



**Universidade Federal de Campina Grande**

**Centro de Ciências e Tecnologia**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**Simulação do Processo *Phosam* para Recuperação de Amônia: Avaliação  
Energética e Econômica**

**Jislane Santana dos Santos**

**Campina Grande – PB**

**Abril de 2020**

**Jislane Santana dos Santos**

**Simulação do Processo *Phosam* para Recuperação de Amônia: Avaliação  
Energética e Econômica**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito necessário para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos

**Campina Grande – PB**

**Abril de 2020**

S237s

Santos, Jislane Santana.

Simulação do processo *Phosam* para recuperação de amônia: avaliação energética e econômica / Jislane Santana dos Santos. – Campina Grande, 2020.

59 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos".

Referências.

1. Engenharia Química. 2. Gás de Coque. 3. Vapor. 4. Refervedor. 5. Custo. 6. Consumo Energético. I. Ramos, Wagner Brandão. II. Título.

CDU 66.01(043)



**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DE DISSERTAÇÃO**  
**DA ALUNA JISLANE SANTANA DOS SANTOS**

**TÍTULO: Simulação do Processo *Phosam* para Recuperação de Amônia:  
Avaliação Energética e Econômica.**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

**CONCEITO**

Prof. Wagner Brandão Ramos (Doutor)

(Orientador)

Aprovada

Prof. Romildo Pereira Brito (Doutor)

(Examinador Interno)

Aprovada

Sebastião Araújo Coutinho (Doutor)

(Examinador Externo)

Aprovada

Campina Grande, 24 de abril de 2020

Dedico, não somente este trabalho, mas tudo o que eu consegui ao longo da minha trajetória de vida, aos meus pais: José e Eliana.

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela graça da vida, por me dar força, perseverança e conforto nas horas mais difíceis, bem como pelas bênçãos e vitórias alcançadas.

Aos meus pais Eliana e José, e a minha irmã Elaine, pelo amor, educação, apoio e por sempre terem acreditado em meu potencial.

À minhas irmãs de alma Marília, Pêtra e Samantha que estiveram comigo, compartilhando alegrias e receios ao longo da vida e, mesmo estando longe, estão sempre presentes.

A Vitor, por estar sempre ao meu lado, dividindo as alegrias, as dores, as angústias e as surtadas.

Às amigas Amanda, Jade, Miriam, a todos do 3% , e demais amigos e colegas, pelo convívio, amizade e apoio.

Ao meu namorado, Lucas, por ser minha âncora em todos os momentos e a força que me faz seguir em frente. Obrigada por dividir a vida comigo, meu amor.

Ao professor Dr. Wagner Brandão Ramos pela orientação, conhecimento passado, amizade e confiança na minha capacidade para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório de Fontes Renováveis de Energia (LABFREN) e coordenadores associados, onde executei minha pesquisa durante o Mestrado.

Ao professor Dr<sup>o</sup> Romildo Brito e ao Dr<sup>o</sup> Sebastião Coutinho, pela disponibilidade de fazerem parte como avaliadores dessa etapa final, contribuindo com correções e um melhor aperfeiçoamento do trabalho.

Por fim, a todos aqueles que de alguma forma estiveram ou estão próximos a mim, fazendo com que cada momento seja uma aprendizagem.

“Concentre todos seus pensamentos na tarefa que está realizando. Os raios de sol não queimam até que sejam colocados em foco.”

*Alexander Graham Bell*

SANTOS, J. S. **Simulação do Processo *Phosam* para Recuperação de Amônia: Avaliação Energética e Econômica**. 2020. 59 p. Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB.

## RESUMO

---

A amônia é um subproduto gerado na indústria siderúrgica, de alto valor agregado e potencialmente poluente, ou seja, sua recuperação é tão economicamente atrativa quanto necessária no que concerne à legislação ambiental. O processo *Phosam* surge então como uma maneira eficiente de produzir amônia anidra, a partir dos gases de coqueria, sendo possível sua obtenção com 99,99% de pureza. Contudo, esse método é pouco explorado na literatura, principalmente no quesito aproveitamento energético. Diante disto, este trabalho teve como objetivo avaliar o processo *Phosam* em termos de consumo energético, através do uso de um simulador de processos, considerando duas situações: o uso da injeção direta de vapor nas colunas *stripper* e fracionadora e o aquecimento indireto via refeedores. Para tanto, implementou-se o processo no software *Aspen Plus*<sup>TM</sup> e a qualidade da amônia anidra obtida, bem como a sua vazão, foram investigadas frente a mudanças na quantidade de calor fornecido às colunas, na razão de refluxo (RR), na razão de ebulição (RB) e no prato de alimentação, através de análises de sensibilidade. Com estes resultados foi possível estabelecer as melhores condições operacionais, e quantificar a demanda requerida de vapor e o custo relacionado a ela, para ambos os casos. Por fim, concluiu-se que a utilização de injeção direta de vapor nas colunas *stripper* e fracionadora apresenta o menor consumo energético e maior produção de amônia, quando comparado a planta com uso de refeedores.

**Palavras-Chave:** gás de coque, vapor, refeedor, custo, consumo energético.

SANTOS, J. S. **Simulation of the *Phosam* Process for Ammonia Recovery: Energy and Economic Evaluation.** 2020. 59 p. Master degree in Chemical Engineering. Federal University of Campina Grande. Campina Grande, PB.

## ABSTRACT

---

Ammonia is a by-product produced in the steel industry, which has high value added and is potentially polluting, that is, its recovery is as economically attractive as it is necessary, considering environmental regulations. The *Phosam* process then emerges as an efficient way to produce anhydrous ammonia using coke oven gases, which makes it possible to obtain it with 99.99% of purity. However, this method is little explored in the literature, especially in terms of energy use. Considering the above, this research aimed to evaluate the *Phosam* process in terms of energy consumption through the use of a process simulator, considering the following two situations: the use of direct steam injection in the stripper and fractionator columns, and the indirect steaming via reboilers. In order to do that, the process was implemented on the Aspen Plus™ software, and the quality of the anhydrous ammonia obtained, as well as its flow, were investigated in the face of changes in the amount of heat supplied to the columns, in the reflux ratio (RR), in the boiling point ratio (BR), and in the feed tray through sensitivity analyses. With such results, it was possible to define the best operational conditions and quantify the demand for steam and its cost considering both cases. Finally, it was concluded that the use of direct steam injection in the stripper and fractionator columns has the lowest energy consumption, or savings of around 66% when translated into utility costs.

**Keywords:** coke oven gases, steam, reboiler, cost, energy consumption.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição molar do gás de coque .....	33
<b>Tabela 2</b> - Especificações da coluna absorvedora .....	34
<b>Tabela 3</b> - Condições operacionais das colunas <i>stripper</i> e fracionadora – injeção direta de vapor .....	35
<b>Tabela 4</b> - Especificações das colunas – com refervedor .....	36
<b>Tabela 5</b> - Análise de sensibilidade – planta com injeção direta de vapor.....	37
<b>Tabela 6</b> - Análise de sensibilidade – planta com refervedor .....	38
<b>Tabela 7</b> - Dados para cálculo do custo dos vapores .....	39
<b>Tabela 8</b> - Condições operacionais antes e após as análises de sensibilidade – injeção direta de vapor .....	44
<b>Tabela 9</b> - Condições operacionais antes e após as análises de sensibilidade – com refervedores .....	50
<b>Tabela 10</b> - Comparação entre o consumo de vapor nos dois casos avaliados .....	50
<b>Tabela 11</b> - Comparação entre o custo do vapor nos dois casos avaliados .....	51

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Principais rotas de produção do aço .....	19
<b>Figura 2</b> - Fluxograma de uma usina siderúrgica semi-integrada .....	20
<b>Figura 3</b> - Fluxograma de uma usina siderúrgica integrada .....	21
<b>Figura 4</b> - Processos de tratamento do gás de coqueria .....	23
<b>Figura 5</b> - PFD do processo <i>PHOSAM</i> .....	25
<b>Figura 6</b> - PFD do processo <i>PHOSAM</i> patenteado em 1965 .....	26
<b>Figura 7</b> – Esquema de uma coluna de destilação com refeedor .....	29
<b>Figura 8</b> - Esquema de uma coluna de destilação com injeção direta de vapor .....	30
<b>Figura 9</b> - Fluxograma do Processo <i>Phosam</i> com injeção direta de vapor .....	35
<b>Figura 10</b> - Fluxograma do Processo <i>Phosam</i> com aquecimento por refeedores .....	36
<b>Figura 11</b> - Análise de sensibilidade da fração molar de $\text{NH}_3$ no topo da stripper em relação à vazão de vapor injetado .....	40
<b>Figura 12</b> - Análise de sensibilidade da vazão de $\text{NH}_3$ no topo da stripper em relação à vazão de vapor injetado .....	41
<b>Figura 13</b> - Análise de sensibilidade da vazão de $\text{NH}_3$ no topo da fracionadora em relação à vazão de vapor injetado .....	42
<b>Figura 14</b> - Análise de sensibilidade da pureza de $\text{NH}_3$ no topo da fracionadora em relação à vazão de vapor injetado .....	42
<b>Figura 15</b> - Análise de sensibilidade da pureza de $\text{NH}_3$ no topo da fracionadora em relação à razão de refluxo .....	43
<b>Figura 16</b> - Análise de sensibilidade da pureza de $\text{NH}_3$ no topo da fracionadora em relação à razão de refluxo .....	43
<b>Figura 17</b> - Análise de sensibilidade da pureza de $\text{NH}_3$ no topo da fracionadora em relação ao prato de alimentação .....	44
<b>Figura 18</b> - Análise de sensibilidade da fração molar de $\text{NH}_3$ no topo da stripper em relação à razão de ebulição .....	45
<b>Figura 19</b> - Análise de sensibilidade da vazão de $\text{NH}_3$ no topo da stripper em relação à razão de ebulição .....	46
<b>Figura 20</b> - Análise de sensibilidade da vazão de vapor requerida pela stripper em relação à razão de ebulição .....	46

<b>Figura 21</b> - Análise de sensibilidade da vazão de vapor requerida pela fracionadora em relação à razão de refluxo .....	47
<b>Figura 22</b> - Análise de sensibilidade da pureza de NH <sub>3</sub> no topo da fracionadora em relação à razão de refluxo .....	47
<b>Figura 23</b> - Análise de sensibilidade da pureza de NH <sub>3</sub> no topo da fracionadora em relação ao prato de alimentação e à razão de refluxo .....	48
<b>Figura 24</b> - Análise de sensibilidade da vazão de NH <sub>3</sub> no topo da fracionadora em relação à razão de refluxo .....	49
<b>Figura 25</b> - Fluxograma do processo <i>Phosam</i> para o sistema com injeção direta de vapor .....	52
<b>Figura 26</b> - Fluxograma do processo <i>Phosam</i> para o sistema com refeedores .....	53

## SUMÁRIO

<b>1.INTRODUÇÃO</b> .....	13
1.1 Contextualização .....	13
1.2 Justificativa e Relevância da Pesquisa .....	14
1.3 Objetivos.....	15
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
2.1 Evolução histórica do aço .....	17
2.2 Siderurgia: do carvão ao aço .....	18
2.2.1 Rotas para produção do aço .....	18
2.2.2 A coqueria .....	22
2.2.3 O gás de coqueria .....	23
2.2.4 Recuperação de amônia .....	24
2.3 O processo <i>PHOSAM</i> .....	24
2.3.1 Calor fornecido às colunas de destilação .....	28
2.3.2 Refervedores .....	29
2.3.3 Injeção direta de vapor .....	30
2.3.4 Custo do vapor .....	31
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	32
3.1 Descrição do processo .....	32
3.2 Simulação do caso base .....	34
3.2.1 Processo com injeção direta de vapor .....	34
3.2.2 Processo com aquecimento indireto com uso de refervedores .....	35
3.3 Análise operacional do sistema .....	37
3.4 Estimativa do custo de aquisição dos vapores .....	38
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	40
4.1 Avaliação Energética .....	40
4.1.1 Aquecimento direto com injeção de vapor .....	40
4.1.2 Aquecimento indireto com uso de refervedores .....	45
4.2 Análise do custo de vapor .....	50
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	54
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	55
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	56

## 1. INTRODUÇÃO

---

### 1.1 Contextualização

As determinações dos órgãos ambientais a respeito da diminuição e controle da geração de resíduos industriais se fazem, a cada dia, mais rigorosas. Desta forma, as empresas vêm tentando elevar a capacidade produtiva de forma que se mantenha como premissa básica a preservação do meio ambiente. A poluição industrial, em suma, nada mais é que desperdício e ineficiência de processos em sua forma mais genuína (COSTA, 2002).

A indústria siderúrgica é, como um todo, umas das mais poluentes. A sua necessidade de insumos é muito alta, logo, ela se torna responsável por uma geração considerável de resíduos até que se obtenha o produto final, o aço.

Segundo Paula (2014), a siderurgia é causadora de cerca de 6,5% das emissões totais e aproximadamente um terço das emissões industriais de carbono a nível mundial. Do total de emissões de gases de efeito estufa (GEE) do setor, mais de 80% são resultantes do consumo de insumos energéticos (CARVALHO *et al.*, 2015).

