = 4,12 \cdot 10^{-8} \cdot T - 5,79 \cdot 10^{-6} \text{ (Pa} \cdot \text{s)} \quad (14)$$

$$\mu_{SO_2} = 4,67 \cdot 10^{-8} \cdot T - 2,23 \cdot 10^{-6} \text{ (Pa} \cdot \text{s)} \quad (15)$$

$$\mu_{SO_3} = 5,68 \cdot 10^{-8} \cdot T - 9,09 \cdot 10^{-6} \text{ (Pa} \cdot \text{s)} \quad (16)$$

Para determinar a viscosidade da mistura gasosa, será utilizada uma equação derivada da teoria cinética para sistemas multicomponentes proposta por Davidson (1993). Definindo o coeficiente complexo θ_{ij} para cada par de componentes da mistura. Os efeitos da interação entre os componentes são avaliados como função de suas viscosidades individuais e massas moleculares ($M_{w,i}$), o coeficiente complexo θ_{ij} e viscosidade dinâmica da mistura μ_{mix} estão apresentados nas Equações 17 e 18:

$$\theta_{ij} = \frac{[1 + (\frac{\mu_i}{\mu_j})^{0,5} \cdot (\frac{M_{wi}}{M_{wj}})^{0,25}]^2}{\frac{4}{\sqrt{2}} [1 + \frac{M_{wi}}{M_{wj}}]^{0,5}} \quad (17)$$

$$\mu_{mix} = \sum_{i=1}^4 \frac{y_i \mu_i}{y_i + \sum_{j \neq i} y_j \theta_{ij}} \quad (18)$$

A conversão, temperatura e pressão apresentadas na Equações 10-12 considera o volume de controle como uma fatia muito pequena dV do reator, onde $dV = Adz$ e $dW = p_b dV$, a integração ao longo de z é avaliada para cada leito catalítico onde a saída do leito n é a entrada do leito $n+1$, com $n = 0, 1, 2, 3$. A conversão de SO_2 é definida de acordo com a Equação 19 e a Produtividade de SO_3 de acordo com a Equação 20. Para estimar a massa total de catalisador dentro dos quatro leitos catalíticos, a Equação 21 foi utilizada:

$$X_n = \frac{(F_{SO_2})_{entrada} - (F_{SO_2})_{saida}}{(F_{SO_2})_{entrada}} \times 100 \text{ (\%)} \quad (19)$$

$$\beta = \frac{F_{SO_3}}{A \cdot \rho_b \cdot \sum_{i=1}^4 L_i} \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{cats}} \right) \quad (20)$$

$$W = A \cdot \rho_b \cdot \sum_{i=1}^4 L_i \text{ (kg)} \quad (21)$$

Onde X_n é a conversão por leito catalítico, β é a produtividade de SO_3 em $\text{mol/kg}_{\text{cat}}\text{s}$ e W é a massa de catalisador em kg.

As condições de operação do reator são similares às desenvolvidas por Zaker et al (2021), variando a altura entre os leitos para minimizar os custos de produção e com material para uma planta piloto. Na Tabela 4 são apresentadas as condições do reator de oxidação de SO_2 . O nível -1/0/0 considerará a temperatura do reator de 693K, pressão de 1,4 atm e composição de SO_2 do gás de entrada de $y_{\text{SO}_2} = 0,10$ e será o ponto de partida de análise, otimização feita por Zaker et al (2021). O reator adiabático apresenta diâmetro de 12 m e é alimentado com vazão molar total de entrada de 800 mol/s. A temperatura de entrada em cada leito é igual a temperatura de entrada do leito 1 (693K).

Tabela 4: Parâmetros de operação do reator de oxidação de SO_2 .

Parâmetros	Descrição	Valor
ε	Porosidade do leito	0,303
ρ_b	Densidade do leito	256 (kg/m^3)
ρ_f	Densidade do gás de entrada	0,781 (kg/m^3)
(T=460°C)		
A	Área do reator	113 (m^2)
D_{leito}	Diâmetro do leito	12 (m)
d_p	Diâmetro equivalente de partícula	$6,35 \times 10^{-3}$ (m)
F_{total}	Vazão total de entrada	800 (mol/s)
P	Pressão total do sistema	1,4 (atm)
R	Constante universal dos gases	8,314 (Pam^3/molK)
$y_{\text{N}_2,1}$	Fração molar de N_2 – Leito 1	0,79
$y_{\text{O}_2,1}$	Fração molar de O_2 – Leito 1	0,11
$y_{\text{SO}_2,1}$	Fração molar de SO_2 – Leito 1	0,10
$y_{\text{SO}_3,1}$	Fração molar de SO_3 – Leito 1	0
L_1	Comprimento do leito 1	0,2 (m)
L_2	Comprimento do leito 2	0,3 (m)
L_3	Comprimento do leito 3	0,5 (m)
L_4	Comprimento do leito 4	1,0 (m)

Fonte: ZAKER (2021).

4.3 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE OPERAÇÃO

O design e otimização do reator será realizado a partir do planejamento experimental fatorial 2^{k+1} considerando a Temperatura (T), Pressão (P) e composição de SO_2 (y_{SO_2}) do gás de entrada do reator como as variáveis de entrada, além disso, os custos da produção industrial serão investigados para desenvolvimento e instalação de uma planta de produção de ácido

sulfúrico. Na Tabela 5 são apresentados os níveis do planejamento experimental, enquanto na Tabela 6 são apresentadas as simulações testadas.

Para todos os níveis, a fração molar de oxigênio é mantida constante e igual a $y_{O_2} = 0,11$, enquanto $y_{N_2} = 1 - y_{O_2} - y_{SO_2}$.

Tabela 5: Variáveis do planejamento experimental para oxidação do SO₂.

Variável Independente	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura – T (K)	693	713	733
Pressão – P (atm)	0,7	1,4	2,1
Composição – y_{SO_2}	0,05	0,10	0,15

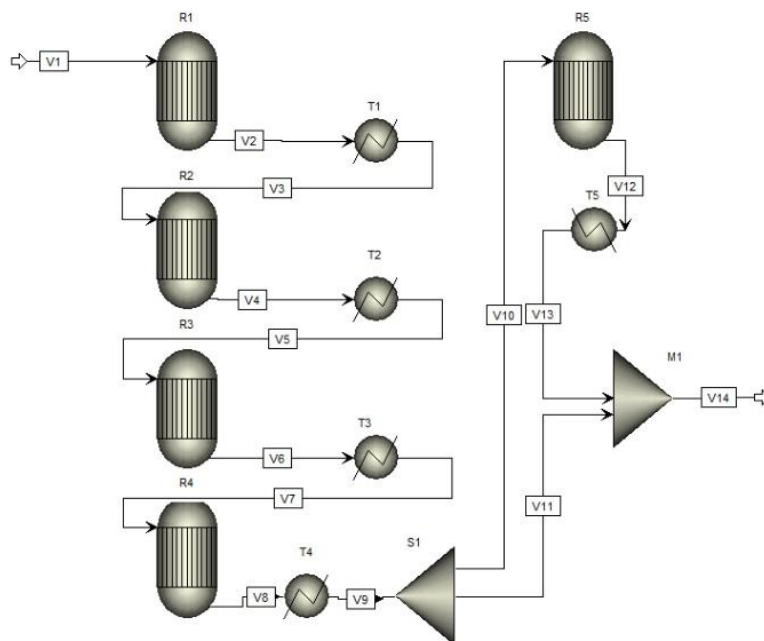
Tabela 6: Planejamento de experimentos para oxidação do SO₂.

Experimento	T (K)	P (atm)	y_{SO_2}
1	693	0,7	0,05
2	693	0,7	0,15
3	693	2,1	0,05
4	693	2,1	0,15
5	733	0,7	0,05
6	733	0,7	0,15
7	733	2,1	0,05
8	733	2,1	0,15
9	713	1,4	0,10

4.4 DESIGN OTIMIZADO DO REATOR CATALÍTICO

O design otimizado de reatores representa um dos pilares centrais para a evolução e a competitividade dos processos produtivos modernos. A concepção de um reator não deve ser vista apenas como um exercício de engenharia, mas como uma estratégia essencial para maximizar eficiência, garantir segurança operacional e reduzir custos (PRAYAJ, 2024). Um

R1 R5



do software Aspen Plus, o qual apresenta quatros reatores principais, R1-R4, onde ocorre a conversão catalítica de SO_2 em SO_3 . Contudo, o grande diferencial para garantir uma produtividade e conversão com a alta eficiência, foi proposto um separador ao final do quarto leito, R4, a fim de separar os gases menores como o O_2 , N_2 e SO_2 , na corrente V10, do SO_3 que segue na corrente V11, que passará em um quinto leito, R5, convertendo o restante de SO_2 . Assim, o gás que sairá na corrente V12 passará por um trocador de calor resfriando o a corrente gasosa que se juntará com a corrente V11 que seguem para um misturador que será encaminhado para a coluna de absorção.

Em um mercado cada vez mais competitivo, em que a busca por qualidade e produtividade é constante, investir em reatores concebidos com design otimizado significa não apenas aumentar a performance técnica, mas também assegurar diferenciais estratégicos. Trata-se de uma decisão que fortalece a confiabilidade do processo, agrega valor ao produto e consolida a posição da empresa como referência em inovação e excelência operacional.

4.5 PROJETO DOS TROCADORES DE CALOR

Um projeto de trocador de calor do reator catalítico bem dimensionado é decisivo para elevar produtividade, reduzir consumo energético e assegurar robustez operacional. Em termos práticos, o dimensionamento térmico se ancora na equação de projeto:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{lm} \quad (22)$$

em que Q é a carga térmica, U o coeficiente global de transferência de calor, A a área de troca, ΔT_{lm} a diferença média logarítmica de temperatura (LMTD). A LMTD é dada por:

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad (23)$$

Esse arcabouço permite transformar metas de processo, alvos de temperatura e produção, em requisitos claros de área e configuração, reduzindo oversizing e custos (INCROPERA et al., 2017; PERRY; GREEN; MALONEY, 2008). Na Tabela 7 estão listados os parâmetros utilizados no projeto dos trocadores de calor, como, também, no anexo B encontra-se o código do projeto.