No que diz respeito ao Brasil, a produção de aço e ferro-gusa respondeu por um crescimento de 0,67%, em relação ao ano anterior, do total de energia consumida no país em 2018 (EPE, 2019) e 51,1% das emissões de GEE nos processos industriais em 2015 (BRASIL, 2017). Dessas emissões o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) corresponde a mais de 90% dos GEE emitidos na siderurgia (CARVALHO *et al.*, 2016).

Dentre as unidades responsáveis pela produção, a coqueria é uma das mais nocivas, visto que, durante o processo de coqueificação há a liberação de diversas substâncias voláteis, compondo o chamado “Gás de Coqueria”, a exemplo de hidrocarbonetos como metano, naftaleno, antraceno, criseno entre outros, e compostos como sulfato de amônia, alcatrão e óleos leves (ARAÚJO, 2005). Além dos GEE, essa unidade é responsável pela liberação de materiais particulados e gases que provocam a chuva ácida.

A amônia surge como um subproduto deste processo sendo altamente poluente na sua forma gasosa, mas que, se recuperado de forma eficiente, possui um alto valor

agregado. Essa recuperação permite o reaproveitamento de recursos e contribui para diminuição do impacto ambiental.

## 1.2 Justificativa e Relevância da Pesquisa

Conforme relatório publicado pelo BNDES a respeito dos panoramas setoriais relativos às mudanças climáticas, nos últimos cinquenta anos o setor siderúrgico reduziu o consumo energético por tonelada produzida em 60%. Contudo, em razão desse célere decaimento, a redução deste consumo passou a ocorrer a taxas declinantes e a estimativa é de que será cada vez mais difícil obter ganhos de eficiência fundamentados nos processos existentes. Além disso, como a maior parte das emissões de gases poluentes na siderurgia provêm do consumo de insumos energéticos, entende-se que a redução dessas emissões dependerá, progressivamente, da otimização dos processos existentes e do desenvolvimento de novas tecnologias para a produção do aço.

Recentemente, o setor siderúrgico brasileiro, aderindo ao movimento mundial, vem desenvolvendo estratégias para redução do consumo energético em suas operações, tais como (CARVALHO *et al*, 2015):

- I. Cogeração de energia elétrica através do reaproveitamento dos gases do processo;
- II. Substituição de insumos/combustíveis;
- III. Otimização do controle dos processos via automação;
- IV. Programas de treinamento/sensibilização de fornecedores.

No âmbito em questão, o gasto energético se dá, essencialmente, nas formas de energia térmica e elétrica. A energia térmica envolve a grande maioria dos processos, principalmente nas siderúrgicas integradas, que abrangem as unidades de sinterização, coqueificação e redução. Essas, por sua vez, são as que representam o maior potencial de economia e recuperação, considerando tanto a energia contida no coque quanto nos gases resultantes das operações (CARVALHO *et al*, 2015).

Dentre os processos de recuperação destaca-se o de recuperação de amônia dos gases de coqueria. Segundo Wright (2005), o Processo *Phosam*, desenvolvido pela

United States Steel Corporation, e patenteado por Fields (1965), é o meio mais eficiente de produzir amônia anidra a partir do gás de coqueria, capaz de atingir mais de 99% de recuperação, além disso, é mais viável economicamente do que os demais processos de remoção de contaminantes.

Uma característica preocupante desta forma de recuperação de amônia é a demanda energética envolvida, visto que ela é composta essencialmente por processos de destilação que necessitam de uma quantidade substancial de vapor. Este, por sua vez, é caracterizado, em termos econômicos, de acordo com sua pressão. Sendo assim, quanto mais vapor de alta pressão for requerido mais dispendioso se tornará o processo e, por conseguinte, poderá fazer-se inviável ou não atrativo economicamente.

Embora seja um processo antigo, a literatura a respeito do processo *Phosam* é escassa, principalmente no que diz respeito a modelagem e simulação, o que o torna um tanto quanto obsoleto no quesito otimização. Ademais, o tratamento de gases oriundos da queima de componentes químicos é de extrema relevância, tanto pela oportunidade de extração de subprodutos lucrativos quanto pela questão de preservação ambiental.

Atualmente, a existência de softwares de engenharia torna possível a simulação de um processo real com extremo rigor, trazendo como benefício a possibilidade de antecipar modificações ou distúrbios que possam vir a ocorrer no cotidiano de uma planta industrial, sendo uma ótima ferramenta para o estudo e melhoria de procedimentos mais conservadores como a tecnologia *Phosam*.

### 1.3 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral realizar a modelagem, simulação e avaliação do consumo energético do processo *Phosam* de obtenção de amônia considerando dois cenários: aquecimento direto por injeção de vapor e aquecimento indireto utilizando refeedores.

O trabalho tem como objetivos específicos:

- Simular o processo *Phosam* considerando a injeção direta de vapor nas colunas *stripper* e fracionadora;

- Simular o processo *Phosam* considerando a utilização de refeeders nas colunas stripper e fracionadora;
- Obter as condições operacionais que resultem em maior produtividade de amônia anidra;
- Determinar os custos na aquisição dos vapores alimentados às colunas;
- Comparar o consumo de vapor (utilidades) em ambos os casos para determinar a melhor configuração.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1 Evolução histórica

A manufatura da grande maioria dos produtos de uso cotidiano na sociedade atual leva em sua cadeia produtiva algum insumo advindo dos materiais extraídos pela indústria mineral. Os minérios de ferro tornaram-se, portanto, indispensáveis para o progresso tecnológico e social.

Sabe-se que a descoberta do ferro data do Período Neolítico, por volta de 5000 a.C. Segundo o Instituto Aço Brasil, uma das hipóteses a respeito disto é de que ele foi encontrado quando pequenas pedras usadas para proteger uma fogueira se transformaram em bolinhas brilhantes após aquecidas. A exploração do minério de ferro, no entanto, só teve início mais tarde. Swank (1965) ressalva que não há como precisar quando isto aconteceu e usa-se como referencial os registros da utilização do metal contidos nas escrituras a respeito dos primórdios das grandes civilizações, como as persas, egípcias, gregas, dentre outras. Diversas referências relatam que a Idade do Ferro começou por volta de 1200 a.C na Europa e no Oriente Médio, mas, na China, se iniciou em 600 a.C. Esse período é caracterizado pela troca do bronze pelo ferro como material para fabricação de armas e utensílios, posteriormente essa troca se repetiria, desta vez pelo aço (SWANK, 1965). Essa alteração, que mais parece um simples detalhe, foi responsável pela viabilização da expansão territorial de diversos povos, modificando assim o contexto histórico em todo o mundo.

Ainda de acordo com o Instituto Aço Brasil, durante anos a extração do minério de ferro foi realizada com o uso do forno de lupa, logo o surgimento da forja catalã (considerada o embrião dos altos-fornos utilizados atualmente) foi considerado um marco na evolução. Ela apareceu na Espanha, logo após a queda do Império Romano, e era basicamente uma grande lareira feita de pedra e foles manuais que a inflavam de ar. Mais tarde esses foles foram substituídos por foles mecânicos acionados por cavalos, servos, e posteriormente, no século XII, por rodas d'água. Isso possibilitou a obtenção de maiores temperaturas na forja e conseqüentemente de ferro no estado líquido. Nasce assim a técnica de fundição.

Por volta de 1444, o minério de ferro passou a ser fundido em altos-fornos, processo que é usado até hoje. Mas foi somente durante a Revolução Industrial, iniciada na Inglaterra no final do século XVIII, que a produção de ferro se tornou de extrema importância para a humanidade. A grande inovação, porém, só ocorreu em 1856, quando se descobriu como produzir aço, que além de mais resistente que o ferro fundido, pode ser produzido em grandes quantidades, servindo de matéria-prima para muitas indústrias.

Atualmente, o ferro fundido e a enorme variedade de tipos de aço são utilizados por quase todos os setores da economia, tornando a sociedade contemporânea altamente dependente deste material. É justo ainda afirmar que sem ele os padrões globais de transporte, comércio, comunicação, construção civil etc., ficariam severamente comprometidos. Visto que mesmo com o crescimento da diversificação de materiais como plásticos e alumínio, o aço permanece dominante nas indústrias de base, como as acima citadas, pois elas dependem profundamente das suas propriedades físicas. Estima-se que estes setores do mercado deverão garantir consumos crescentes dos produtos siderúrgicos ainda por muitas décadas (CAVALCANTI, 2012).

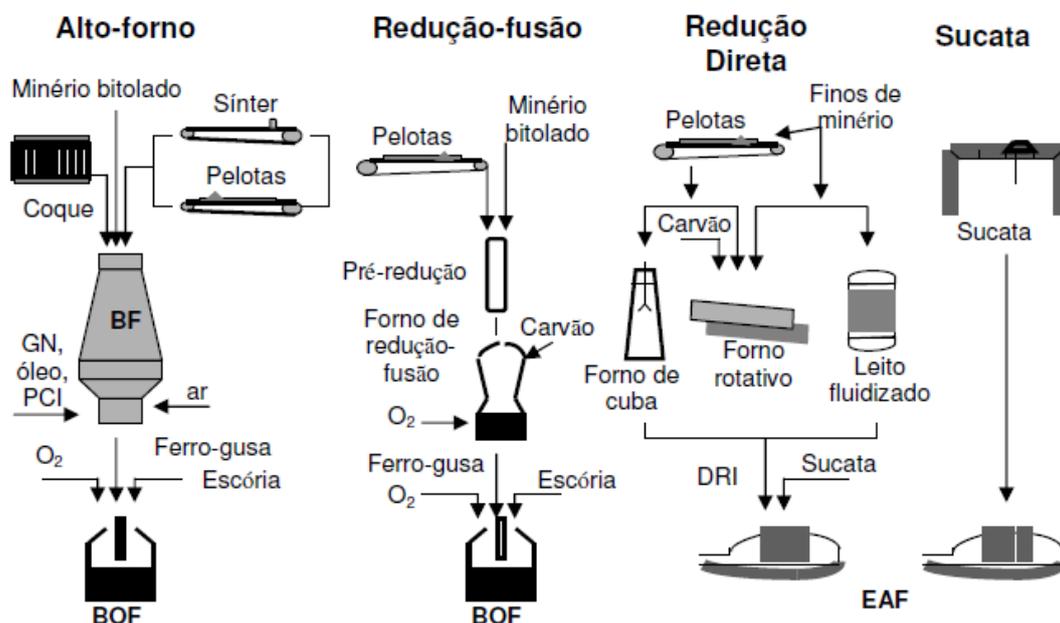
## **2.2 Siderurgia: do carvão ao aço**

A siderurgia pode ser definida como a ciência e tecnologia de extração do ferro a partir dos diversos minerais formados por seus óxidos, transformando-o e utilizando-os industrialmente. Dentre as matérias-primas usadas na fabricação do aço o minério de ferro é a mais importante, tanto em quantidade quanto em custo (SILVA, 2011).

### **2.2.1 Rotas para produção do aço**

A rota tecnológica para a produção do aço está entre um dos principais fatores que afetam a demanda energética na siderurgia dado que as fontes de energia e os materiais utilizados na produção siderúrgica variam em função dos processos utilizados. Na Figura 1 estão esquematizadas as quatro rotas principais para esta produção.

**Figura 1.** Principais rotas de produção do aço



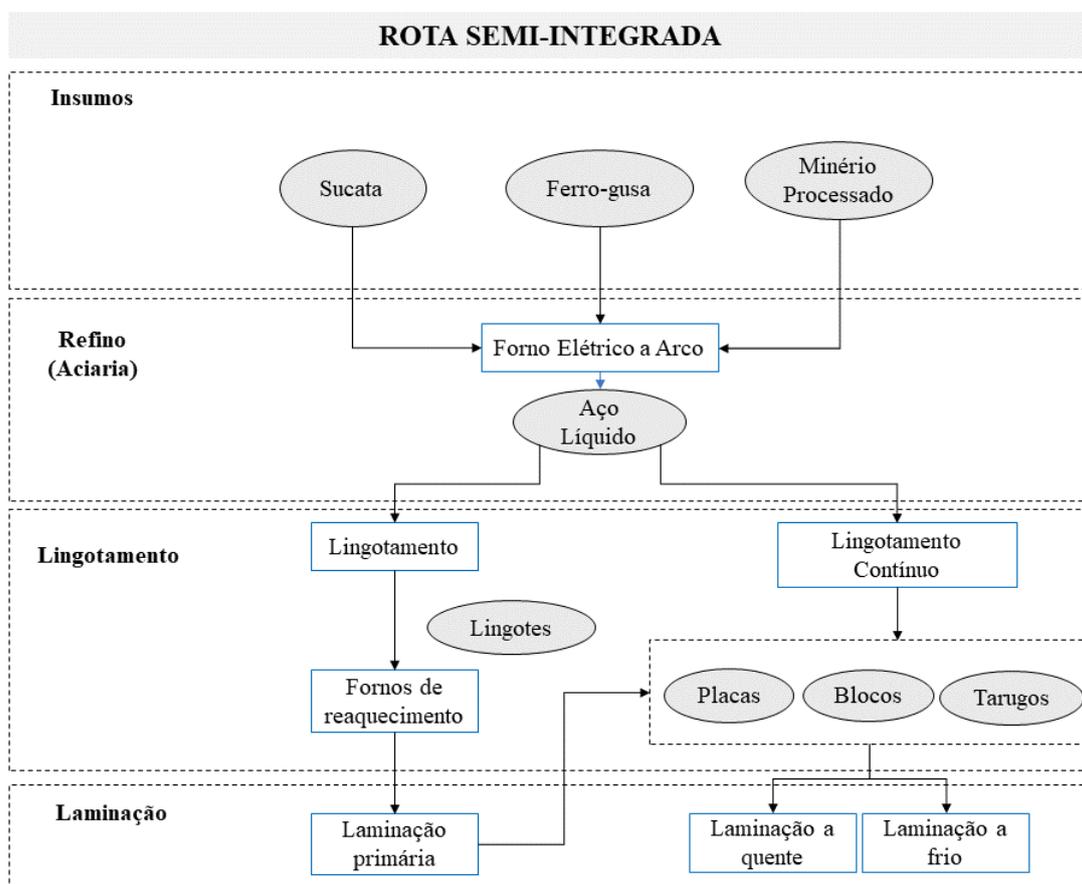
Fonte: OSÓRIO *et al.*, 2008.