Tabela 7: Parâmetros de operação dos trocadores de calor

Parâmetros	Valor
Capacidade calorífica do óleo	2045 J/(kg·°C)
Temperatura de entrada do óleo	303.15 K (30 °C)
Temperatura máxima do óleo	473.15 K (200 °C)
Temperatura alvo de resfriamento	693.15 K (420 °C)
Temperatura saída Leito 1	897.73 K (624.58°C)
Temperatura saída Leito 2	768.65 K (495.50 °C)
Temperatura saída Leito 3	705.00 K (431.85 °C)
Vazão molar SO ₂ Leito 1	22.41 mol/s
Vazão molar O ₂ Leito 1	58.81 mol/s
Vazão molar SO ₃ Leito 1	57.59 mol/s

Vazão molar N2 Leito 1	632.00 mol/s
Vazão molar SO2 Leito 2	2.92 mol/s
Vazão molar O2 Leito 2	51.61 mol/s
Vazão molar SO3 Leito 2	77.08 mol/s
Vazão molar N2 Leito 2	632.00 mol/s
Vazão molar SO2 Leito 3	0.904 mol/s
Vazão molar O2 Leito 3	50.61 mol/s
Vazão molar SO3 Leito 3	79.10 mol/s
Vazão molar N2 Leito 3	632.00 mol/s

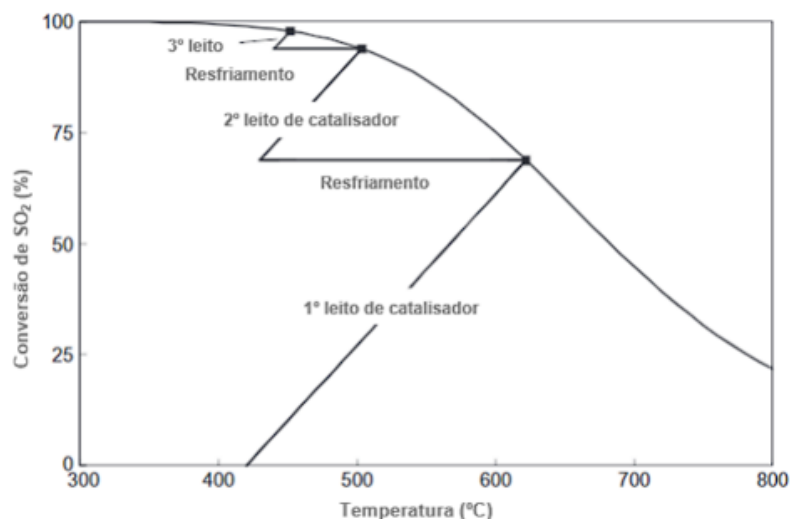
5 RESULTDOS E DISCUSSÕES

5.1 EQUILÍBRIO CINÉTICO

A Figura 6 apresenta a evolução típica da conversão de dióxido de enxofre e da temperatura do leito em uma reação de equilíbrio exotérmico conduzida em um reator catalítico adiabático de fluxo em pistão com quatro leitos, demonstrando resultados similares proposto neste trabalho. A posição da curva de equilíbrio é determinada pela composição da mistura reagente e pela pressão na entrada do sistema. A inclinação das linhas de operação adiabáticas está diretamente relacionada à capacidade térmica da mistura reagente e ao calor liberado durante a reação.

Já as linhas de operação horizontais representam etapas de resfriamento da corrente reacional, realizadas entre os leitos por meio de trocadores de calor externos, com o objetivo de restaurar condições favoráveis à continuidade do processo. Por fim, a curva da taxa máxima define o conjunto de pontos em que a combinação entre temperatura e conversão proporciona a maior velocidade reacional possível, servindo como referência para a operação ideal do sistema catalítico.

Figura 6 - Perfis de conversão e equilíbrio cinético

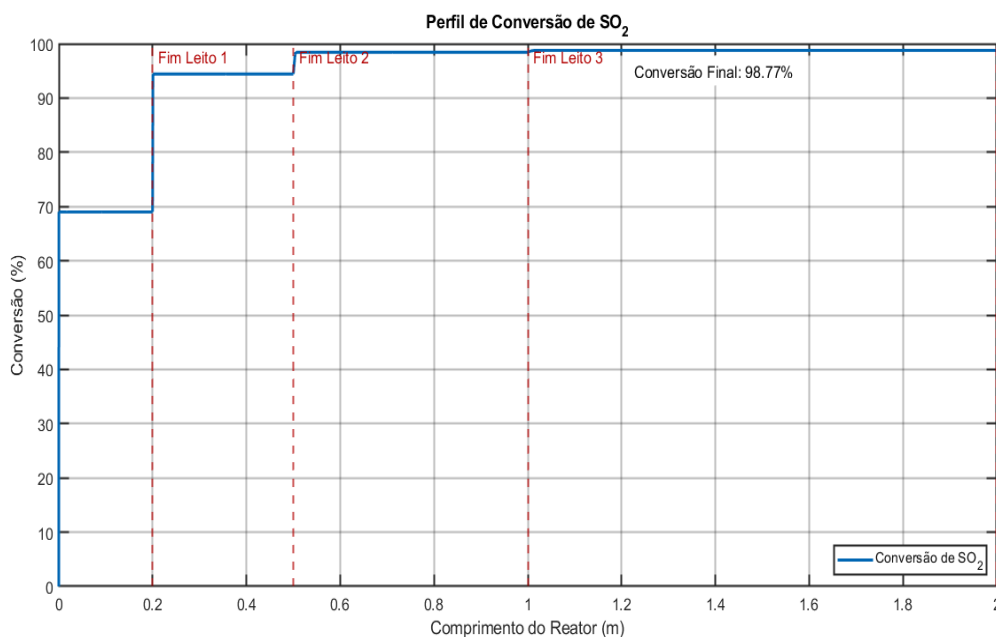


Fonte: Adaptado de KING; DAVENPORT (2006).

5.2 PERFIS DE CONVERSÃO, TEMPERATURA E PRESSÃO DO REATOR

A simulação da modelagem do reator, no Anexo A, foi feita através do software *Matrix Laboratory* (MATLAB), o qual foi possível obtenção dos perfis de conversão de SO_2 , temperatura e queda de pressão em relação ao comprimento do reator.

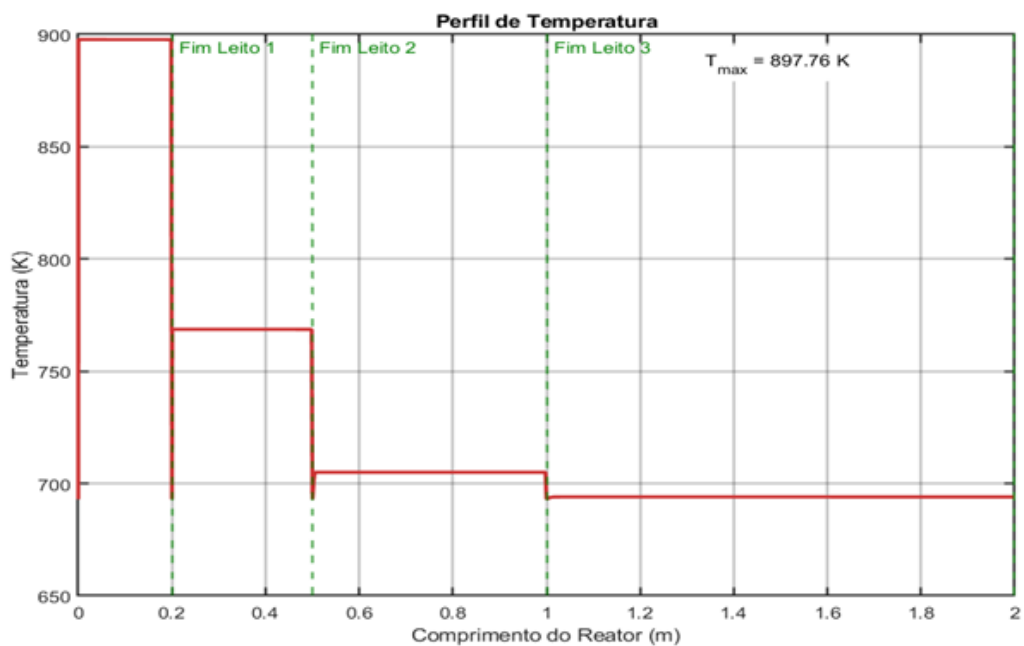
Figura 7 - Perfil de conversão de SO_2 versus Comprimento do reator (m)



A característica do perfil de conversão na Figura 7 informa a conversão de SO_2 ao longo de cada leito do reator. Sob temperatura crescente, a taxa de conversão aumenta a partir

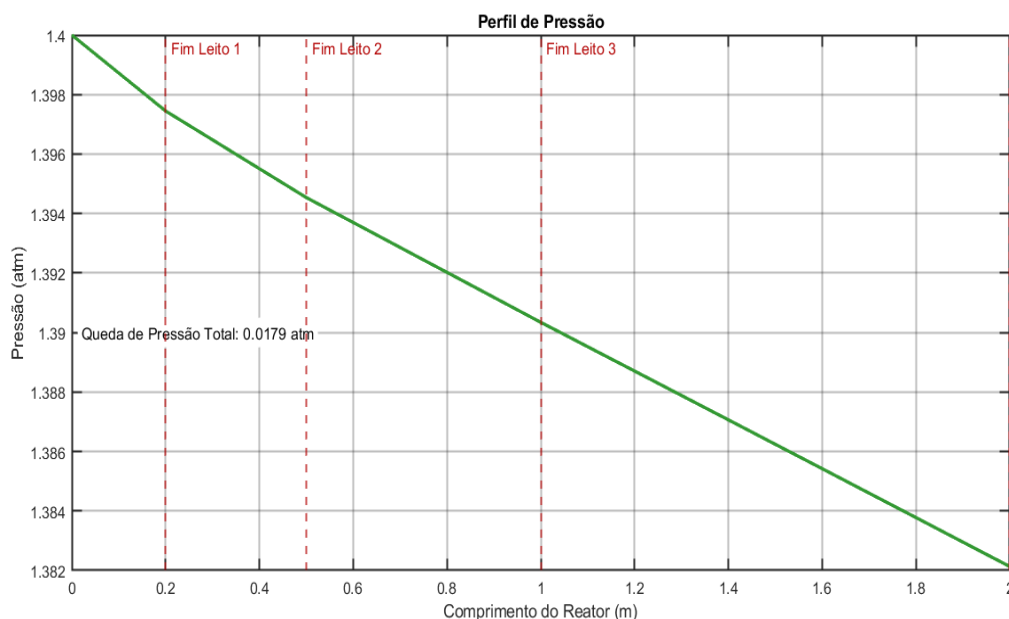
da entrada do reator no primeiro leito em que deve-se observar que a reação ocorre principalmente nos dois primeiros leitos catalíticos sendo aproximadamente 69% e 94%, respectivamente. Apenas cerca de 4,36% da conversão ocorre nos dois leitos restantes. Assim, os perfis de temperatura tornaram-se menos acentuados nessas duas últimas seções.

Figura 8 - Perfil de temperatura (K) versus comprimento do reator (m)



A Figura 8 mostra os perfis de temperatura atingindo um valor de 897,76 K no final do primeiro leito. Este valor é um pouco maior do que o valor industrial relatado de 887 K, para este caso, o que indica uma compatibilidade com os resultados propostos por Gómez-García et. al (2015).

Figura 9 - Perfil de queda de Pressão versus comprimento do reator (m).



A Figura 9 apresenta a queda de pressão no reator catalítico multileito. Para todo o sistema, um gradiente de pressão quase constante foi estimado. Isso acontece por conta da altura do reator ser pequena e a variação de pressão entre os leito total ser de 0,0179 atm, o que, para este caso, pode ser desprezado o termo de dP/dZ .

5.3 DESEMPENHO E VIABILIDADE DO PROJETO DE TROCADOR DE CALOR

Os resultados do projeto na Tabela 8 evidenciam um desenho térmico robusto e coerente com a natureza fortemente exotérmica da oxidação de SO_2 a SO_3 em múltiplos leitos catalíticos. A estratégia de limitar o óleo térmico a 200 °C mostra-se acertada: mesmo com essa restrição, as LMTDs permanecem muito elevadas ($\approx 391\text{--}407\text{ K}$), assegurando ampla força motriz para transferência de calor sem risco de “pinch” térmico. Com vazão de óleo de 15,32 kg/s partindo de 30 °C, o circuito absorve eficientemente a carga térmica e, no primeiro trocador, atinge exatamente o limite de 200 °C, indicação clara de que o controle operacional (bypass no trocador 1 e/ou malhas de vazão/temperatura) deve ser priorizado para manter a integridade do fluido térmico e a estabilidade do processo.

Tabela 8: Resultado do Projeto de Trocador de Calor

Trocador	Calor removido (MW)	Temp. saída do óleo (°C)	LMTD (K)	UA necessário (kW/K)
----------	---------------------	--------------------------	----------	----------------------

Trocador após Leito 1	5,33	200,00	407,05	13,08
Trocador após Leito 2	1,96	92,57	396,43	4,95
Trocador após Leito 3	0,31	39,78	391,04	0,78

A distribuição de dever térmico confirma o comportamento esperado ao longo da reação em que o trocador após leito 1 remove 5,33 MW ($\approx 70\%$ do total), o após leito 2 remove 1,96 MW ($\approx 26\%$) e o após leito 3 0,31 MW ($\approx 4\%$). Em paralelo, a demanda de UA acompanha a mesma proporção ($\approx 70\% / 26\% / 4\%$), com 13,08 kW/K, 4,95 kW/K e 0,78 kW/K, respectivamente, sustentada por LMTDs altas (407,05 K; 396,43 K; 391,04 K). Esse alinhamento entre carga térmica e UA necessário reforça a racionalidade do dimensionamento, o CAPEX ficará naturalmente concentrado no trocador do Leito 1, onde ocorrem as maiores temperaturas e a maior liberação de calor, enquanto os trocadores subsequentes podem ser mais compactos e voltados à lapidação fina do perfil térmico do gás.

Do ponto de vista operacional e econômico, o arranjo proposto entrega três ganhos concretos. Primeiro, eficiência energética: a alta LMTD reduz a área necessária para atingir as metas de resfriamento, contendo custos de investimento e perdas térmicas. Segundo confiabilidade, ao incorporar o limite de 200 °C no projeto, mitigam-se riscos de degradação do óleo e de estresse térmico nos materiais, prolongando intervalos entre paradas e preservando o desempenho do catalisador via controle rigoroso de temperatura de entrada nos leitos. Terceiro, integração térmica: o óleo a 200 °C após o Leito 1 disponibiliza calor de alta qualidade para pré-aquecimento de correntes de processo ou geração de utilidades; já as saídas de 92,6 °C (Leito 2) e $\approx 39,8$ °C (Leito 3) podem alimentar usos de menor nível térmico, como pré-aquecimento de ar ou fluidos não críticos, elevando o fator de recuperação de energia da unidade.

5.4 OTIMIZAÇÃO POR SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

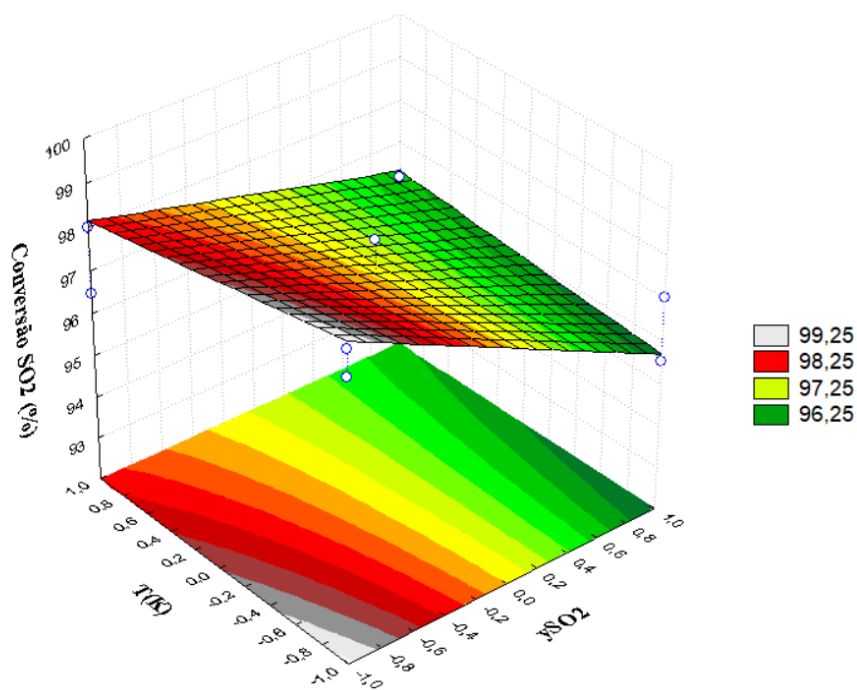
Visando um melhor entendimento das condições da produção de SO₃, observada na Tabela 9, após a realização da análise de variância, foi gerado o gráfico de superfície de

resposta dos modelos obtidos. Foi adotada a metodologia de superfície de resposta através do software *Statistica* para avaliar a influência das variáveis T (K), P (atm), composição de SO₂ nas respectivas respostas do planejamento fatorial proposto. A análise estatística apresentada na Tabela evidencia os efeitos dos fatores concentração de SO₂, pressão e temperatura na conversão de dióxido de enxofre (SO₂) em um processo químico. O modelo fatorial 2³ utilizado demonstrou elevado poder explicativo, com coeficiente de determinação R² = 94,84% indicando que as variáveis estudadas explicam de forma consistente a variabilidade observada na resposta. Os efeitos combinados das variáveis independentes estão apresentados na forma de superfícies 3-D, uma variável dependente em função de duas variáveis independentes, que foram desenhadas com uma das três variáveis operacionais fixadas.

Tabela 9: Faixas de otimalidade de produção

EXPERIMENTO	y_SO ₂	P (atm)	T (K)	CONVERSÃO SO ₂ (%)	F_SO ₃ (mol/s)
1	0,05	0,7	693	98,53	39,41
2	0,15	0,7	693	97,03	116,44
3	0,05	2,1	693	99,16	39,67
4	0,15	2,1	693	98,55	118,26
5	0,05	0,7	733	96,48	38,59
6	0,15	0,7	733	92,47	110,96
7	0,05	2,1	733	97,99	39,20
8	0,15	2,1	733	96,14	115,37
9	0,1	1,4	713	98,04	78,43

Figura 10.1: Superfície de resposta das influências das variáveis Temperatura e Y sobre a resposta % Conversão, fixando-se Pressão no nível +1.

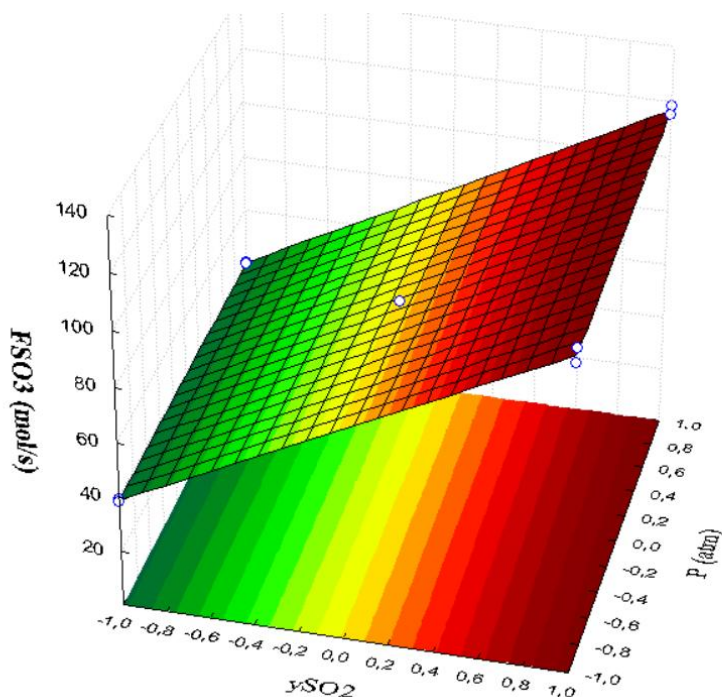


Devido à complexidade intrínseca do reator utilizado na conversão de SO_2 em SO_3 , torna-se essencial adotar a configuração reacional mais eficiente e operar o sistema sob condições otimizadas. A maximização da conversão de SO_2 é um objetivo estratégico, pois qualquer quantidade não reagida exige tratamento ou recuperação posterior na coluna de absorção de SO_3 , aumentando custos e exigências operacionais. Desta forma, a Figura 10.1 apresenta uma melhor eficiência de conversão de SO_2 em 99,25% com uma produtividade de 39,67 mol/s de SO_3 . Entretanto, taxas elevadas de conversão implicam, inevitavelmente, em compromissos operacionais, maior volume do reator e redução da produtividade global, assim, porém, segundo a Tabela 9, o experimento 4 apresentou uma maior produtividade de SO_3 de 118,26 mol/s com uma conversão de 98,55%. Esses conflitos configuram um cenário clássico de objetivos concorrentes, em que a eficiência do processo depende do equilíbrio entre produtividade máxima e dimensionamento mínimo do equipamento.

A Figura 10.2 demonstra como a produção de trióxido de enxofre (SO_3) está diretamente associada à variação da fração molar de dióxido de enxofre (SO_2) e da pressão no reator. Observa-se que, com o aumento da pressão e da concentração de SO_2 , há uma elevação significativa na taxa de formação de SO_3 , demonstrada pelo crescimento da superfície no eixo vertical. A escala cromática, que vai do verde ao vermelho, reforça visualmente esse comportamento, indicando que as condições mais favoráveis à conversão se encontram nas regiões de maior intensidade de cor. Os pontos experimentais destacados sobre a superfície validam a consistência entre os dados observados e o modelo representado, fortalecendo a confiabilidade da análise. Esses resultados ressaltam a importância de controlar

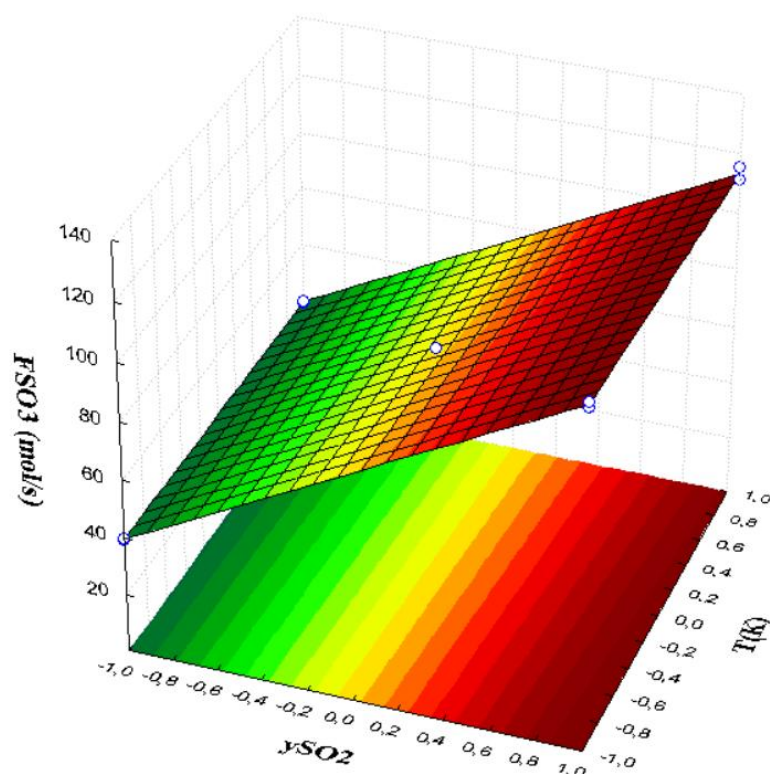
adequadamente tanto a composição da alimentação quanto a pressão do sistema para otimizar a eficiência do reator, aumentar a produtividade e alinhar o processo a práticas mais sustentáveis e economicamente vantajosas.

Figura 10.2: Superfície de resposta das influências das variáveis y_{SO_2} e Pressão sobre a resposta FSO_3 , fixando-se Temperatura no nível 0 (713 K).