No alto-forno há a redução do minério de ferro a partir do uso de carbono, na forma de coque, como agente redutor e combustível, produzindo assim o ferro-primário ou ferro-gusa. Essa rota é responsável pela grande maioria da produção de aço mundial. O segundo caminho produtivo apresentado na Figura 1 é o de Fusão-redução, que consiste na produção do ferro-gusa em duas etapas: pré-redução, onde o minério continua sólido, e fusão, formando o produto final que é, por fim, refinado em conversores a oxigênio (BOF). A redução direta, por sua vez, produz o ferro-esponja, que nada mais é que um ferro metálico sólido usado em fornos elétricos a arco (EAF). Essa rota utiliza carvões não coqueificáveis ou gás natural como combustível e não necessita de um redutor, visto que, o aço é produzido por meio de reciclagem de sucata ferrosa em fornos elétricos (OSÓRIO *et al.*, 2008).

De acordo com a Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, a razão medular para a necessidade de processos alternativos ao alto-forno é evitar as etapas de coqueificação e sinterização. Toda via, este é ainda o processo para produção de ferro-primário mais empregado, e tem se revelado bastante flexível quanto às novas exigências da siderurgia.

No que concerne às usinas siderúrgicas, pode-se ainda adotar duas estruturas tecnológicas: semi-integrada e integrada. O fluxograma da Figura 2 indica o processo produtivo em uma usina semi-integrada.

**Figura 2.** Fluxograma de uma usina siderúrgica semi-integrada

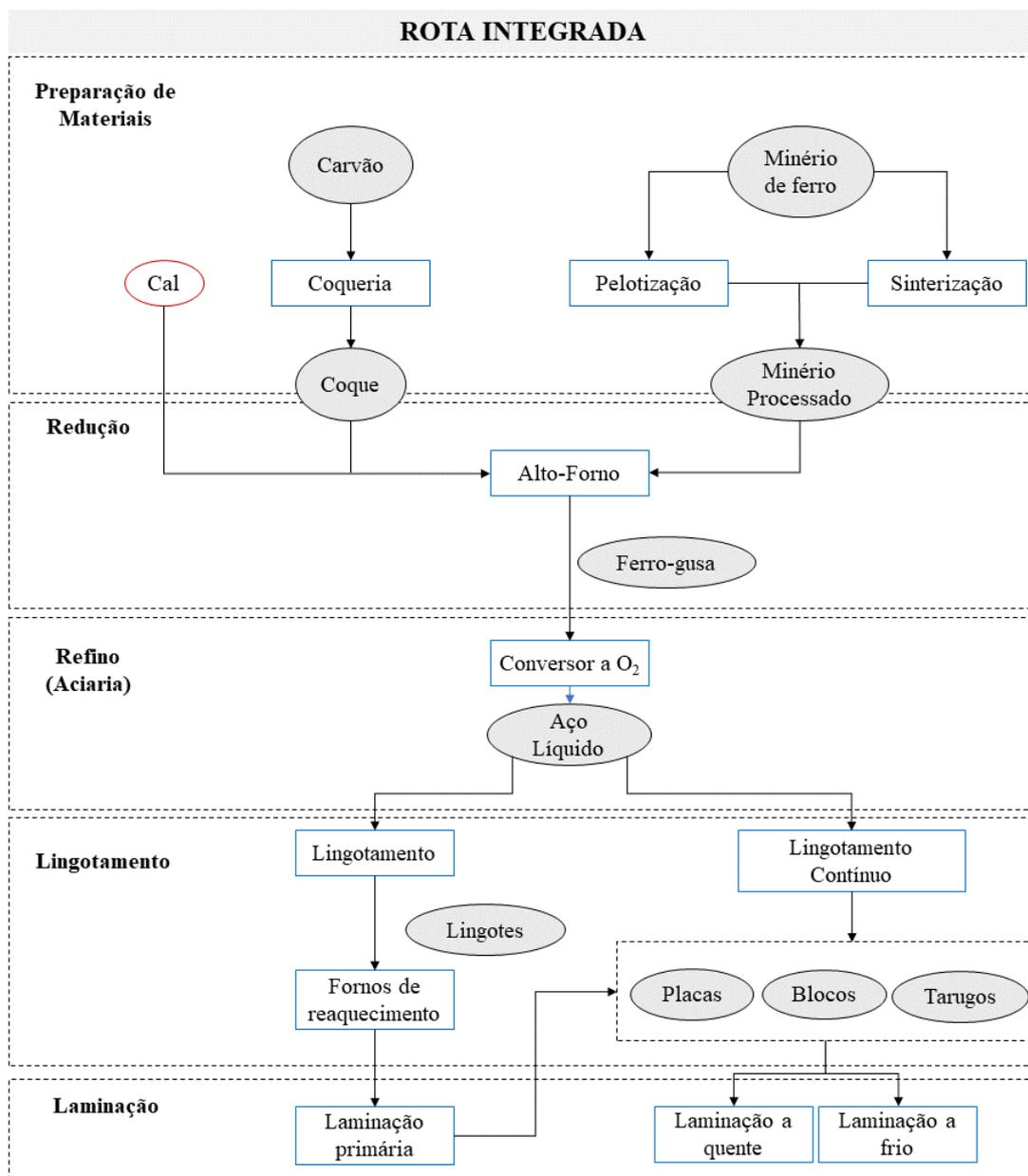


Fonte: Adaptado de CAVALCANTI, 2012

Segundo Costa et al. (2007), este processo é composto somente pelas fases de refino e laminação. Na aciaria, os insumos metálicos são alimentados nos fornos elétricos a arco resultando no aço líquido que, posteriormente é laminado. Neste modelo há a vantagem da utilização de sucata ferrosa como matéria-prima, o que permite a redução do consumo energético bem como das emissões de GEE geradas na etapa anterior à redução. De acordo ao Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), a etapa de refino responde por 70-75% do total de energia consumido na rota semi-integrada (CGEE, 2010).

Na Figura 3 podemos observar os principais elementos que compõem uma típica usina siderúrgica integrada.

**Figura 3.** Fluxograma de uma usina siderúrgica integrada



Fonte: Adaptado de CAVALCANTI, 2012

A rota integrada de produção é constituída pela redução do minério de ferro, previamente processado na unidade de sinterização, utilizando o alto-forno, este alimentado com o coque fabricado na unidade de coqueria. O ferro-gusa produzido é encaminhado para a etapa de refino (aciaria), onde é transformado em aço líquido nos

fornos a oxigênio. Por fim, na fase de laminação, o aço é deformado mecanicamente e transformado em produtos siderúrgicos utilizados pela indústria de transformação (CAVALCANTI, 2012).

Cerca de 85% do consumo de energia de uma usina integrada advém das etapas de pré-redução (coqueria e sinterização) e redução, logo, essas são as principais fontes de oportunidades para inovações no quesito eficiência energética (PAULA, 2014).

### 2.2.2 A coqueria

No presente trabalho nos deteremos aos subprodutos de uma unidade específica das usinas siderúrgicas integradas: a coqueria. Ela é responsável pela coqueificação, processo que consiste no aquecimento de carvões até uma temperatura tal que eles se decomponham, dando origem aos produtos voláteis (gases de coqueria) e a um resíduo sólido carbonoso (coque).

De acordo com Alves (2017), há duas principais formas de produção de coque:

- Com recuperação de subprodutos (*by-products*), onde existe a coleta dos gases liberados na coqueificação e posterior tratamento e aproveitamento dos mesmos.
- Sem recuperação de subprodutos, conhecidas *como non-recovery/heat recovery (NRHR)*, algumas destas plantas redirecionam os gases residuais para caldeiras de recuperação, onde o calor contido nesse gás será transformado em vapor, produzindo energia (Osório, Vilela, & Sampaio, 2008).

A fabricação do coque envolve diversas operações, uma visão geral das principais etapas executadas na coqueria é dada por Mall (2014). Ele as resume da seguinte forma:

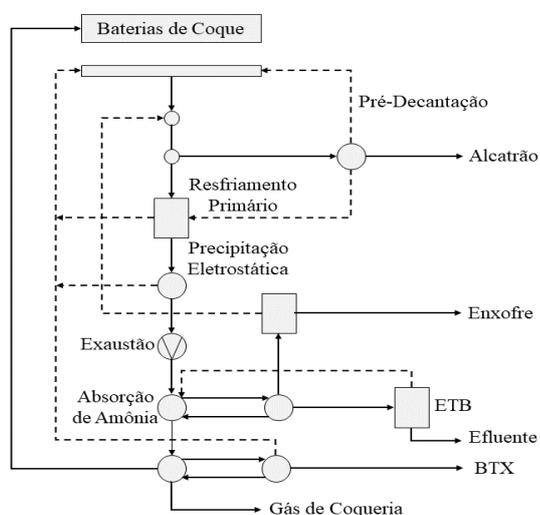
1. Planta de manuseio de carvão e seção de preparação do coque: A mistura de carvões é preparada para a queima. Envolve descarregamento, estocagem, britagem, moagem e transporte do carvão.
2. Bateria de fornos: O carvão preparado é transformado em coque via carbonização à vácuo. Envolve somente carregamento, descarregamento e carbonização do carvão. O processo de coqueificação libera material volátil que é encaminhado continuamente para a seção de recuperação dos gases.

3. Planta de triagem do coque: fracionamento e seleção do coque para a medida ideal de uso no alto-forno. Envolve resfriamento, moagem e peneiramento do coque.
4. Forno de recuperação do gás: Recolhimento do gás do forno de coqueria e recuperação dos subprodutos. Envolve resfriamento do gás, recuperação do alcatrão e do óleo, e dessulfuração do gás.
5. Recuperação da amônia e produção de sulfato de amônio: Neutralização com ácido sulfúrico em caso de nitrato de amônia ou nitrato de cálcio de amônia ou absorção com ácido fosfórico para obtenção de amônia anidra.
6. Tratamento de águas residuais: Tratamento dos resíduos na água de forma que eles estejam dentro do permitido pelas leis de controle ambiental para descarte.

### 2.2.3 O gás de coqueria

O processo de coqueificação gera como subproduto um combustível bastante significativo para as usinas siderúrgicas integradas: o gás de coqueria. Este composto de materiais voláteis gerado nos fornos de coque é submetido à uma série de processos para viabilização da sua utilização com combustível. Esses procedimentos são expostos no fluxograma da Figura 4.

**Figura 4.** Processos de tratamento do gás de coqueria



Fonte: Adaptado de DIEMER et al., 2004

Vieira (2004) aponta que esse gás é uma mistura rica em hidrogênio e metano, mas com quantidades significativas de óxidos de carbono, hidrocarbonetos, oxigênio e nitrogênio. Além disso, ressalva-se a presença de contaminantes como amônia, benzeno, tolueno, xileno, naftaleno, fenóis, entre outros.

#### **2.2.4 Recuperação de Amônia**

Dentre os procedimentos para tratamento do gás de coqueria, a unidade de recuperação de amônia é uma das que apresentam os maiores problemas, visto que a amônia na presença de outros gases, como cianeto de hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, oxigênio e água se torna extremamente corrosivo ao aço carbono.

Existem vários métodos que podem ser utilizados para remoção de amônia do gás de coqueria, sendo três deles os mais comuns: o processo de sulfato de amônio, o processo de lavagem com água e o processo *Phosam*.

De acordo com Wright (2005), o processo de sulfato de amônio é caracterizado pela remoção da amônia do gás de coqueria através de absorção por uma solução de ácido sulfúrico e sulfato de amônio, este último sendo produzido pela reação da amônia com o ácido e, posteriormente, recuperado via cristalização.

Já o processo de lavagem com água, considerado um dos mais simples, é definido pela lavagem do gás de coqueria em fluxo contracorrente com o licor de absorção aquoso em uma coluna, esta, por sua vez, pode ser projetada como um absorvedor tipo spray ou como uma torre de recheio.

O terceiro, e foco deste estudo, é o processo *Phosam* que surgiu como um meio de produzir amônia anidra a partir da amônia presente no gás de forno de coque, agregando um alto valor a este procedimento, e tornando a recuperação da amônia muito mais viável economicamente do que através dos processos descritos anteriormente. Ele será abordado mais profundamente a seguir.