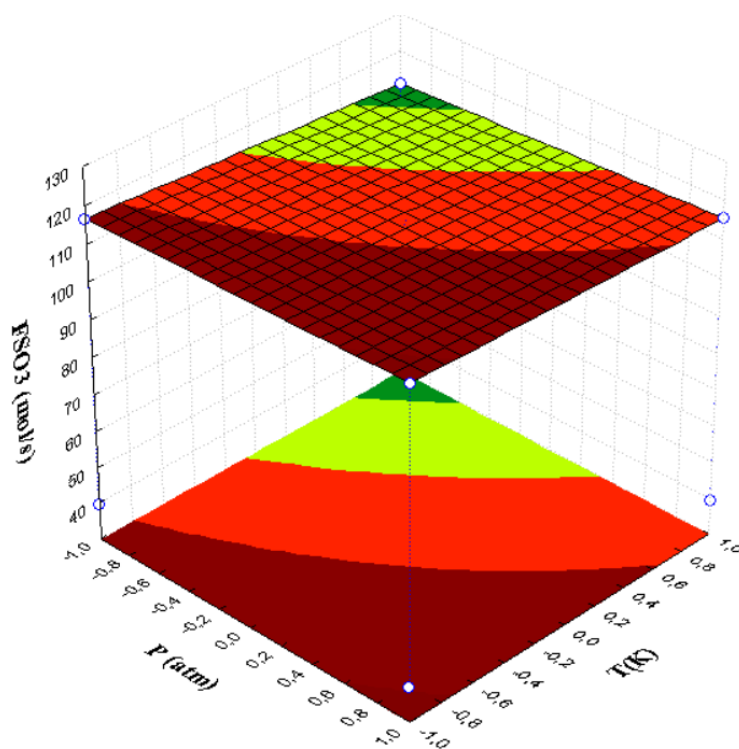
O gráfico tridimensional apresentado na Figura 10.3 evidencia de forma clara a influência da temperatura e da fração molar de dióxido de enxofre (SO_2) na eficiência de produção de trióxido de enxofre (SO_3) em um reator industrial. Observa-se que, à medida que a temperatura de operação e a concentração de SO_2 aumentam, há um crescimento expressivo na taxa de formação de SO_3 , representada no eixo vertical. A superfície colorida, variando do verde ao vermelho, ilustra visualmente essa tendência, indicando que as condições operacionais mais favoráveis se concentram nas regiões de maior intensidade cromática. Além disso, os pontos destacados sobre a superfície reforçam a consistência entre os dados experimentais e a modelagem matemática do processo, validando a confiabilidade do comportamento observado.

Figura 10.3: Superfície de resposta das influências das variáveis y_{SO_2} e Temperatura sobre a resposta FSO_3 , fixando-se Pressão no nível 0 (1,4 atm).



Já a Figura 10.4 ilustra de maneira clara como a interação entre a temperatura e a pressão influencia diretamente a formação de trióxido de enxofre (SO_3) no reator. Observa-se que os maiores valores de FSO_3 estão associados a regiões específicas do espaço de operação, evidenciadas pelas áreas em vermelho intenso, enquanto valores intermediários e mais baixos aparecem em faixas verde e amarela. Essa superfície demonstra que não apenas o aumento isolado da temperatura ou da pressão é determinante, mas sim a combinação adequada desses parâmetros para alcançar maior eficiência. Os pontos de referência sobre a malha validam o ajuste entre dados experimentais e modelagem matemática, reforçando a robustez da análise. Essa representação evidencia, portanto, a necessidade de um controle preciso das variáveis operacionais, permitindo que o reator seja otimizado para maximizar a produção de SO_3 , reduzir desperdícios energéticos e garantir um processo industrial mais sustentável e competitivo.

Figura 10.4: Superfície de resposta das influências das variáveis Temperatura e Pressão sobre a resposta FSO_3 , fixando-se y_{SO_2} no nível +1 (0,15).



Os gráficos acima não apenas explicam o comportamento do reator, mas apontam para um caminho claro que a otimização integrada das variáveis é indispensável. Trata-se de um convite direto à ação, ajustar, controlar e alinhar as condições de operação, para transformar o processo produtivo em um modelo de alta eficiência, competitividade e responsabilidade ambiental.

5.5 ANÁLISE DOS REATORES CATALÍTICO OTIMIZADO

5.5.1 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO REATOR MULTILEITO

A Tabela 10 sintetiza o desempenho de um reator catalítico operando em quatro leitos com resfriamento intermediário, modelado com a cinética de Collina (1970), com sua modelagem no Anexo C. O arranjo longitudinal (0,2 m; 0,3 m; 0,5 m; 1,0 m) totaliza 2,0 m de leito e foi escolhido para conciliar altas taxas de reação nos estágios iniciais com controle térmico nos estágios subsequentes, por meio de intercooling entre passes. Nessa configuração, obteve-se conversão final de SO₂ de 98,55 %, patamar compatível com unidades industriais de alto desempenho, indicando que a combinação de cinética, hidráulica e gestão térmica está bem ajustada.

Do ponto de vista de capacidade, a produtividade global de 0,0020 mol / (kg_cat·s), aplicada à inventário de catalisador de 57 856 kg, resulta em uma vazão de saída de SO₃ de

118,26 mol/s, equivalente a aproximadamente 9,46 kg/s (≈ 34 t/h). Esses números evidenciam escala e robustez operacional, sugerindo que o reator entrega volume significativo de produto com baixo esforço adicional de compressão, com queda de pressão total ao longo dos quatro leitos foi de apenas 0,0127 atm, um valor muito baixo para o comprimento e a carga catalítica envolvidos, o que favorece custos operacionais reduzidos do sistema de sopro/exaustão e amplia a margem de manobra para otimizações futuras.

Tabela 10: Desempenho do PBR $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ em 4 Leitos com Resfriamento Intermediário

Parâmetro	Valor
Leito 1	0,2 m
Leito 2	0,3 m
Leito 3	0,5 m
Leito 4	1 m
Conversão final de SO_2	98,55 %
Produtividade de SO_3	0,0020 mol/(kg_cat·s)
Massa total de catalisador	57856,00 kg
Vazão molar de SO_3 na saída	118,26 mol/s
Temperatura máxima	943,07 K
Queda de pressão total	0,0127 atm

Em contrapartida, a temperatura máxima registrada (943,07 K) merece atenção na engenharia do ciclo térmico: picos térmicos elevados são esperados em reações fortemente exotérmicas como $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$, mas demandam interresfriamento eficaz, seleção adequada de materiais e gestão de envelhecimento do catalisador para preservar atividade e integridade ao longo do tempo. Em síntese, os resultados indicam um arranjo bem dimensionado, alta conversão, grande capacidade de produção e perdas de carga mínimas, com a recomendação de manter foco no controle de temperatura para garantir confiabilidade e longevidade do sistema.

5.5.2 ANÁLISE E QUALIDADE OPERACIONAL

A Tabela 11 apresenta a sugestão de um outro reator de leito empacotado no intuito de converter o restante de SO_2 na saída do quarto, operando com 0,50 m de leito e 1 280 kg de catalisador, apresentou conversão final de SO_2 de 98,79%, indicando que a combinação de

cinética, transferência de massa e regime hidráulico está bem dimensionada para o primeiro estágio (modelagem em Anexo C). A produtividade específica de $0,0013 \text{ mol}/(\text{kg}_{(\text{cat})}\cdot\text{s})$, quando aplicada ao inventário catalítico do leito, resulta coerentemente em uma vazão de saída de SO_3 de $1,72 \text{ mol/s}$, confirmando bom aproveitamento do catalisador sem sinais de limitação difusional severa no regime de operação reportado.

Tabela 11: Valores do reator adicional ao projeto

Parâmetro	Valor
Comprimento do leito	0,50 m
Massa de catalisador	1280,00 kg
Conversão final de SO_2	98,79 %
Produtividade de SO_3	$0,0013 \text{ mol}/(\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$
Vazão molar de SO_3 na saída	1.72 mol/s
Temperatura máxima	701,98 K
Queda de pressão	0,0810 atm

Do ponto de vista térmico, a temperatura máxima de 701,98 K ($\approx 429^\circ\text{C}$) situa-se em uma faixa operacional segura para catalisadores típicos de oxidação de SO_2 , sugerindo controle adequado dos picos exotérmicos e mitigação de riscos de sinterização ou envelhecimento acelerado do material ativo. Em paralelo, a queda de pressão de 0,0810 atm ao longo de apenas meio metro de leito é moderada e operacionalmente favorável, implicando baixo ônus energético no sistema de sopro/exaustão e boa permeabilidade do empacotamento, um indicativo indireto de distribuição de partículas e porosidade do leito compatíveis com o fluxo adotado.

Essa conversão adicional dos $0,541 \text{ kg/h}$ de SO_2 remanescentes ao término do leito 4 geraria, no melhor cenário, apenas $0,676 \text{ kg/h}$ de SO_3 (estequiometria 1:1; 80/64). Mesmo anualizando, $6,6 \text{ t/ano}$ considerando 8.000 h/ano , trata-se de um incremento de produção muito pequeno frente ao investimento exigido para um leito de polimento, como cartucho catalítico adicional, instrumentação, interresfriamento e adequações de dutos), além do aumento de OPEX, mais potência do soprador, reposição de catalisador e paradas.

Assim, sob a ótica estritamente econômica de venda de produto, a implementação de uma etapa extra apenas para converter esse resíduo não se justifica em que o retorno esperado é marginal e, em geral, inferior ao custo de capital e operação. Ademais, a literatura de processo indica que configurações de dupla conversão/dupla absorção (DCDA) já alcançam conversões globais típicas da ordem próxima a 99,7%, de modo que espremer frações

residuais tende a apresentar rendimentos decrescentes em relação ao esforço técnico e financeiro adicional requerido.

Já sob a ótica ambiental e regulatória, a decisão pode mudar se a meta for reduzir emissões de SO_2 por exigência de licença ou por diretriz ESG, medidas de polimento catalítico e/ou otimização operacional no último leito passam a ser tecnicamente pertinentes, não pelo ganho de produto, mas para garantir conformidade e folga frente aos limites aplicáveis. No Brasil, as Resoluções CONAMA nº 382/2006 e nº 436/2011 estabelecem, para unidades de fabricação de ácido sulfúrico, limites expressos como fator de emissão, com $\text{SO}_2 = 2,0 \text{ kg/t de H}_2\text{SO}_4$ (100% base seca) e $\text{SO}_3 = 0,15 \text{ kg/t de H}_2\text{SO}_4$ (100% base seca) nos pontos de emissão da torre de absorção. Estados podem adotar exigências mais restritivas em função das condições locais de qualidade do ar. Portanto, quando o condutor da decisão for compliance, a avaliação correta é comparar o fator de emissão efetivo da unidade com os LME aplicáveis na licença, e não o valor de mercado do produto adicional (CONAMA, 2007; CONAMA 2011).

6 CONCLUSÕES

À luz dos objetivos específicos estabelecidos, as evidências numéricas e analíticas obtidas permitem formular conclusões robustas e convergentes com a proposta do trabalho. Em primeiro lugar, a modelagem e simulação do reator catalítico de leito fixo, integrada ao arranjo com trocadores de calor inter-estágio, reproduziu com fidelidade o comportamento esperado de conversão, temperatura e queda de pressão ao longo do eixo do reator, demonstrando coerência físico-química do modelo e capacidade de apoiar decisões de projeto e operação. Os perfis calculados em MATLAB mostram a evolução de X_{SO_2} , $T_{(z)}$ e $\Delta P_{(z)}$ de forma consistente com um conversor multileito adiabático com resfriamento intermediário, confirmando a adequação do arcabouço matemático e dos balanços de massa, energia e momento adotados.