### **2.3 O Processo *PHOSAM***

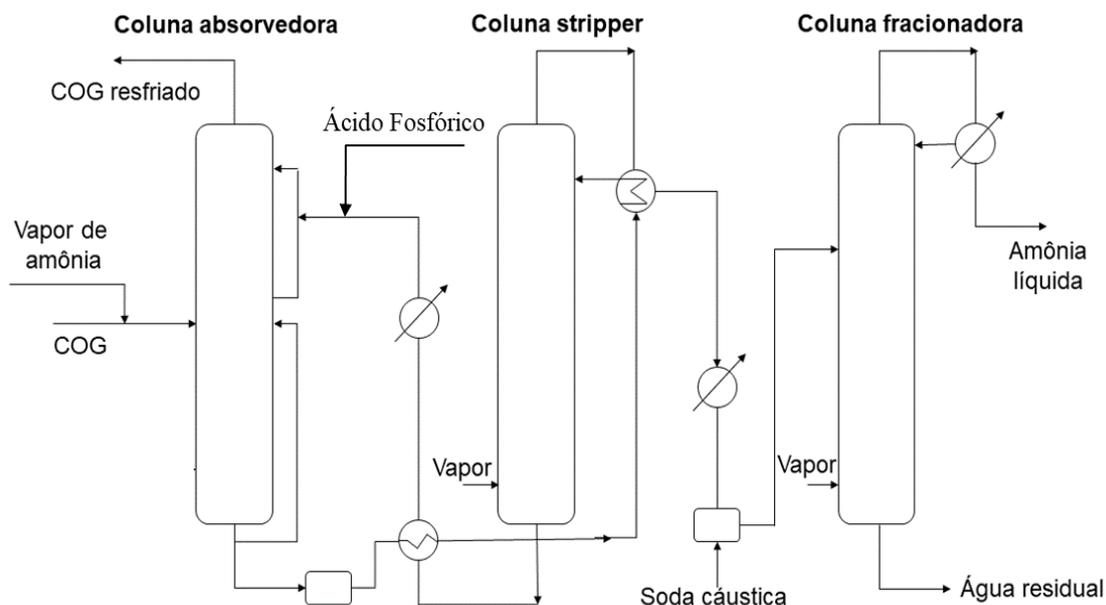
Segundo Wright (2005), o Processo *Phosam*, representado pela Figura 5, é iniciado com a absorção seletiva da amônia por contato direto com uma solução aquosa

de ácido fosfórico em uma coluna de 2 a 4 estágios. Esta coluna absorvedora pode ser projetada para operar com recheio ou com spray, promovendo assim uma maior eficiência na mistura entre os gases e a solução aquosa, o que, conseqüentemente, beneficiará a ocorrência da reação entre o ácido fosfórico e a amônia. As reações que ocorrem nesta etapa são:



O produto destas reações é retirado pela base da coluna, enquanto os demais componentes constituintes do gás de coqueria são os produtos de topo que serão encaminhados para outras plantas, nas quais serão removidos e/ou recuperados. Uma coluna de absorção bem projetada e bem operada irá proporcionar a máxima recuperação de amônia do gás.

**Figura 5.** PFD do processo *PHOSAM*



Fonte: Adaptado de WRIGHT, 2005

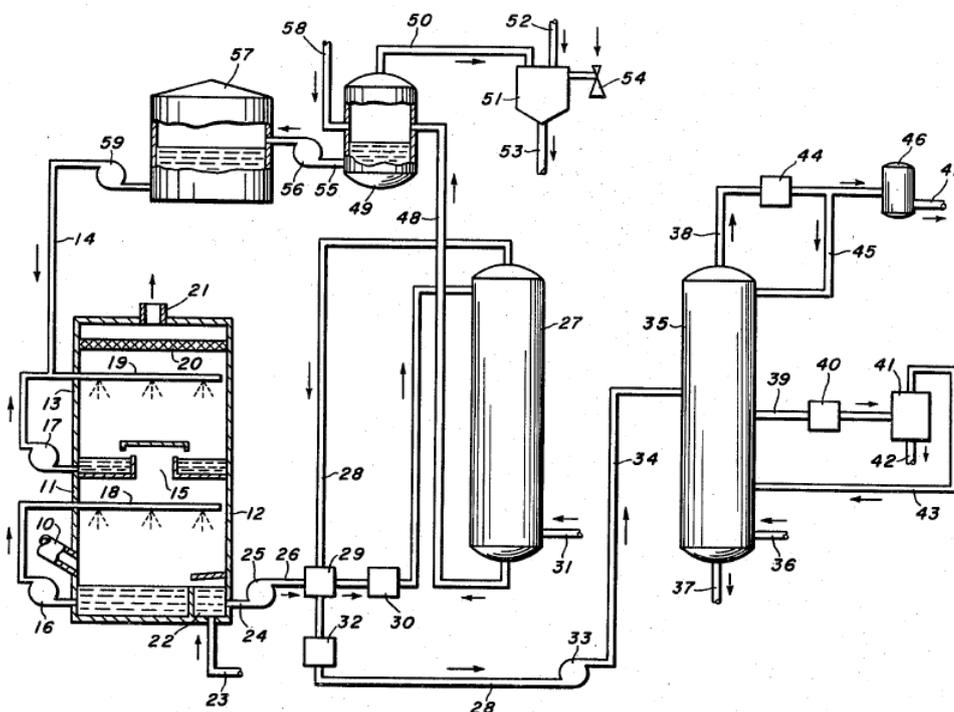
A amônia absorvida é recuperada na coluna *stripper*, onde ocorre a regeneração da solução de ácido fosfórico, que por sua vez é devolvida ao absorvedor. Esta coluna

opera a alta pressão e representa um dos pontos mais críticos do processo. A patente publicada por Fields e Rice (1965), cujo pfd é mostrado na Figura 6, apresenta uma inovação justamente nesse sentido, caracterizada pela descoberta de várias vantagens ao se realizar essa etapa do processo a pressões entre 100 *psia* e 300 *psia*.

De acordo à patente, a regeneração da solução nessa faixa de pressão resulta em um consumo de vapor bastante reduzido, além de produzir uma amônia anidra mais pura e concentrada, já que é a solução ácida que rejeita ou não co-absorve gases ácidos dos gases de coqueria e permite o fracionamento de um produto com maior pureza sem a necessidade de usar álcalis neutralizantes na fracionadora.

Ainda segundo o registro, operar abaixo de 100 *psia* representaria um aumento do custo, em termos de consumo de vapor, água e energia, para o fracionamento da amônia mais diluída e uma quantidade maior de impurezas contaminando o produto.

**Figura 6.** PFD do processo *PHOSAM* patenteado em 1965



Fonte: Fields e Rice, 1965.

O produto de fundo desta coluna, constituído basicamente de ácido fosfórico não reagido e água, é encaminhada para um tanque de armazenamento e retorna ao processo à uma taxa controlada. Já os vapores superiores da *stripper*, compostos essencialmente por vapor de água e amônia, são condensados e, posteriormente, destinados a uma

coluna de fracionamento onde a amônia anidra é obtida como produto de topo e a água, produto de base, deixa o sistema como rejeito. Para Fields e Rice (1965), o vapor requerido pelas colunas *stripper* e fracionadora pode ser gerado por injeção direta pela base da coluna, por aquecimento indireto utilizando um refeedor, ou pela combinação destes dois métodos, porém nada é relatado quanto à diferença entre cada um dos métodos e suas influências no processo em geral.

Um aspecto operacional que requer bastante atenção é o controle do balanço hídrico no sistema. Quantidades consideráveis de vapor são condensadas na coluna *stripper*, este condensado deve ser re-evaporado antes que retorne para a coluna absorvedora através da corrente de reciclo, mantendo assim o perfil de temperatura dentro dela.

Pouco se encontra na literatura sobre o processo *Phosam*. A maioria dos artigos científicos apenas cita, de forma resumida, como ocorrem as suas etapas, e os mais detalhados datam de décadas atrás. No que concerne à modelagem e simulação, Stern e Kirman (1985) desenvolveram um modelo em Aspen Plus que teve como objetivo fornecer os balanços de massa e energia para uma dada condição do processo. Contudo, devido à escassez de dados disponíveis naquela época, várias hipóteses foram assumidas durante o desenvolvimento do modelo de fluxograma, resultando em uma representação que não consegue prever totalmente as mudanças nas condições do processo advindas das alterações na alimentação, por exemplo.

Wei et al. (1994) verificaram o desempenho do processo de destilação para separação da amônia e água usada no processo *Phosam*. Os autores realizaram o estudo simulando essa etapa do processo e utilizando o modelo termodinâmico de Schulz para o sistema  $NH_3 - H_2O$ . Os resultados mostraram que a eficiência da destilação é sensível ao rendimento de amônia anidra, razão de refluxo e posição de alimentação.

Em relatório publicado o *European Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Bureau* (2012) afirma que a eficiência de remoção de amônia pelo processo *Phosam* é de 98 - 99% sendo assim, a amônia pode ser recuperada como subproduto valioso. No entanto, este documento não apresenta mais detalhes sobre o processo.

Moser et al. (2013) afirmam em seu trabalho que o ácido nítrico diluído e o ácido sulfúrico são comumente utilizados para a separação de gases oriundos da queima do carvão. A reação entre amônia e ácido sulfúrico produz sulfato de amônio que é usado como valioso fertilizante na indústria agroquímica. Os autores também reiteram que a

tecnologia *Phosam*, para remoção de amônia do gás de forno de coqueria usando ácido fosfórico, é um exemplo do uso de solventes ácidos para a remoção de componentes básicos.

### 2.3.1 Calor fornecido às colunas de destilação

É conhecido que colunas de destilação representam uma fração significativa do consumo energético em plantas químicas. Essa energia é retratada em termos de vapor, quanto maior sua pressão e quantidade requerida, mais oneroso se torna o processo.

Xiong *et al* (2014) definem a destilação como um processo no qual uma mistura, líquida ou de vapor, de duas ou mais substâncias, é separada em suas frações componentes de pureza desejada pela aplicação e remoção de calor. Isso tem base no fato de que o vapor de uma mistura em ebulição será sempre mais rico nos componentes com pontos de ebulição mais baixos em relação aos demais.

Segundo Luyben (2013), o alicerce desta operação unitária é o equilíbrio de fases, especificamente, o equilíbrio líquido-vapor (VLE) e o equilíbrio vapor-líquido-líquido (VLLE). A destilação só pode efetuar uma separação adequada entre os componentes químicos se as condições para este equilíbrio forem respeitadas.

Silva (2013) esclarece que é fundamental que a alimentação da coluna contenha o calor necessário para promover a destilação acima do prato de alimentação. Este calor é o responsável pela remoção dos componentes mais pesados, existentes nos vapores, para produção de uma corrente de topo especificada. Entretanto, pelo conceito de equilíbrio, para a separação dos componentes leves presentes na alimentação, é necessário que se vaporize o líquido descendente na torre. O calor para essa vaporização é obtido pela injeção direta de vapor ou pelo uso de refeedores.

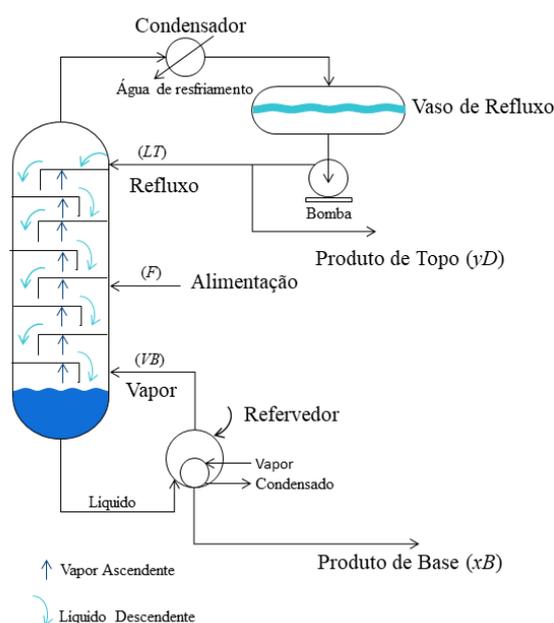
### 2.3.2 Referedores

Refeedores são definidos, essencialmente, como trocadores de calor utilizados no fornecimento de calor latente para colunas de destilação. Eles são responsáveis pela

ebulição do líquido que desce pela torre e será retornado para ela como vapor. Este equipamento compõe uma peça vital na operação adequada de uma coluna, pois é o vapor advindo dele que conduz a separação. A energia responsável pela troca térmica que ocorre nos refeedores é fornecida por vapor superaquecido (PERRY, 1984).

Os refeedores podem ser classificados conforme sua localização, tipo de circulação do fluido em ebulição e geometria. Além disso, o desempenho térmico, a tendência à incrustação, bem como características de construção e custo, variam amplamente para os diferentes tipos (SILVA, 2013). Um exemplo de uma coluna de destilação operando com refeedor é mostrado na Figura 7.