Em segundo lugar, quanto a identificar e avaliar a conversão de SO_2 e a produtividade de SO_3 , a configuração de quatro leitos com inter-resfriamento de acordo com a cinética de Collina *et al* atingiu conversão final de 98,55%, produtividade global de $0,0020 \text{ mol/ kg}_{(\text{cat})}\cdot\text{s}$ e vazão de SO_3 de $118,26 \text{ mol/s}$, mantendo $\Delta P_{(T)}$ total de apenas $0,0127 \text{ atm}$. Esses indicadores, aliados ao pico térmico de $943,07 \text{ K}$ devidamente gerenciado por intercooling, atestam um sistema com alto desempenho reacional, baixa penalidade hidráulica e escala produtiva significativa, exatamente o tipo de resultado que orienta a operação para eficiência e estabilidade.

Em terceiro lugar, no quesito proposição de melhorias sustentáveis com viabilidade técnica e econômica, a análise do leito de polimento (meio metro, 1.280 kg de catalisador) evidenciou ganhos marginais de produto ($X_{SO_2} = 98,79\%$, 1,72 mol/s de SO_3), úteis para compliance ambiental quando necessário, mas insuficientes, por si sós, para justificar CAPEX e OPEX apenas pelo valor do produto adicional. Assim, recomenda-se priorizar essa alternativa quando o driver for redução de emissões e atendimento a limites regulatórios, e não a monetização do SO_3 extra, diretriz alinhada às resoluções brasileiras que enquadram fatores de emissão para unidades de ácido sulfúrico.

Por fim, ao comparar os resultados esperados da otimização com indicadores usuais de desempenho industrial, constata-se que o conversor multileito otimizado entrega níveis de conversão e produtividade compatíveis com operações de referência, ao mesmo tempo em que preserva baixa perda de carga e controle térmico adequado, combinação que reforça a competitividade técnica e econômica do arranjo proposto. Em síntese, o estudo cumpre o objetivo geral de otimizar o reator para elevar a eficiência com respaldo tecnológico e sustentável, maximizando a produção de SO_3 e aproxima-se a conversão de SO_2 de seu limite prático, reduzindo consumo energético e impactos ambientais e fortalecendo a atratividade operacional da unidade.

REFERÊNCIAS

ANTAQ. Estudos de mercado: seção B. Brasília: Agência Nacional de Transportes Aquaviários, 2020. Disponível em: https://web.antaq.gov.br/Sistemas/WebServiceLeilao/DocumentoUpload/Audiencia%2059/4%20-%20Estudo%20-%20Se%C3%A7%C3%A3o%20B%20-%20Estudos_de_Mercado.pdf. Acesso em: 30 ago. 2025.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 382, de 26 de dezembro de 2006.** Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 2 jan. 2007

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 436, de 22 de dezembro de 2011.** Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas antes de 2 de janeiro de 2007. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 26 dez. 2011.

BROWN, Theodore L. et al. Química: A Ciência Central. 13. ed. São Paulo: **Pearson**, 2016.

Calderbank, P.H. The mechanism of the catalytic oxidation of sulphur dioxide with a commercial vanadium catalyst: A kinetic study. **J. Appl. Chem.** 1952, 2, 482–492.

CHAGAS, Marcelo Martins das et al. Modelagem e simulação de uma unidade industrial de produção de ácido sulfúrico integrada a uma planta de geração de energia elétrica. 2021.

CIVETTA, W, R; PADILLA, R, V; SILVERA, A ,B; QUIROGA, A, G. Exergy Analysis of an Industrial Sulphuric Acid Plant, International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. Vol 4, Issue 3, March 2014.

COGNITIVE MARKET RESEARCH. Sulfuric Acid Market Report 2025 (Global Edition). 2025. Disponível em: <https://www.cognitivemarketresearch.com/sulfuric-acid-market-report>. Acesso em: 30 ago. 2025.

Collina, A.; Corbetta, D.; Cappelli, A. Use of computers in the design of chemical plants. In **Proceedings of the 97th Event of the European Federation of Chemical Engineering**, Firenze, Italy; 1970.

Davidson, T.A. A Simple and Accurate Method for Calculating Viscosity of Gaseous Mixtures; **U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines**: Washington, DC, USA, 1993; pp. 1–12.

DCCEEW – Department of Climate Change, Energy, the Environment and Water (Austrália). *Sulfuric acid (fact sheet)*. 15 ago. 2022. Disponível em: <https://www.dcceew.gov.au/environment/protection/npi/substances/fact-sheets/sulfuric-acid> . Acesso em: 30 ago. 2025.

Doering, F.J.; Unland, M.L.; Berkel, D.A. Modelling of SO₂ oxidation rates based on kinetic data of a Cs/V catalyst at high pressures and conversions. **Chem. Eng. Sci.** 1988, 43, 221–226.

DUARTE, Alexandre Ambiel Barros Gil. A INDÚSTRIA QUÍMICA NO BRASIL.2012 Anuário da ABIQUIM®. 2012.

ERGUN, S.; ORNING, A.A. Fluid flow through randomly packed columns and fluidized beds. **Ind. Eng. Chem.** 1949, 41, 1179–1184.

EKLUND, Rolf-Bertil. **The rate of oxidation of sulfur dioxide with a commercial vanadium catalyst**. Almqvist & Wiksells Boktryckeri, 1956.

FOGLER, H. Scott. **Elements of chemical reaction engineering**. Pearson Educacion, 1999.

Fogler, H.S. Manufacture of sulfuric acid. In *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed.; **Prentice Hall: Hoboken**, NJ, USA, 2002; pp. 125–136.

GÓMEZ-GARCÍA, M-Á.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GILPAVAS, E.; RYNKOWSKI, J. Simulation of an Andustrial Adiabatic Multi-bed Catalytic Reactor for Sulfur Dioxide Oxidation using the Maxwell–Stefan Model. *Chemical Engineering Journal*, 2015.

GLOBAL MARKET INSIGHTS. Sulfuric Acid Market Size – By Raw Material, By Application and Forecast, 2025 – 2034. 2025. Disponível em: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/sulfuric-acid-market>. Acesso em: 30 ago. 2025.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. 8. ed. **Hoboken: Wiley**, 2017.

KING, Matt; MOATS, Michael; DAVENPORT, William G. **Sulfuric acid manufacture: analysis, control and optimization**. Newnes, 2013.

LEÃO, A. M. Ácido Sulfúrico Industrial - Tecnologia Inorganica. Disponível em: <Ácido Sulfúrico Industrial - Tecnologia Inorganica | PPTX | Chemistry | Science>. Acesso em: 28 ago. 2025.

Livbjerg, H.; Villadsen, J. Kinetics and effectiveness factor for SO₂ oxidation on an industrial vanadium catalyst. **Chem. Eng. Sci.** 1972, 27, 21–38.

MAGED GALAL, RAFEA ABD EL MAKSOUD, N.N. **Bayomi. Exergoeconomic Analysis of a Steam Turbine Power Plant in a Sulfuric Acid Factory**. Results in Engineering, 2024.

MB CONSULTORES LTDA. 2009. “Manual de Ácido Sulfúrico”. Link: <http://www.h2so4.com.br/consultoria-de-acido-sulfurico/estudos-de-desengargalamento-e-aumento-de-eficiencia/> . Acesso em 30 agosto 2025.

MUNDO EDUCAÇÃO. Ácido sulfúrico: o que é e para que serve? 2024. Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/acido-sulfurico.htm>. Acesso em: 30 ago. 2025.

NCDHHS – North Carolina Department of Health and Human Services. *Occupational and Environmental Epidemiology: Sulfuric Acid*. Updated 17 dez. 2019. Disponível em: https://epi.dph.ncdhhs.gov/oe/a_z/sulfuric.html. Acesso em: 30 ago. 2025.
Nouri, H.; Ouederni, A. Experimental and modeling study of sulfur dioxide oxidation in packed-bed tubular reactor. **Int. J. Innov. Appl. Stud.** 2013, 3, 1045–1052.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. (eds.). **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

PRAYAJ, R. Optimizing chemical reactor design: Enhancing efficiency in chemical processes. **Archives of Industrial Biotechnology**, v. 8, n. 1, p. 187, 2024.

Pinto, P.P.S.M. **Processo de Fabricação do Ácido Sulfúrico a partir de uma Planta Industrial com processo de contato**. Universidade de Brasília (UnB), 2025.

QUEROBOLSA. *Ácido sulfúrico: usos industriais, riscos e segurança*. 2024. Disponível em: <https://querobolsa.com.br/enem/quimica/acido-sulfurico>. Acesso em: 30 ago. 2025.

SANTOS, A. G. **Simulação e avaliação econômica de processos químicos: estudo de caso do ácido sulfúrico**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/28840/1/SimulacaoAvaliacaoEconmica.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2025.

SEIDER, W.; SEADER, D.; GANI, S.; NG, K. **Product and process design principles. Synthesis, analysis and evaluation**, 4ed, p. 287 – 309, 2017.

SHREVE, Raymond Norbert; BRINK JUNIOR, Joseph A. **Indústrias de Processos Químicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

SOU ENFERMAGEM. *O impacto ambiental e os riscos à saúde do despejo de ácido sulfúrico no rio Tocantins*. 24 dez. 2024. Disponível em: <https://www.souenfermagem.com.br/noticias/o-impacto-ambiental-e-os-riscos-a-saude-do-despejo-de-acido-sulfurico-no-rio-tocantins/>. Acesso em: 30 ago. 2025.

SOLVAY. *Product Safety Summary – Sulfuric Acid*. Dez. 2018. Disponível em: https://www.teck.com/media/Sulphuric_Acid_SDS.pdf. Acesso em: 30 ago. 2025.

Smits, A.J.; Dussauge, J.-P. Equations of motion. In *Turbulent Shear Layers in Supersonic Flow*; **Springer Science and Business Media: New York, NY, USA**, 2006; Volume 53, pp. 46–50.

THLAMA, Mperiju; TOME, Sylvain; MOSES, NyoTonglo Arowo; TILAK, Dhanda; ABDULHALIM, Musa Abubakar; BABAKAUMI, Ahmadu Goriya; AMINULLAH, Zakariyyah Abdul. Optimized production of high purity sulphuric acid via contact process. **Logistic and Operation Management Research (LOMR)**, v. 2, n. 1, p. 1-13, 2023. DOI: <https://doi.org/10.31098/lomr.v2i1.1436>.

TURTON, R.; BHATTACHARYYA, J.; WHITING, W. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 5ed, p. 245 – 248, 2018.

UFRJ – Lourenço, L. C. C. L. *Análise de Riscos em uma Planta de Ácido Sulfúrico*. 2020. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/13218/1/LCCLouren%C3%A7o.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2025.

UNIFAL-MG – CPPCRA – Comissão Permanente de Proteção contra Riscos Ambientais. *Ácido sulfúrico*. Disponível em: <https://www.unifal-mg.edu.br/riscosambientais/acidosulfurico> . Acesso em: 30 ago. 2025.

WRESEARCH. *Brazil Electronic Grade Sulfuric Acid Market (2025–2031)*. 2025. Disponível em: <https://www.6wresearch.com/industry-report/brazil-electronic-grade-sulfuric-acid-market>. Acesso em: 30 ago. 2025.

Zaker, M.R.; Fauteux-Lefebvre, C.; Thibault, J. Modelling and Multi-Objective Optimization of the Sulphur Dioxide Oxidation Process. **Processes** 2021, 9, 1072.

ZAKER, Mohammad Reza; FAUTEUX-LEFEBVRE, Clémence; THIBAUT, Jules. Modelling and Multi-Objective Optimization of the Sulphur Dioxide Oxidation Process. **Processes**, v. 9, n. 6, p. 1072, 2021.

ANEXO A – Conversor de 4 leitos

```
% MODELAGEM DO REATOR PBR PARA OXIDAÇÃO DE SO2 A SO3  
% Implementação revisada com cálculo individual por leito  
% Cinética de Collina et al. (Model 1) conforme documento Processes 2021, 9, 1072  
% Método de Runge-Kutta (ode45) para cada leito com condições iniciais  
atualizadas
```



```

clc; clear all; close all;

%% 1. PARÂMETROS FÍSICOS E OPERACIONAIS [UNIDADES SI]
% =====
% Propriedades do reator
e = 0.303;           % Porosidade do leito [-]
pb = 256;            % Densidade do leito [kg/m³]
A = 113;             % Área transversal [m²]
Dp = 6.35e-3;        % Diâmetro de partícula [m]

% Condições de alimentação
F_in = 800;           % Vazão molar total [mol/s]
P_in = 1.4 * 101325;  % Pressão de entrada [Pa] (1.4 atm)
T_in = 693;           % Temperatura de entrada [K] (420°C)

% Composição inicial (leito 1)
yN2_in = 0.79;        % Fração molar de N2 [-]
yO2_in = 0.11;        % Fração molar de O2 [-]
ySO2_in = 0.10;       % Fração molar de SO2 [-]
ySO3_in = 1e-6;       % Fração molar de SO3 (valor pequeno para evitar
singularidade)

% Geometria dos leitos [m]
L = [0.2, 0.3, 0.5, 1]; % Comprimentos dos leitos
L_total = sum(L);        % Comprimento total [m]

% Termodinâmica
dHr = -96232;           % Entalpia da reação [J/mol] (exotérmica)
R = 8.314;              % Constante dos gases [J/(mol·K)]

%% 2. CÁLCULOS INICIAIS
% =====
% Vazões molares iniciais [mol/s] para o primeiro leito
F_SO2_initial = F_in * ySO2_in; % Vazão inicial de SO2 (referência global)
F_SO2_in = F_in * ySO2_in;
F_O2_in = F_in * yO2_in;
F_N2_in = F_in * yN2_in;
F_SO3_in = F_in * ySO3_in;

% Massas molares [g/mol]
M_SO2 = 64; M_SO3 = 80; M_O2 = 32; M_N2 = 28;

% Velocidade superficial inicial [m/s]
u_in = (F_in * R * T_in) / (P_in * A);

%% 3. FUNÇÕES AUXILIARES
% =====
% Calor específico [J/(mol·K)]:  $C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2$ 
Cp_SO2 = @(T) 30.178 + 42.452e-3*T - 18.218e-6*T.^2;
Cp_SO3 = @(T) 35.634 + 71.722e-3*T - 31.539e-6*T.^2;
Cp_O2 = @(T) 23.995 + 17.507e-3*T - 6.628e-6*T.^2;
Cp_N2 = @(T) 26.159 + 6.615e-3*T - 2.889e-6*T.^2;

% Viscosidade [Pa·s] (Perry's Handbook)
mu_SO2 = @(T) 4.67e-8*T - 2.23e-6;
mu_SO3 = @(T) 5.68e-8*T - 9.09e-6;
mu_O2 = @(T) 4.12e-8*T - 5.79e-6;
mu_N2 = @(T) 4.34e-8*T - 8.99e-6;

% CINÉTICA DE COLLINA ET AL. (MODELO 1)

```

```

k1 = @(T) exp(12.16 - 5473./T); % [kmol/(kg·s·atm^?)]
k2 = @(T) exp(-9.953 + 8619./T); % [1/atm]
k3 = @(T) exp(-71.745 + 52596./T); % [1/atm]
Kp = @(T) exp(-10.68 + 11300./T); % Constante de equilíbrio [atm^{-0.5}]

%% 4. SISTEMA DE EDOs (Função Local)
% =====
function dY = pbr_equations(z, Y, F_S02_initial, e, pb, A, dHr, Dp, R, k1, k2,
k3, Kp, mu_S02, mu_O2, mu_S03, mu_N2, Cp_S02, Cp_S03, Cp_O2, Cp_N2, M_S02, M_S03,
M_O2, M_N2)
% Variáveis de estado:
% Y(1) = F_S02 [mol/s]
% Y(2) = F_O2 [mol/s]
% Y(3) = F_S03 [mol/s]
% Y(4) = F_N2 [mol/s]
% Y(5) = T [K]
% Y(6) = P [Pa]

% Extrair variáveis
F_S02 = Y(1); F_O2 = Y(2); F_S03 = Y(3); F_N2 = Y(4);
T = Y(5); P = Y(6);

% Vazão total atual [mol/s]
F_total = F_S02 + F_O2 + F_S03 + F_N2;

% Frações molares [-]
y_S02 = F_S02 / F_total;
y_O2 = F_O2 / F_total;
y_S03 = F_S03 / F_total;
y_N2 = F_N2 / F_total;

% Pressão em atm (para cinética)
P_atm = P / 101325;

% Pressões parciais [atm] - com proteção contra valores baixos
P_S02 = max(y_S02 * P_atm, 1e-10);
P_O2 = max(y_O2 * P_atm, 1e-10);
P_S03 = max(y_S03 * P_atm, 1e-10);

% TAXA DE REAÇÃO: Modelo de Collina et al. [-r_S02 em kmol/(kg·s)]
numerator = k1(T) * P_O2 * P_S02 * (1 - P_S03/(Kp(T)*P_S02*P_O2^0.5));
denominator = 22.414 * (1 + k2(T)*P_S02 + k3(T)*P_S03)^2;
r_S02 = numerator / denominator; % kmol/(kg·s)

% Velocidade superficial [m/s]
u = (F_total * R * T) / (P * A);

% Massa molar média [kg/mol]
M_avg = (y_S02*M_S02 + y_O2*M_O2 + y_S03*M_S03 + y_N2*M_N2) * 1e-3;

% Densidade do gás [kg/m³]
rho_f = (P * M_avg) / (R * T);

% Viscosidade média [Pa·s]
mu = y_S02 * mu_S02(T) + y_O2 * mu_O2(T) + y_S03 * mu_S03(T) + y_N2 *
mu_N2(T);

% Capacidade calorífica total [J/(s·K)]
sum_FiCpi = F_S02 * Cp_S02(T) + F_O2 * Cp_O2(T) + F_S03 * Cp_S03(T) + F_N2 *
Cp_N2(T);

```

```

%% EQUAÇÕES DIFERENCIAIS
% Balanço de massa para SO2 [mol/(s.m)]
dF_SO2dz = -r_SO2 * pb * A * 1000; % Conversão kmol → mol

% Balanços molares [mol/(s.m)]
dF_O2dz = 0.5 * dF_SO2dz; % Consumo estequiométrico
dF_SO3dz = -dF_SO2dz; % Produção de SO3
dF_N2dz = 0; % Componente inerte

% Balanço de energia [K/m]
dTdz = ( -dF_SO2dz * abs(dHr) ) / sum_FiCpi;

% Queda de pressão (Ergun) [Pa/m]
term1 = 150 * (1-e)^2 / (e^3 * Dp^2);
term2 = 1.75 * (1-e) / (e^3 * Dp);
dPdz = -term1 * mu * u - term2 * rho_f * u^2;

% Vetor de derivadas
dY = [dF_SO2dz; dF_O2dz; dF_SO3dz; dF_N2dz; dTdz; dPdz];
end

%% 5. SIMULAÇÃO INDIVIDUAL POR LEITO (MÉTODO RUNGE-KUTTA)
% =====
% Configuração do solver ODE
options = odeset('RelTol', 1e-6, 'AbsTol', 1e-9);

% Inicialização de variáveis
z_vals = []; % Posições acumuladas
results = struct(); % Estrutura para armazenar resultados
current_z = 0; % Posição acumulada

% Condições iniciais para o primeiro leito
Y0 = [F_SO2_in; F_O2_in; F_SO3_in; F_N2_in; T_in; P_in];

% Loop através dos 4 leitos catalíticos
for leito = 1:4
    fprintf('\n=== SIMULAÇÃO LEITO %d ===\n', leito);

    % Comprimento do leito atual
    L_current = L(leito);
    fprintf('Comprimento do leito: %.1f m\n', L_current);

    % Função handle para as EDOs
    ode_fun = @(z,y) pbr_equations(z, y, F_SO2_initial, e, pb, A, dHr, Dp, R, k1,
    k2, k3, Kp, ...
        mu_SO2, mu_O2, mu_SO3, mu_N2, Cp_SO2, Cp_SO3, Cp_O2, Cp_N2, ...
        M_SO2, M_SO3, M_O2, M_N2);

    % Resolver EDOs com ode45 (Runge-Kutta)
    [z, Y] = ode45(ode_fun, [0 L_current], Y0, options);

    % Armazenar resultados do leito
    results(leito).z = z + current_z;
    results(leito).F_SO2 = Y(:,1);
    results(leito).F_O2 = Y(:,2);
    results(leito).F_SO3 = Y(:,3);
    results(leito).F_N2 = Y(:,4);
    results(leito).T = Y(:,5);
    results(leito).P = Y(:,6);

    % Calcular conversão acumulada [%]

```

```

results(leito).X = (F_SO2_initial - Y(:,1)) / F_SO2_initial * 100;

% Atualizar condições iniciais para próximo leito
Y0 = Y(end,:); % Condições de saída do leito

% Resfriamento intermediário (reset de temperatura)
Y0(5) = T_in;
fprintf('Condições pós-resfriamento: T = %.2f K\n', Y0(5));

% Atualizar posição acumulada
current_z = current_z + L_current;

% Mostrar resultados do leito
fprintf('Conversão na saída: %.2f%%\n', results(leito).X(end));
fprintf('Temperatura na saída: %.2f K\n', results(leito).T(end));
fprintf('Pressão na saída: %.4f atm\n\n', results(leito).P(end)/101325);
end

%% 6. CONSOLIDAÇÃO DOS RESULTADOS
% =====
% Concatenar resultados de todos os leitos
z_total = []; X_total = []; T_total = []; P_total = []; F_SO2_total = [];
for leito = 1:4
    z_total = [z_total; results(leito).z];
    X_total = [X_total; results(leito).X];
    T_total = [T_total; results(leito).T];
    P_total = [P_total; results(leito).P];
    F_SO2_total = [F_SO2_total; results(leito).F_SO2];
end

% Valores finais
X_final = X_total(end);
F_SO3_out = results(4).F_SO3(end);
W_total = A * pb * z_total; % Massa de catalisador [kg] em cada ponto
W = A * pb * L_total; % Massa total de catalisador [kg]
Pro = F_SO3_out / W; % Produtividade [mol/(kg.s)]
deltaP = (P_in - P_total(end))/101325; % Queda de pressão [atm]

% Massa acumulada no final de cada leito
w_leitos = A * pb * cumsum([0, L]);

%% 7. VISUALIZAÇÃO DOS RESULTADOS (MODIFICADA)
% =====
% Perfil de Conversão vs Massa de Catalisador (X vs W)
figure('Position', [100, 100, 1000, 700])
plot(W_total, X_total, 'LineWidth', 2.5, 'Color', [0, 0.4, 0.7])
title('Perfil de Conversão de SO2 vs Massa de Catalisador', 'FontSize', 16,
'FontWeight', 'bold')
xlabel('Massa de Catalisador (kg)', 'FontSize', 14)
ylabel('Conversão (%)', 'FontSize', 14)
grid on
hold on

% Marcadores de transição entre leitos (em W)
for i = 1:4
    xline(w_leitos(i+1), '--', 'LineWidth', 1.5, ...
'Color', [0.7, 0, 0], 'Label', sprintf('Fim Leito %d', i), ...
'LabelOrientation', 'horizontal', 'LabelVerticalAlignment', 'top', ...
'FontSize', 12)
end