**Figura 7.** Coluna de destilação com refeedor



Fonte: Adaptado de XIONG *et al.*, 2014

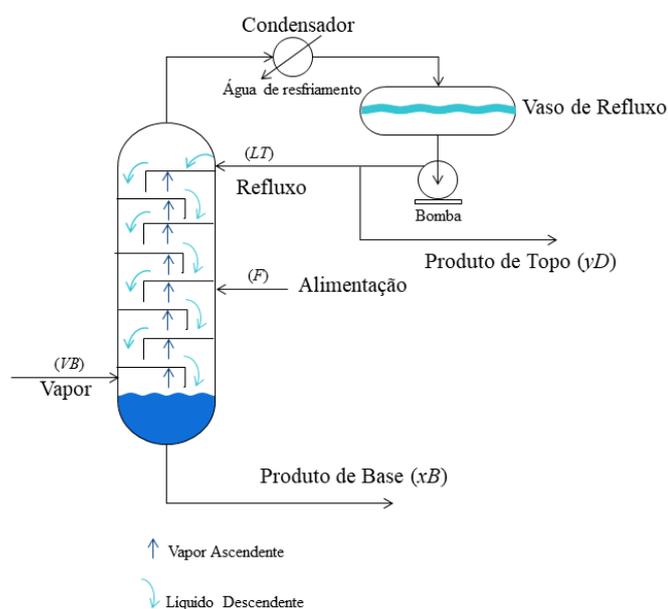
### 2.3.3 Injeção direta de vapor

De acordo com Silva (2013) a operação de colunas com injeção direta de vapor é indicada quando se deseja separar soluções aquosas de um componente relativamente volátil, ou na destilação de substâncias com um ponto de ebulição muito alto, especialmente se há risco de decomposição deste composto. Nestes sistemas, a carga

térmica requerida pela torre passa a ser fornecida pela injeção direta de vapor, substituindo-se o refeedor. As demais especificações de operação seguem a forma tradicional, como percebe-se na Figura 8.

A destilação com injeção de vapor pode acarretar dois cenários. O vapor injetado pode estar superaquecido e fornecer calor suficiente para a vaporização desejada. Ou ele pode condensar parcialmente, produzindo uma fase aquosa. Na segunda situação, a temperatura de destilação será sempre inferior à de vaporização da água à pressão de operação. Isto possibilita a destilação, por arraste com vapor d'água, de substâncias com um ponto de ebulição elevado, a temperaturas abaixo de 100°C, à pressão atmosférica.

**Figura 8.** Coluna de destilação com injeção direta de vapor



Fonte: Adaptado de XIONG *et al.*, 2014

### 2.3.4 Custo do vapor

Conforme a Swagelok Energy Advisors Inc.(SEA) (2011), realizar uma estimativa coerente do custo do vapor demandado por um processo pode fornecer valiosas informações de como otimizar os resultados de uma indústria, tais como:

- Proporcionar a análise clara das propostas de melhoria dos sistemas, evitando perda de projetos por imprecisão nos dados;
- Facilitar a otimização do sistema de geração de vapor e conseqüente redução de custos;
- Produzir dados de gastos reais para as áreas de produção para prestação de contas de consumo energético.

Ainda segundo a SEA, os principais fatores que afetam o custo do vapor são: valor do combustível, pressão de operação, porcentagem de retorno de condensado e a eficiência da caldeira. Existem dois métodos mais utilizados para calcular o custo de vapor: *unloaded* e *loaded*.

O método *loaded* abrange todos os aspectos e custos que envolvem a produção do vapor, fornecendo, portanto, uma estimativa mais real. Já o método *unloaded*, é mais simples pois ele leva em consideração apenas a operação da caldeira (pressão, água de alimentação, eficiência e custo do combustível). Este método fornece uma comparação simples entre o volume de vapor produzido e as despesas para produzi-lo.

O modelo básico para calcular o custo do vapor *unloaded* é dado pela Equação 1.

$$S_c = \frac{a_F(H_g - h_f)}{1000 \eta_B} \quad (1)$$

onde:

$S_c$  = custo do vapor;

$a_F$  = custo do combustível em \$/MMBtu;

$H_g$  = Entalpia do vapor em Btu/lb;

$h_f$  = entalpia da água de alimentação em Btu/lb;

$\eta_B$  = eficiência de vaporização

1000 = o custo do vapor é mensurado em unidade de 1000 lb/hr.

### 3. METODOLOGIA

---

#### 3.1 Descrição do processo

O processo *Phosam* foi simulado utilizando o software *Aspen Plus<sup>TM</sup>*, que faz parte do pacote comercial *Aspen<sup>TM</sup> Engineering Suit* da *Aspen Technology Inc.* Esse software detém pacotes termodinâmicos e rotinas que permitiram simular o processo de forma rigorosa, sendo possível investigar cenários diferentes, verificar a demanda energética envolvida e determinar as condições operacionais, bem como configurações, que minimizariam essa demanda.

Considerou-se, portanto, dois cenários: aquecimento direto com injeção de vapor e aquecimento indireto com o uso de refeedores. Ambos os sistemas consistem em três colunas: uma absorvedora, uma *stripper* e uma fracionadora.

De acordo com Stern e Kirman (1985), como este processo envolve um equilíbrio líquido-vapor altamente não ideal, visto que a amônia, o ácido fosfórico e os outros componentes reagem quimicamente entre si formando sais iônicos, faz-se necessário a utilização de um modelo termodinâmico que possa representar esta não-idealidade em suas especificidades. Dentre os modelos existentes no pacote termodinâmico do *Aspen*, o que se mostrou indicado para previsão das particularidades físicas dos dois sistemas químicos foi o ENRTL-RK. Esse modelo aplica a equação de estado de *Redlich-Kwong* para determinação das propriedades da fase vapor, a lei de Henry para solubilidade de gases supercríticos e o estado de referência assimétrico (diluição infinita em solução aquosa) para espécies iônicas. Além disso, o ENRTL-RK usa uma única estrutura termodinâmica para calcular os coeficientes de atividade, energia livre de Gibbs e entalpia, em vez de usar modelos separados.

Todas as colunas foram simuladas utilizando a rotina *RadFrac*, que resolve as equações *MESH* (balanços de massa e energia, relações de equilíbrio e somatório de composições) a partir da aplicação do algoritmo *Inside-Out*. Uma configuração adicional foi feita na primeira coluna onde definiu-se, na seção de convergência, que a mesma se tratava de um absorvedor.

É conhecido que gases de coqueria podem apresentar diversas composições de acordo à sua procedência, bem como aos tratamentos a que foram submetidos. Sendo

assim, as frações e os componentes que foram considerados constituintes do gás de coque na presente simulação foram baseados em uma comparação entre os dados da folha de segurança do CCOG (*Clean Coke Oven Gas*) da *United States Steel Corporation* e do trabalho de Mohit *et al.* (2013). Filtrando os elementos considerados mais relevantes e que prevalecem nas duas fontes de dados, obteve-se a composição de alimentação exibida na Tabela 1. A outra corrente de vapor que compõe a alimentação de amônia no sistema é composta de 90% dióxido de carbono e 10%  $NH_3$ .

**Tabela 1.** Composição molar do gás de coque.

<b>Componente</b>	<b>Composição</b>	<b>Componente</b>	<b>Composição</b>
Amônia	$8,1e^{-03}$	Monóxido de carbono	$7,5e^{-02}$
Hidrogênio	$3,6e^{-01}$	Dióxido de carbono	$4,6e^{-02}$
Metano	$2,9e^{-01}$	Água	$6,0e^{-02}$
Nitrogênio	$6,2e^{-02}$	Oxigênio	$7,0e^{-02}$
Naftaleno	$3,0e^{-05}$	Etano	$2,9e^{-02}$
Antraceno	$5,0e^{-05}$	Metil naftaleno	$6,0e^{-05}$
Pireno	$1,0e^{-05}$		

Fonte: Elaborada pela autora.

A razão de ácido/água na solução que alimenta a absorvedora foi baseada nos estudos realizados por Albuquerque (2019) e ajustados para o caso com reciclo de produtos, sendo assim, a composição utilizada, em base molar, foi de 0,97% de água para 0,3% de ácido fosfórico a uma vazão de  $20000 \text{ kg}\cdot\text{hr}^{-1}$ . Para garantir a convergência do balanço de massa recorreu-se à ferramenta *Calculator*, onde foi incluída uma restrição no modelo: a corrente make-up, em  $\text{kg}\cdot\text{hr}^{-1}$ , é a diferença entre o fluxo de alimentação da solução ácida e o total perdido nas saídas globais do processo. Isso permitiu que a quantidade de solução ácida dentro das colunas stripper e absorvedora fosse mantida e o perfil reacional não sofresse alterações ao longo das iterações.

O sistema foi projetado para processar  $15415 \text{ m}^3\cdot\text{hr}^{-1}$  de gás de coqueria a temperatura de  $45^\circ\text{C}$  e pressão de 1 bar.

### 3.2 Simulação do caso base

A primeira parte desta pesquisa consistiu na simulação de um caso base, onde as características primordiais do processo *Phosam*, bem como a qualidade do produto, são mantidas. Para tanto, utilizou-se as análises realizadas por Albuquerque (2019) em seu trabalho a respeito da simulação do processo de absorção da amônia do gás de coque para definição dos dados de projeto e pontos operacionais da coluna absorvedora. Ressalva-se que as reações foram implementadas de tal forma que ocorressem do primeiro ao último estágio da coluna. As demais especificações são mostradas na Tabela 2 e foram utilizadas para os dois casos: com injeção direta de vapor e com aquecimento indireto através de refervedores.

**Tabela 2.** Especificações da coluna absorvedora.

<b>Variáveis</b>	<b>Absorvedora</b>
Número de estágios	4
Estágio de alimentação do gás de coque	4
Estágio de alimentação da solução ácida	1
Condensador	Nenhum
Refervedor	Nenhum
Pressão	1 bar

Fonte: Albuquerque, 2019.

#### 3.2.1 Processo com injeção direta de vapor

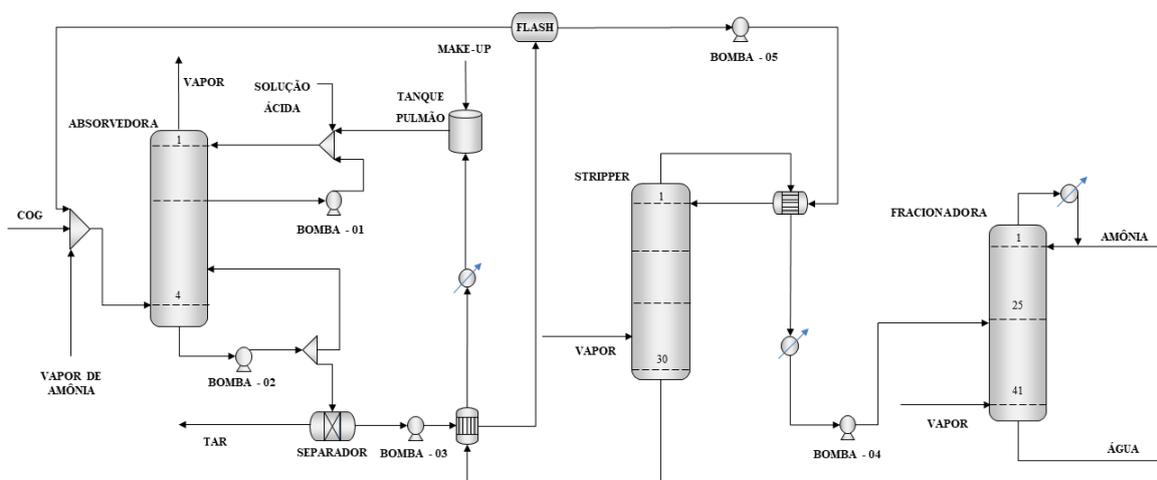
As condições operacionais e de *design* das colunas *stripper* e fracionadora foram baseadas em dados de uma planta real em operação, excetuando-se as vazões de vapor, e são apresentadas nas Tabelas 3.

**Tabela 3.** Condições operacionais das colunas *stripper* e fracionadora –injeção direta de vapor

Variáveis	<i>Stripper</i>	Fracionadora
Número de estágios	30	41
Estágio de alimentação	1	26
Pressão	12,3 bar	14,4 bar
Razão de refluxo	-	13,2 molar
Vazão de destilado	-	170 kg.hr <sup>-1</sup>
Vazão de vapor requerida	5000 kg.hr <sup>-1</sup>	1700 kg.hr <sup>-1</sup>
Condensador	nenhum	Total
Qualidade do vapor	HPS 250°C / 15,7 bar	HPS 250°C/ 15,7 bar

Fonte: Elaborada pela autora.

O fluxograma do processo implementado é apresentado na Figura 9.

**Figura 9.** Fluxograma do Processo *Phosam* com injeção direta de vapor

Fonte: Elaborada pela autora.

### 3.2.2 Processo com aquecimento indireto com uso de refervedores

As condições operacionais e de *design* das colunas *stripper* e fracionadora foram baseadas nos dados da planta com injeção de vapor e são apresentadas nas Tabelas 4. No caso do sistema com aquecimento indireto o fluxograma implementado foi análoga

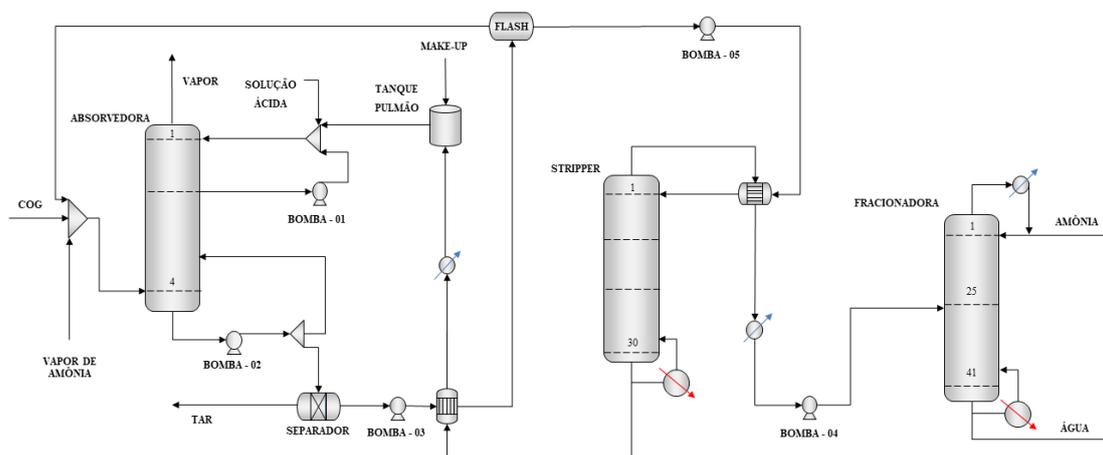
ao anterior, exceto pela corrente de vapor alimentada na base das colunas *stripper* e fracionadora que foram substituídas pelos refervedores, como observa-se na Figura 10.

**Tabela 4.** Especificações das colunas – com refervedor

Variáveis	Stripper	Fracionadora
Número de estágios	30	41
Estágio de alimentação	1	26
Pressão	12,3 bar	14,4 bar
Razão de refluxo	-	12 molar
Razão de ebulição	0,473 molar	-
Taxa de destilado	-	157,265 kg.hr <sup>-1</sup>
Vazão de vapor requerida	7926,41 kg.hr <sup>-1</sup>	2663,81 kg.hr <sup>-1</sup>
Condensador	nenhum	Total
Qualidade do Vapor	HPS 250°C / 15,7 bar	HPS 250°C/ 15,7 bar

Fonte: Elaborada pela autora.

**Figura 10.** Fluxograma do Processo *Phosam* com aquecimento por refervedores



Fonte: Elaborada pela autora.

Para viabilizar o reciclo do ácido utilizado na reação houve a adição de um tanque pulmão, baseado no que relata a patente de Fields (1965), que permite que esse retorno

aconteça à uma taxa controlada. Esta taxa foi definida como 80% do fluxo total da corrente garantindo que o tanque mantivesse o nível de líquido em seu interior.

Por conta da grande quantidade de calor presente na corrente de topo da coluna stripper, foi realizada uma integração térmica, assegurando assim que esse potencial fosse reaproveitado para aquecer a corrente de alimentação da própria coluna. Em seguida, essa corrente é condensada e encaminhada para a coluna fracionadora, onde dá-se início à última etapa do processo. Por fim, a amônia anidra é recuperada como o produto condensado.

### 3.3 Análise operacional do sistema

Com o caso base estabelecido, passou-se às análises em relação ao impacto de algumas das variáveis de operação na qualidade da amônia obtida, onde várias condições foram consideradas, tanto para o caso com injeção direta de vapor quanto para o caso com uso de refeedores. Essas análises são listadas nas Tabela 5 e 6. Ressalva-se que os intervalos para realização das análises de sensibilidade foram definidos de forma que fosse garantida a convergência da simulação. Cada estudo foi realizado isoladamente, um por vez, e de modo sequencial, ou seja, uma vez estabelecida o melhor ponto de operação da primeira coluna iniciou-se as investigações a respeito da torre posterior e assim sucessivamente.

**Tabela 5.** Análise de sensibilidade – planta com injeção direta de vapor

Análise	Variáveis Manipuladas	Intervalo	Variáveis Avaliadas
1	Vazão de Vapor (Stripper)	4800 – 6600 kg.hr <sup>-1</sup>	Fração molar de NH <sub>3</sub> Vazão de NH <sub>3</sub>
2	Vazão de Vapor (Fracionadora)	1300 – 1700 kg.hr <sup>-1</sup>	Fração molar de NH <sub>3</sub> Vazão de NH <sub>3</sub>
3	Razão de Refluxo (Fracionadora)	10 – 11	Fração molar de NH <sub>3</sub>
	Prato de Alimentação (Fracionadora)	20 – 28	Vazão de NH <sub>3</sub>

Fonte: Elaborada pela autora.

**Tabela 6.** Análise de sensibilidade – planta com refeedor

<b>Análise</b>	<b>Variáveis Manipuladas</b>	<b>Intervalo</b>	<b>Variáveis Amostradas</b>
1	Razão de Ebulição ( <i>Stripper</i> )	0,4 – 1	Fração molar de $NH_3$ Vazão de Vapor Requerida Vazão de $NH_3$
2	Razão de Refluxo (Fracionadora)	10 – 15	Fração molar de $NH_3$ Vazão de $NH_3$ Vazão de Vapor Requerida
3	Razão de Refluxo (Fracionadora) Prato de Alimentação (Fracionadora)	12,5 – 13 10 – 26	Fração molar de $NH_3$

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se na Tabela 5 que o intervalo definido para a análise de sensibilidade na razão de refluxo da coluna fracionadora, para a planta com injeção de vapor, não inclui o ponto operacional do caso base, isso aconteceu porque a especificação de pureza da amônia anidra pode ser atingida com uma razão de refluxo menor do que a considerada no caso base, e com uma recuperação mais elevada em termos de vazão, como será comprovado no capítulo 4 deste trabalho.

### 3.4 Estimativa do custo de aquisição dos vapores

A fim de obter-se o custo estimado de aquisição dos vapores utilizados, e comparar os dois cenários discutidos, foi aplicada a Equação 1. Os dados de entalpia foram obtidos a partir da própria simulação e encontram-se na Tabela 7, assim como as demais informações que foram necessárias para o cálculo.

**Tabela 7.** Dados para cálculo do custo dos vapores.

<b>Dados</b>	<b>Valores</b>
Custo do Combustível (Gás natural) (markets.businessinsider.com – acesso:16/03/2020)	1,84 \$/MMBtu
Entalpia do vapor	5666,61 Btu/lb
Entalpia da água de alimentação (105°C)	188, 24 Btu/lb
Eficiência de vaporização	85,7 %

Fonte: Elaborado pela autora.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

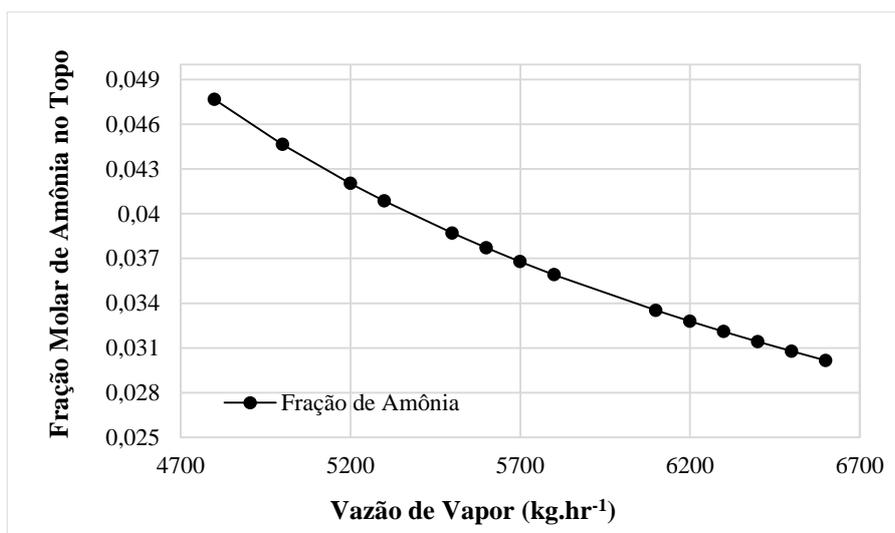
### 4.1 Avaliação Energética

O caso base, de ambos os sistemas, foi utilizado como ponto de partida para a investigação dos melhores pontos de operação.

#### 4.1.1 Aquecimento direto com injeção de vapor

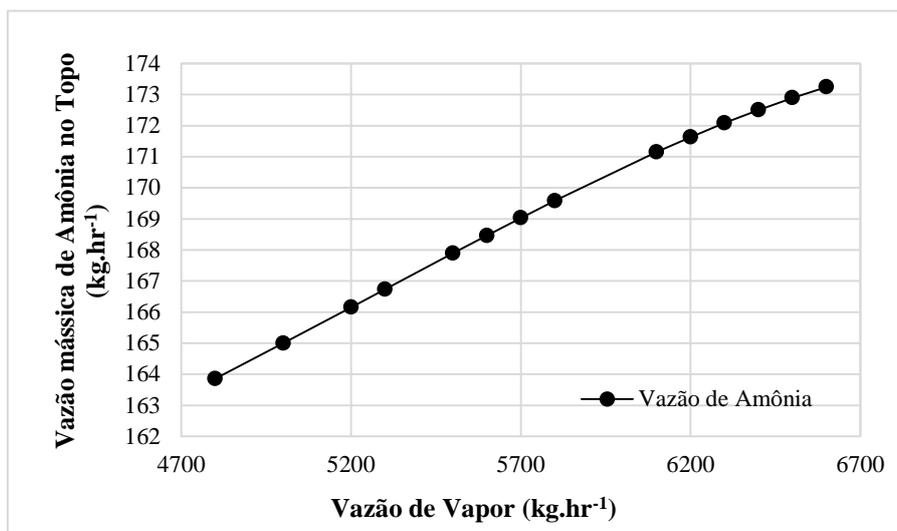
O primeiro modelo implementado foi o com injeção direta de vapor. Iniciou-se examinando a vazão de vapor requerida pelas colunas, a partir das condições informadas na Tabela 5, bem como sua influência na recuperação da amônia da solução. Os resultados obtidos para fração molar e vazão de amônia no topo da coluna stripper são mostrados nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

**Figura 11** – Análise de sensibilidade da fração molar de  $\text{NH}_3$  no topo da *stripper* em relação à vazão de vapor injetado



Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 12** – Análise de sensibilidade da vazão de  $\text{NH}_3$  no topo da *stripper* em relação à vazão de vapor injetado

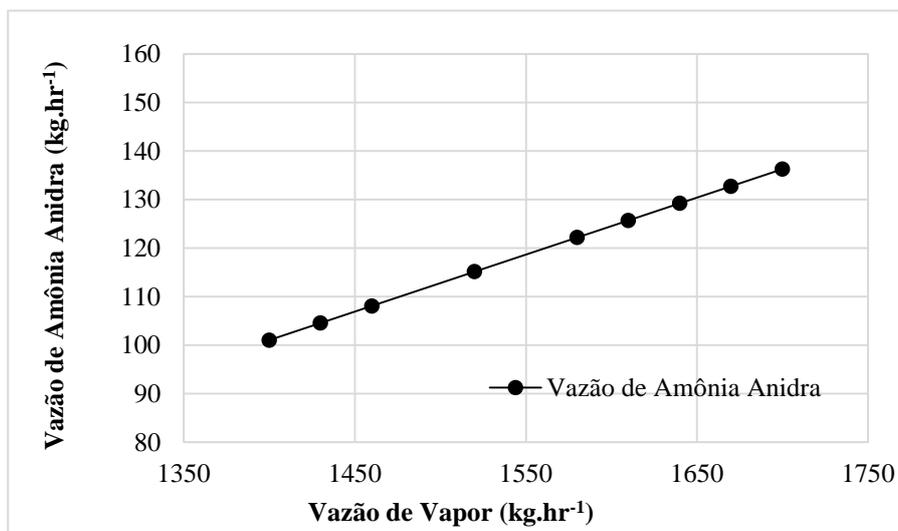


Fonte: Elaborado pela autora.

Fica evidente nos gráficos apresentados acima que o fluxo de vapor na coluna influencia significativamente no teor de amônia obtida. Isso ocorre porque o calor fornecido ao sistema interfere na direção das reações, deslocando o equilíbrio e favorecendo a recuperação. Contudo, com a injeção direta de vapor, quanto mais calor é requerido maior é a quantidade de água injetada, o que explica a diluição traduzida na forma da redução da fração molar de  $\text{NH}_3$  mostrada na Figura 11. Como o objetivo é que esse produto seja aproveitado ao máximo, optou-se pelo aumento da injeção de vapor como forma de obtenção de uma maior vazão de amônia na corrente de topo da *stripper*, mesmo com a redução de sua fração molar. A vazão de vapor injetada nesta torre passou a ser então de  $6300 \text{ kg.hr}^{-1}$ .