```

```

% Configurações do gráfico
xlim([0, w_leitos(end)])
ylim([0, 100])
set(gca, 'FontSize', 12, 'LineWidth', 1.5, 'GridAlpha', 0.3)
legend('Conversão de SO2', 'Location', 'southeast')
box on

% Anotar conversão final
text(0.02*max(W_total), 92, sprintf('Conversão Final: %.2f%', X_final), ...
    'FontSize', 12, 'BackgroundColor', 'white')

% Perfil de Temperatura vs Massa de Catalisador (T vs W)
figure('Position', [100, 100, 1000, 700])
plot(W_total, T_total, 'LineWidth', 2.5, 'Color', [0.8, 0.2, 0.2])
title('Perfil de Temperatura vs Massa de Catalisador', 'FontSize', 16,
    'FontWeight', 'bold')
xlabel('Massa de Catalisador (kg)', 'FontSize', 14)
ylabel('Temperatura (K)', 'FontSize', 14)
grid on
hold on

% Marcadores de transição entre leitos (em W)
for i = 1:4
    xline(w_leitos(i+1), '--', 'LineWidth', 1.5, ...
        'Color', [0, 0.5, 0], 'Label', sprintf('Fim Leito %d', i), ...
        'LabelOrientation', 'horizontal', 'LabelVerticalAlignment', 'top', ...
        'FontSize', 12)
end

% Configurações do gráfico
xlim([0, w_leitos(end)])
set(gca, 'FontSize', 12, 'LineWidth', 1.5, 'GridAlpha', 0.3)
box on

% Anotar temperatura máxima
[temp_max, idx] = max(T_total);
text(W_total(idx), temp_max+10, sprintf('T_{max} = %.2f K', temp_max), ...
    'FontSize', 12, 'HorizontalAlignment', 'center', 'BackgroundColor', 'white')

% Perfil de Pressão vs Comprimento (P vs Z) - MANTIDO
figure('Position', [100, 100, 1000, 700])
plot(z_total, P_total/101325, 'LineWidth', 2.5, 'Color', [0.2, 0.6, 0.2])
title('Perfil de Pressão', 'FontSize', 16, 'FontWeight', 'bold')
xlabel('Comprimento do Reator (m)', 'FontSize', 14)
ylabel('Pressão (atm)', 'FontSize', 14)
grid on
hold on

% Marcadores de transição entre leitos (em Z)
x_leitos = cumsum([0, L]);
for i = 1:4
    xline(x_leitos(i+1), '--', 'LineWidth', 1.5, ...
        'Color', [0.7, 0, 0], 'Label', sprintf('Fim Leito %d', i), ...
        'LabelOrientation', 'horizontal', 'LabelVerticalAlignment', 'top', ...
        'FontSize', 12)
end

% Configurações do gráfico
xlim([0, x_leitos(end)])
set(gca, 'FontSize', 12, 'LineWidth', 1.5, 'GridAlpha', 0.3)
box on

```

```

% Anotar queda de pressão
text(0.02*max(z_total), P_in/101325 - 0.01, sprintf('Queda de Pressão Total: %.4f
atm', deltaP), ...
    'FontSize', 12, 'BackgroundColor', 'white')

%% 8. RESULTADOS NUMÉRICOS
% =====
fprintf('\n===== RESULTADOS FINAIS =====\n');
fprintf('CONFIGURAÇÃO: 4 Leitos Catalíticos com Resfriamento Intermediário\n');
fprintf('CINÉTICA UTILIZADA: Modelo de Collina et al.\n');
fprintf('COMPRIMENTOS: Leito1=%.1fm, Leito2=%.1fm, Leito3=%.1fm, Leito4=%.1fm\n',
L(1), L(2), L(3), L(4));
fprintf('MASSAS CATALISADOR: Leito1=%.1fkg, Leito2=%.1fkg, Leito3=%.1fkg,
Leito4=%.1fkg\n', ...
    A*pb*L(1), A*pb*L(2), A*pb*L(3), A*pb*L(4)); % CORRIGIDO COM ;
fprintf('Conversão final de SO2: %.2f%\n', X_final);
fprintf('Produtividade de SO3: %.4f mol/(kg_{cat}·s)\n', Pro);
fprintf('Massa total de catalisador: %.2f kg\n', W);
fprintf('Vazão molar de SO3 na saída: %.2f mol/s\n', F_SO3_out);
fprintf('Temperatura máxima: %.2f K\n', temp_max);
fprintf('Queda de pressão total: %.4f atm\n', deltaP);
fprintf('===== \n');

```

ANEXO B – Trocadores de calor

```

%% CÁLCULO DE UA COM LIMITE DE 200°C NO ÓLEO
% Parâmetros fixos
cp_oil = 2045; % Capacidade calorífica do óleo [J/(kg·°C)]
T_oil_in = 30 + 273.15; % Temperatura de entrada do óleo [K]
T_oil_max = 200 + 273.15; % Temperatura máxima do óleo [K] (200°C)
T_in = 420 + 273.15; % Temperatura alvo de resfriamento [K] (420°C)

% Temperaturas de saída dos leitos
T_out_leito1 = 897.73; % [K]
T_out_leito2 = 768.65; % [K]
T_out_leito3 = 705.00; % [K]

% Vazões molares (mesmas do anterior)
F_SO2_1 = 22.41; F_O2_1 = 58.81; F_SO3_1 = 57.59; F_N2_1 = 632.00;
F_SO2_2 = 2.92; F_O2_2 = 51.61; F_SO3_2 = 77.08; F_N2_2 = 632.00;
F_SO2_3 = 0.904; F_O2_3 = 50.61; F_SO3_3 = 79.10; F_N2_3 = 632.00;

%% Funções de capacidade calorífica (mesmas)
Cp_SO2 = @(T) 30.178 + 42.452e-3*T - 18.218e-6*T.^2;
Cp_SO3 = @(T) 35.634 + 71.722e-3*T - 31.539e-6*T.^2;
Cp_O2 = @(T) 23.995 + 17.507e-3*T - 6.628e-6*T.^2;
Cp_N2 = @(T) 26.159 + 6.615e-3*T - 2.889e-6*T.^2;

%% Cálculo do calor removido (Q)
Q1 = integral(@(T) F_SO2_1*Cp_SO2(T) + F_O2_1*Cp_O2(T) + ...
    F_SO3_1*Cp_SO3(T) + F_N2_1*Cp_N2(T), ...
    T_in, T_out_leito1);

Q2 = integral(@(T) F_SO2_2*Cp_SO2(T) + F_O2_2*Cp_O2(T) + ...
    F_SO3_2*Cp_SO3(T) + F_N2_2*Cp_N2(T), ...
    T_in, T_out_leito2);

Q3 = integral(@(T) F_SO2_3*Cp_SO2(T) + F_O2_3*Cp_O2(T) + ...
    F_SO3_3*Cp_SO3(T) + F_N2_3*Cp_N2(T), ...
    T_in, T_out_leito3);

%% Cálculo da vazão mínima de óleo para cada trocador
% m_oil = Q / [cp_oil * (T_oil_max - T_oil_in)]
m_oil1 = Q1 / (cp_oil * (T_oil_max - T_oil_in));
m_oil2 = Q2 / (cp_oil * (T_oil_max - T_oil_in));
m_oil3 = Q3 / (cp_oil * (T_oil_max - T_oil_in));

% Usar a maior vazão necessária para todos os trocadores
m_oil = max([m_oil1, m_oil2, m_oil3]);

%% Temperaturas de saída do óleo
T_oil_out1 = T_oil_in + Q1/(m_oil*cp_oil);
T_oil_out2 = T_oil_in + Q2/(m_oil*cp_oil);
T_oil_out3 = T_oil_in + Q3/(m_oil*cp_oil);

%% Cálculo da LMTD para contracorrente
% Trocador 1
dT1_1 = T_out_leito1 - T_oil_out1; % Diferença na entrada (hot in - cold out)
dT2_1 = T_in - T_oil_in; % Diferença na saída (hot out - cold in)
LMTD1 = (dT1_1 - dT2_1) / log(dT1_1/dT2_1);

% Trocador 2
dT1_2 = T_out_leito2 - T_oil_out2;
dT2_2 = T_in - T_oil_in;
LMTD2 = (dT1_2 - dT2_2) / log(dT1_2/dT2_2);

```

```

% Trocador 3
dT1_3 = T_out_leito3 - T_oil_out3;
dT2_3 = T_in - T_oil_in;
LMTD3 = (dT1_3 - dT2_3) / log(dT1_3/dT2_3);

%% Cálculo de UA
UA1 = Q1 / LMTD1;
UA2 = Q2 / LMTD2;
UA3 = Q3 / LMTD3;

%% Apresentação dos resultados
fprintf('===== RESULTADOS COM ÓLEO LIMITADO A 200°C =====\n');
fprintf('Vazão de óleo necessária: %.2f kg/s\n', m_oil);
fprintf('Temperatura entrada óleo: %.2f °C\n', T_oil_in-273.15);
fprintf('Temperatura máxima óleo: %.2f °C\n\n', T_oil_max-273.15);

fprintf('Trocador após Leito 1:\n');
fprintf(' - Calor removido: %.2f MW\n', Q1/1e6);
fprintf(' - Temp. saída óleo: %.2f °C\n', T_oil_out1-273.15);
fprintf(' - LMTD: %.2f K\n', LMTD1);
fprintf(' - UA necessário: %.2f kW/K\n\n', UA1/1000);

fprintf('Trocador após Leito 2:\n');
fprintf(' - Calor removido: %.2f MW\n', Q2/1e6);
fprintf(' - Temp. saída óleo: %.2f °C\n', T_oil_out2-273.15);
fprintf(' - LMTD: %.2f K\n', LMTD2);
fprintf(' - UA necessário: %.2f kW/K\n\n', UA2/1000);

fprintf('Trocador após Leito 3:\n');
fprintf(' - Calor removido: %.2f MW\n', Q3/1e6);
fprintf(' - Temp. saída óleo: %.2f °C\n', T_oil_out3-273.15);
fprintf(' - LMTD: %.2f K\n', LMTD3);
fprintf(' - UA necessário: %.2f kW/K\n', UA3/1000);
fprintf('===== \n');