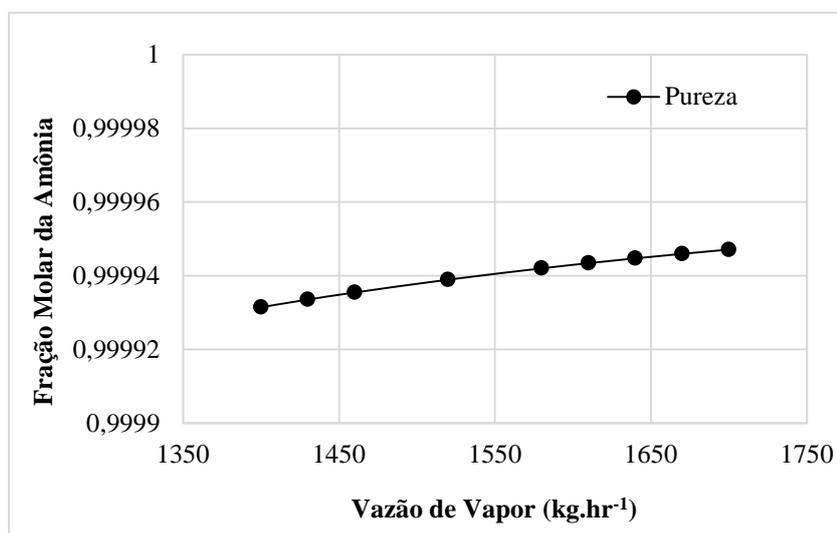
No caso da coluna fracionadora, o que se observa é que mesmo obtendo-se uma amônia anidra com 99,99% de pureza com a quantidade de vapor injetado no caso base,  $2,3 \text{ kg.hr}^{-1}$  é perdido pela base da torre, o que representa cerca de 1,33% do produto total. Isso é perceptível nos gráficos das Figuras 13 e 14, onde nota-se a vazão de amônia na corrente de topo aumentando proporcionalmente à injeção de vapor e mantendo o teor de pureza desejado. Isto ocorre até o ponto de injeção fixado no caso base, a partir daí os balanços param de convergir por conta da razão de refluxo definida. Logo, este valor representa o ponto de máxima recuperação para a razão de refluxo de 13,2 molar.

**Figura 13** – Análise de sensibilidade da vazão de  $\text{NH}_3$  no topo da fracionadora em relação à vazão de vapor injetado



Fonte: Elaborado pela autora.

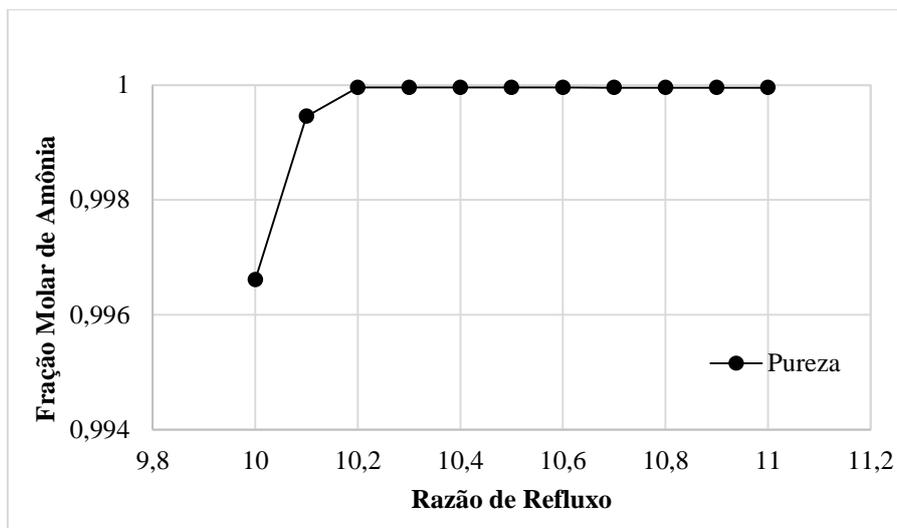
**Figura 14** – Análise de sensibilidade da pureza de  $\text{NH}_3$  no topo da fracionadora em relação à vazão de vapor injetado



Fonte: Elaborado pela autora.

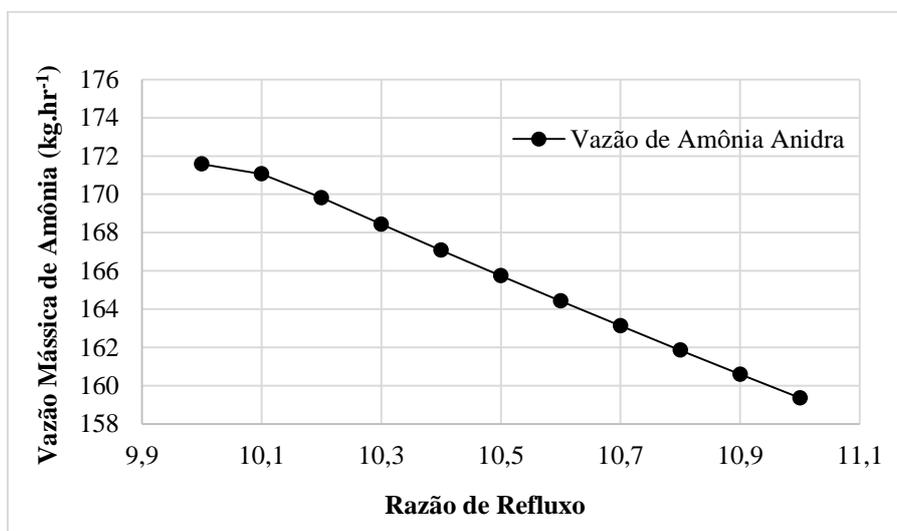
A próxima análise de sensibilidade realizada nesse sistema foi a verificação da influência da razão de refluxo e do prato de alimentação no produto de topo da coluna fracionadora. Estes resultados são exibidos nas Figuras 15 e 16.

**Figura 15** – Análise de sensibilidade da pureza de  $\text{NH}_3$  no topo da fracionadora em relação à razão de refluxo



Fonte: Elaborado pela autora.

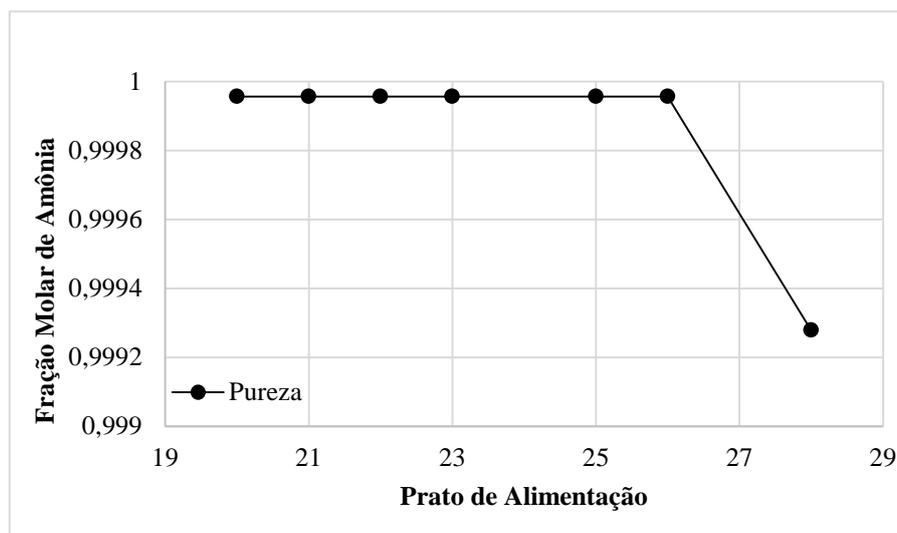
**Figura 16** – Análise de sensibilidade da vazão de  $\text{NH}_3$  no topo da fracionadora em relação à razão de refluxo.



Fonte: Autoria própria.

O que se nota ao examinar as duas imagens é que a especificação de 99,99% de pureza da amônia anidra pode ser atingida com uma razão de refluxo menor do que a considerada no caso base, e com uma recuperação mais elevada em termos de vazão. Dessa forma, o novo valor determinado para razão de refluxo foi de 10,2 molar. No que diz respeito ao prato de alimentação, as respostas são expostas no gráfico da Figura 17.

**Figura 17** – Análise de sensibilidade da pureza de  $\text{NH}_3$  no topo da fracionadora em relação ao prato de alimentação



Fonte: Elaborado pela autora.

A alimentação desta torre pode ocorrer do prato 19 ao 26, abaixo disso há uma falha de convergência causada pelo esvaziamento dos pratos inferiores ao prato de alimentação e a partir do 27 têm-se um decaimento da pureza da amônia, o que torna o produto fora de especificação. Portanto, o estágio de alimentação adotado foi o 25.

A Tabela 8 traz a comparação entre as condições operacionais usadas no caso base e as determinadas após as análises de sensibilidade.

**Tabela 8.** Condições operacionais antes e após as análises de sensibilidade – injeção direta de vapor

Condições operacionais	Stripper		Fracionadora	
	Caso Base	Final	Caso Base	Final
Razão de refluxo	-	-	13,2 molar	10,2 molar
Prato de Alimentação	1	1	26	25
Vazão de vapor requerida	5000 kg.hr <sup>-1</sup>	6300 kg.hr <sup>-1</sup>	1700 kg.hr <sup>-1</sup>	1700 kg.hr <sup>-1</sup>
Vazão de amônia	165 kg.hr <sup>-1</sup>	172 kg.hr <sup>-1</sup>	132,8 kg.hr <sup>-1</sup>	172 kg.hr <sup>-1</sup>

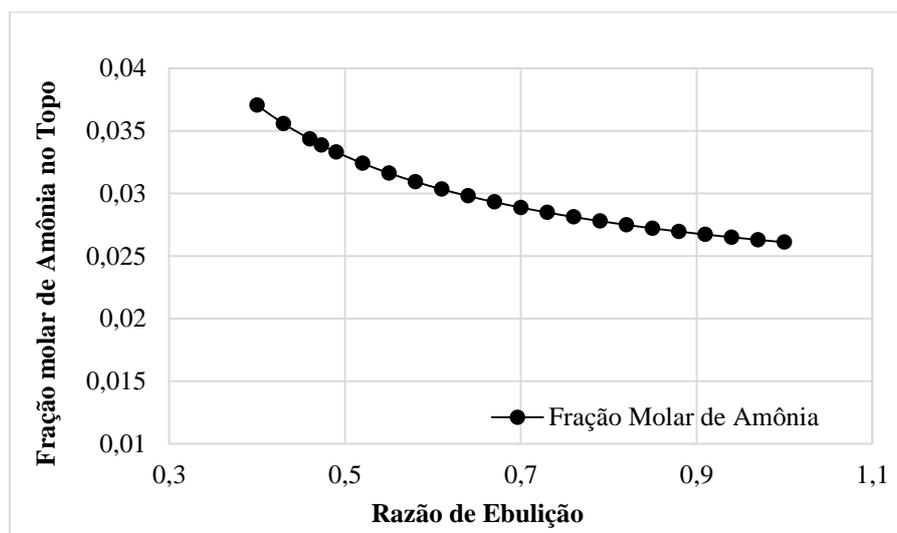
Fonte: Elaborada pela autora.

No geral, as análises de sensibilidade mostraram que o aumento da recuperação de amônia é diretamente proporcional ao aumento do consumo de vapor. Apesar disto, como um dos objetivos do trabalho foi a otimização visando a maior produtividade do sistema, as especificações que maximizaram a produtividade foram adotadas.

#### 4.1.2 Aquecimento indireto com uso de refeedores

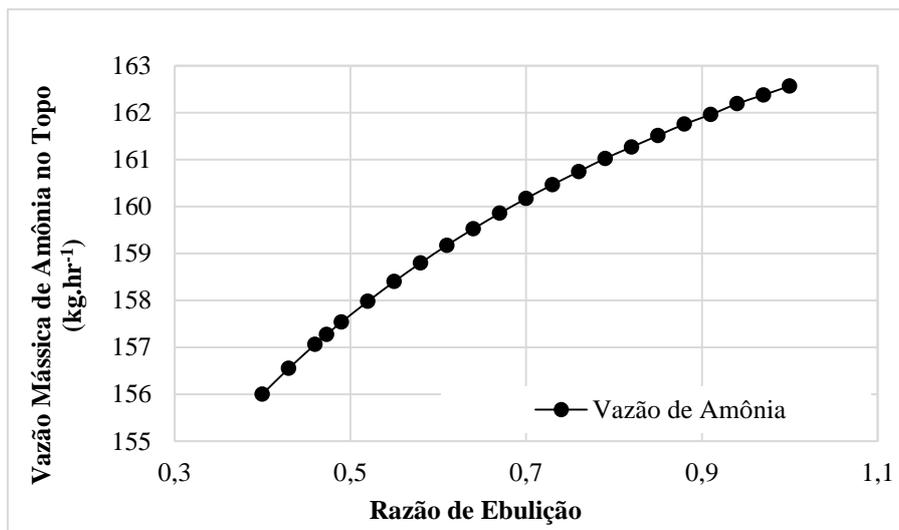
O segundo sistema foi simulado com aquecimento indireto utilizando refeedores, e o procedimento de estudo foi similar ao realizado para o sistema anterior. Objetivando a descoberta das condições operacionais que maximizariam a recuperação de amônia, começou-se verificando a razão de ebulição na coluna *stripper*. Esse parâmetro quantifica a razão entre o vapor que retorna à coluna e o produto líquido que a deixa pela corrente de base, sendo um dos responsáveis pela manutenção do equilíbrio líquido-vapor dentro da torre. Os resultados são mostrados nos gráficos das Figuras 18 e 19.