```



```

%% MODELAGEM DO REATOR PBR ADICIONAL
% Implementação revisada
% Cinética de Collina et al. (Model 1) conforme documento Processes 2021, 9, 1072
% Método de Runge-Kutta (ode45) para cada leito com condições iniciais
atualizadas

clc; clear all; close all;

%% 1. PARÂMETROS FÍSICOS E OPERACIONAIS [UNIDADES SI]
% =====
% Propriedades do reator
e = 0.303; % Porosidade do leito [-]
pb = 256; % Densidade do leito [kg/m³]
A = 10; % Área transversal [m²]
Dp = 6.35e-3; % Diâmetro de partícula [m]

% Condições de alimentação
F_in = 740.87; % Vazão molar total [mol/s]
P_in = 3 * 101325; % Pressão de entrada [Pa] (1.4 atm)
T_in = 693; % Temperatura de entrada [K] (420°C)

% Composição inicial (leito)
yN2_in = 0.7991; % Fração molar de N2 [-]
yO2_in = 0.0389; % Fração molar de O2 [-]
ySO2_in = 0.0023485; % Fração molar de SO2 [-]
ySO3_in = 1e-6; % Fração molar de SO3 (valor pequeno para evitar
singularidade)

% Geometria do leito [m]
L = [0.5]; % Comprimento dos leito
L_single = L(1); % trabalhar apenas com 1 Leito
L_total = sum(L); % Comprimento total [m]

% Termodinâmica
dHr = -96232; % Entalpia da reação [J/mol] (exotérmica)
R = 8.314; % Constante dos gases [J/(mol·K)]

%% 2. CÁLCULOS INICIAIS
% =====
% Vazões molares iniciais [mol/s] para o leito
F_SO2_initial = F_in * ySO2_in; % Vazão inicial de SO2 (referência global)
F_SO2_in = F_in * ySO2_in;
F_O2_in = F_in * yO2_in;
F_N2_in = F_in * yN2_in;
F_SO3_in = F_in * ySO3_in;

% Massas molares [g/mol]
M_SO2 = 64; M_SO3 = 80; M_O2 = 32; M_N2 = 28;
% Velocidade superficial inicial [m/s]
u_in = (F_in * R * T_in) / (P_in * A);

%% 3. FUNÇÕES AUXILIARES
% =====
% Calor específico [J/(mol·K)]:  $C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2$ 
Cp_SO2 = @(T) 30.178 + 42.452e-3*T - 18.218e-6*T.^2;
Cp_SO3 = @(T) 35.634 + 71.722e-3*T - 31.539e-6*T.^2;
Cp_O2 = @(T) 23.995 + 17.507e-3*T - 6.628e-6*T.^2;
Cp_N2 = @(T) 26.159 + 6.615e-3*T - 2.889e-6*T.^2;

% Viscosidade [Pa·s] (Perry's Handbook)
mu_SO2 = @(T) 4.67e-8*T - 2.23e-6;

```

```

mu_S03 = @(T) 5.68e-8*T - 9.09e-6;
mu_O2  = @(T) 4.12e-8*T - 5.79e-6;
mu_N2  = @(T) 4.34e-8*T - 8.99e-6;

% CINÉTICA DE COLLINA ET AL. (MODELO 1)
k1 = @(T) exp(12.16 - 5473./T); % [kmol/(kg·s·atm^?)]
k2 = @(T) exp(-9.953 + 8619./T); % [1/atm]
k3 = @(T) exp(-71.745 + 52596./T); % [1/atm]
Kp = @(T) exp(-10.68 + 11300./T); % Constante de equilíbrio [atm^{-0.5}]

%% 4. SISTEMA DE EDOs (Função Local)
% =====
function dY = pbr_equations(z, Y, F_S02_initial, e, pb, A, dHr, Dp, R, k1, k2,
k3, Kp, mu_S02, mu_O2, mu_S03, mu_N2, Cp_S02, Cp_S03, Cp_O2, Cp_N2, M_S02, M_S03,
M_O2, M_N2)
    % Variáveis de estado:
    % Y(1) = F_S02 [mol/s]
    % Y(2) = F_O2 [mol/s]
    % Y(3) = F_S03 [mol/s]
    % Y(4) = F_N2 [mol/s]
    % Y(5) = T [K]
    % Y(6) = P [Pa]

    % Extrair variáveis
    F_S02 = Y(1); F_O2 = Y(2); F_S03 = Y(3); F_N2 = Y(4);
    T = Y(5); P = Y(6);

    % Vazão total atual [mol/s]
    F_total = F_S02 + F_O2 + F_S03 + F_N2;

    % Frações molares [-]
    y_S02 = F_S02 / F_total;
    y_O2 = F_O2 / F_total;
    y_S03 = F_S03 / F_total;
    y_N2 = F_N2 / F_total;

    % Pressão em atm (para cinética)
    P_atm = P / 101325;

    % Pressões parciais [atm] - com proteção contra valores baixos
    P_S02 = max(y_S02 * P_atm, 1e-10);
    P_O2 = max(y_O2 * P_atm, 1e-10);
    P_S03 = max(y_S03 * P_atm, 1e-10);

    % TAXA DE REAÇÃO: Modelo de Collina et al. [-r_S02 em kmol/(kg·s)]
    numerator = k1(T) * P_O2 * P_S02 * (1 - P_S03/(Kp(T)*P_S02*P_O2^0.5));
    denominator = 22.414 * (1 + k2(T)*P_S02 + k3(T)*P_S03)^2;
    r_S02 = numerator / denominator; % kmol/(kg·s)

    % Velocidade superficial [m/s]
    u = (F_total * R * T) / (P * A);

    % Massa molar média [kg/mol]
    M_avg = (y_S02*M_S02 + y_O2*M_O2 + y_S03*M_S03 + y_N2*M_N2) * 1e-3;

    % Densidade do gás [kg/m³]
    rho_f = (P * M_avg) / (R * T);

    % Viscosidade média [Pa·s]
    mu = y_S02 * mu_S02(T) + y_O2 * mu_O2(T) + y_S03 * mu_S03(T) + y_N2 *
mu_N2(T);

```

```

    % Capacidade calorífica total [J/(s·K)]
    sum_FiCpi = F_SO2 * Cp_SO2(T) + F_O2 * Cp_O2(T) + F_SO3 * Cp_SO3(T) + F_N2 *
Cp_N2(T);

    %% EQUAÇÕES DIFERENCIAIS
    % Balanço de massa para SO2 [mol/(s·m)]
    dF_SO2dz = -r_SO2 * pb * A * 1000; % Conversão kmol → mol

    % Balanços molares [mol/(s·m)]
    dF_O2dz = 0.5 * dF_SO2dz; % Consumo estequiométrico
    dF_SO3dz = -dF_SO2dz; % Produção de SO3
    dF_N2dz = 0; % Componente inerte

    % Balanço de energia [K/m]
    dTdz = ( -dF_SO2dz * abs(dHr) ) / sum_FiCpi;

    % Queda de pressão (Ergun) [Pa/m]
    term1 = 150 * (1-e)^2 / (e^3 * Dp^2);
    term2 = 1.75 * (1-e) / (e^3 * Dp);
    dPdz = -term1 * mu * u - term2 * rho_f * u^2;

    % Vetor de derivadas
    dY = [dF_SO2dz; dF_O2dz; dF_SO3dz; dF_N2dz; dTdz; dPdz];
end

%% 5-8. SIMULAÇÃO (LEITO ADICIONAL) + CONSOLIDAÇÃO + GRÁFICOS + RESULTADOS
% =====
% Configuração do solver ODE
options = odeset('RelTol', 1e-6, 'AbsTol', 1e-9);

% Condições iniciais na entrada do Leito
Y0 = [F_SO2_in; F_O2_in; F_SO3_in; F_N2_in; T_in; P_in];

% Função handle para as EDOs (mesma função local pbr_equations)
ode_fun = @(z,y) pbr_equations(z, y, F_SO2_initial, e, pb, A, dHr, Dp, R, k1, k2,
k3, Kp, ...
mu_SO2, mu_O2, mu_SO3, mu_N2, Cp_SO2, Cp_SO3, Cp_O2, Cp_N2, ...
M_SO2, M_SO3, M_O2, M_N2);

% Resolver ODE no comprimento do Leito
[z, Y] = ode45(ode_fun, [0 L_single], Y0, options);

% Extrair variáveis
F_SO2 = Y(:,1);
F_O2 = Y(:,2);
F_SO3 = Y(:,3);
F_N2 = Y(:,4);
T = Y(:,5);
P = Y(:,6);

% Conversão (em %) ao longo do leito
X = (F_SO2_initial - F_SO2) / F_SO2_initial * 100;

% Massa de catalisador por posição e total no Leito 1
W_z = A * pb * z; % [kg] - massa acumulada até z
W_1 = A * pb * L_single; % [kg] - massa total do Leito 1

% Métricas finais
X_final = X(end);
F_SO3_out = F_SO3(end);

```

```

Pro      = F_S03_out / W_1;          % mol/(kg.s)
deltaP    = (P_in - P(end)) / 101325; % atm
[temp_max, idxT] = max(T);

%% Gráfico 1 – Conversão vs Massa de Catalisador (Leito)
figure('Position', [100, 100, 1000, 700])
plot(W_z, X, 'LineWidth', 2.5)
title('Leito – Conversão de SO2 vs Massa de Catalisador', 'FontSize', 16,
'FontWeight', 'bold')
xlabel('Massa de Catalisador (kg)', 'FontSize', 14)
ylabel('Conversão (%)', 'FontSize', 14)
grid on; xlim([0, W_1]); ylim([0, 100])
set(gca, 'FontSize', 12, 'LineWidth', 1.5, 'GridAlpha', 0.3)
text(0.02*W_1, 92, sprintf('Conversão Final: %.2f%%', X_final), ...
'FontSize', 12, 'BackgroundColor', 'white')

%% Gráfico 2 – Temperatura vs Massa de Catalisador (Leito)
figure('Position', [100, 100, 1000, 700])
plot(W_z, T, 'LineWidth', 2.5)
title('Leito – Temperatura vs Massa de Catalisador', 'FontSize', 16,
'FontWeight', 'bold')
xlabel('Massa de Catalisador (kg)', 'FontSize', 14)
ylabel('Temperatura (K)', 'FontSize', 14)
grid on; xlim([0, W_1])
set(gca, 'FontSize', 12, 'LineWidth', 1.5, 'GridAlpha', 0.3)
text(W_z(idxT), temp_max+10, sprintf('T{max} = %.2f K', temp_max), ...
'FontSize', 12, 'HorizontalAlignment', 'center', 'BackgroundColor', 'white')

%% Gráfico 3 – Pressão vs Comprimento (Leito)
figure('Position', [100, 100, 1000, 700])
plot(z, P/101325, 'LineWidth', 2.5)
title('Leito – Perfil de Pressão', 'FontSize', 16, 'FontWeight', 'bold')
xlabel('Comprimento do Reator (m)', 'FontSize', 14)
ylabel('Pressão (atm)', 'FontSize', 14)
grid on; xlim([0, L_single])
set(gca, 'FontSize', 12, 'LineWidth', 1.5, 'GridAlpha', 0.3)
text(0.02*L_single, P_in/101325 - 0.01, sprintf('Queda de Pressão: %.4f atm',
deltaP), ...
'FontSize', 12, 'BackgroundColor', 'white')

%% Resultados numéricos finais (Leito)
fprintf('\n===== RESULTADOS FINAIS (LEITO) =====\n');
fprintf('Comprimento do Leito: %.2f m\n', L_single);
fprintf('Massa de catalisador no Leito: %.2f kg\n', W_1);
fprintf('Conversão final de SO2: %.2f%%\n', X_final);
fprintf('Produtividade de SO3 (Leito): %.4f mol/(kg{cat}.s)\n', Pro);
fprintf('Vazão molar de SO3 na saída (Leito): %.2f mol/s\n', F_S03_out);
fprintf('Temperatura máxima no Leito: %.2f K\n', temp_max);
fprintf('Queda de pressão no Leito: %.4f atm\n', deltaP);
fprintf('===== \n');

```