**Figura 18** – Análise de sensibilidade da fração molar de  $\text{NH}_3$  no topo da *stripper* em relação à razão de ebulição



Fonte: Elaborado pela autora.

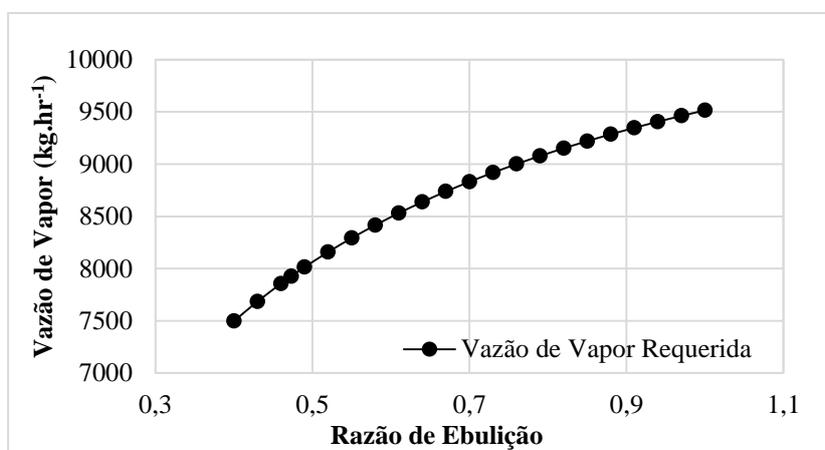
**Figura 19** – Análise de sensibilidade da vazão de  $\text{NH}_3$  no topo da *stripper* em relação à razão de ebulição



Fonte: Elaborado pela autora.

Verifica-se que o comportamento das variáveis observadas é similar ao obtido para a simulação com injeção direta, dessa forma, o esperado é que se modifique a razão de ebulição para obter-se a maior vazão de amônia na corrente, mesmo com uma fração molar menor. Para confirmar esta hipótese é necessária a verificação do comportamento do vapor requerido diante destas alterações, como se vê no gráfico da Figura 20.

**Figura 20** – Análise de sensibilidade da vazão de vapor requerida pela *stripper* em relação à razão de ebulição

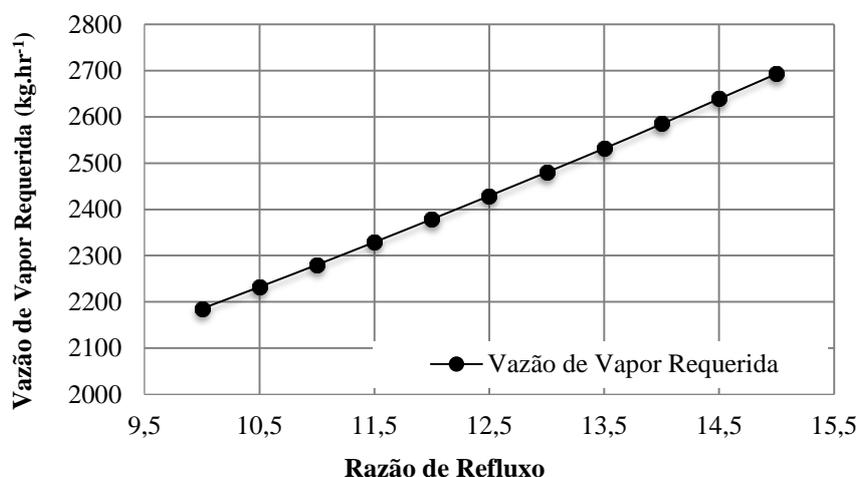


Fonte: Elaborado pela autora.

Indubitavelmente o consumo de vapor cresce de acordo ao aumento da razão de ebulição, mas cresce também a vazão de amônia. Dessa forma, o ponto considerado ideal foi  $RB = 1$ , visando a maior recuperação de amônia.

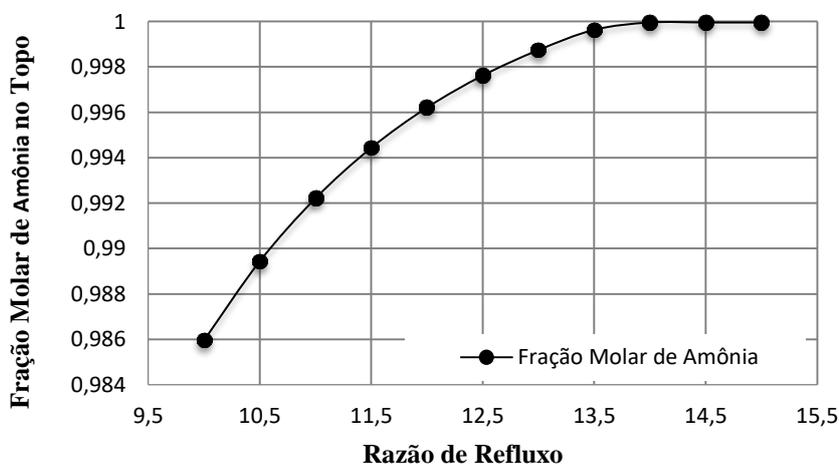
Em seguida, avaliou-se a influência da razão de refluxo sobre a vazão de vapor requerida pela coluna fracionadora, tal como na pureza obtida. Os gráficos das Figuras 21 e 22 exibem o comportamento destas variáveis.

**Figura 21** – Análise de sensibilidade da vazão de vapor requerida pela fracionadora em relação à razão de refluxo



Fonte: Elaborado pela autora.

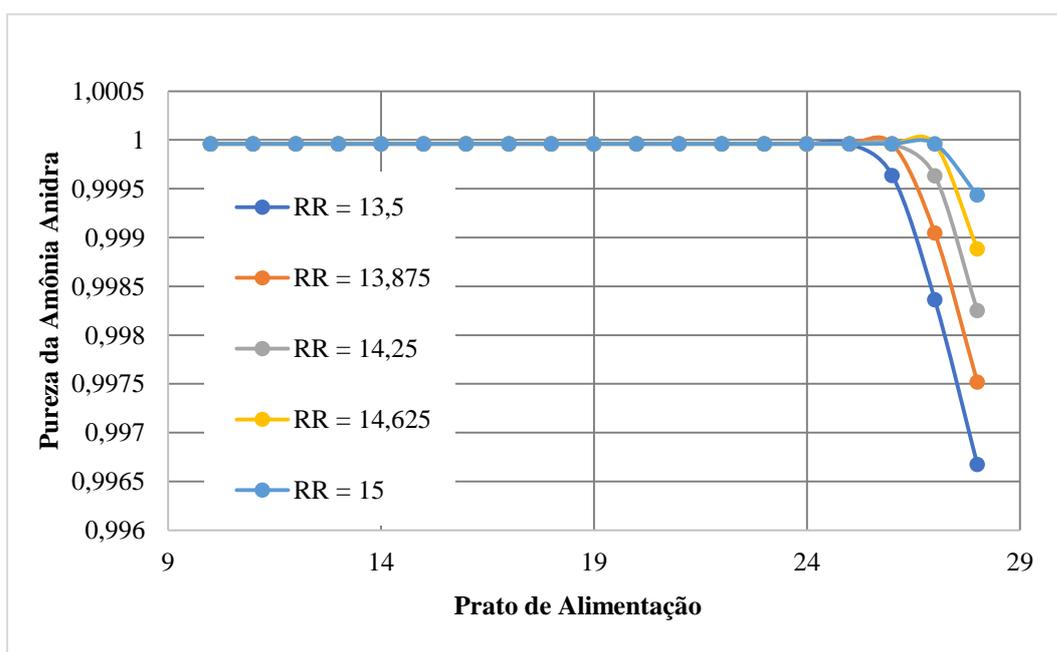
**Figura 22** – Análise de sensibilidade da pureza de NH<sub>3</sub> no topo da fracionadora em relação à razão de refluxo



Fonte: Elaborado pela autora.

Percebe-se que os melhores cenários são vistos quando opera-se a coluna com a razão de refluxo acima de 13,5. A partir disso, no entanto, a pureza permanece praticamente a mesma e o vapor requerido continua aumentando, o que não é interessante economicamente. Sendo assim, para realizar uma escolha precisa, averiguou-se os efeitos ocasionados pela escolha do prato de alimentação no intervalo de  $RR = [13,5;15]$ . A conclusão é expressa no gráfico da Figura 23.

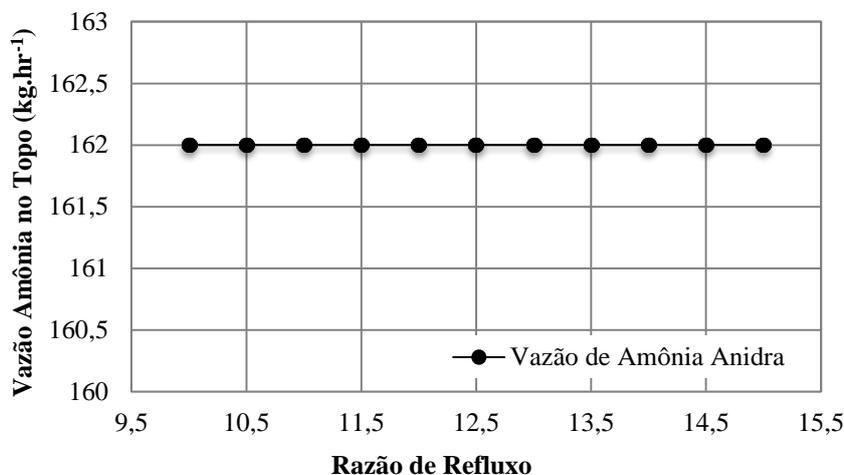
**Figura 23** – Análise de sensibilidade da pureza de  $NH_3$  no topo da fracionadora em relação ao prato de alimentação e à razão de refluxo



Fonte: Elaborado pela autora.

Por fim, a razão de refluxo de 13,5 molar com alimentação no prato 23 mostrou-se ser um ótimo local para operação desta coluna. Foi avaliada também a vazão da amônia produzida à medida que se variava a razão de refluxo, todavia, os resultados não são significativos, como é evidente no gráfico da Figura 24.

**Figura 24** – Análise de sensibilidade da vazão de  $\text{NH}_3$  no topo da fracionadora em relação à razão de refluxo



Fonte: Elaborado pela autora.

Outro ponto explorado foi a pressão do vapor utilizado e nos dois casos os vapores de baixa e média pressão não dispuseram de calor latente suficiente para vaporização necessária, logo, os vapores considerados foram de alta pressão.

Pontua-se que a planta simulada com injeção de vapor produziu mais amônia anidra que a planta simulada utilizando refervedores, apesar de possuírem o mesmo número de estágios reacionais, como pode ser visto pelos gráficos apresentados. Isto se dá pelo fato de que a quantidade de água presente no processo muda de uma planta para a outra, interferindo no balanço de massa da coluna absorvedora. Esta alteração no balanço de massa da absorvedora se torna ainda mais evidente após inclusão do reciclo da solução ácida, uma vez que a água que entra no processo na forma de vapor na planta com injeção direta deve ser levada em consideração. Sendo assim, esta diferença na quantidade de água presente em ambos os casos (injeção direta e uso de refervedor) resulta em quantidades diferentes de amônia recuperada. Se faz necessário uma avaliação mais detalhada da planta com refervedor, em termos de *design* e operação, de modo a se obter a mesma quantidade de amônia recuperada em ambos os casos.

A Tabela 9 apresenta as condições operacionais que passaram a ser consideradas após as análises de sensibilidade, bem como os seus valores anteriores.

**Tabela 9.** Condições operacionais antes e após as análises de sensibilidade – com refervedores.

Condições operacionais	Stripper		Fracionadora	
	Caso Base	Final	Caso Base	Final
Razão de refluxo	-	-	12 molar	13,5 molar
Razão de ebulição	0,473 molar	1 molar	-	-
Taxa de destilado	-	-	157,265 kg.hr <sup>-1</sup>	162 kg.hr <sup>-1</sup>
Prato de Alimentação	1	1	26	23
Vazão de vapor requerida	7926,4 kg.hr <sup>-1</sup>	9514,6 kg.hr <sup>-1</sup>	2663,8 kg.hr <sup>-1</sup>	2530,7 kg.hr <sup>-1</sup>
Vazão de amônia	157,25 kg.hr <sup>-1</sup>	162,5 kg.hr <sup>-1</sup>	157,25 kg.hr <sup>-1</sup>	162 kg.hr <sup>-1</sup>

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.2 Análise do custo de vapor

Com os pontos operacionais bem definidos, pode-se determinar a real demanda de vapor em cada caso considerado. A Tabela 10 mostra a comparação deste consumo.

**Tabela 10.** Comparação entre o consumo de vapor

Caso	Stripper	Fracionadora	Total
Injeção Direta	6.300 kg.hr <sup>-1</sup>	1.700 kg.hr <sup>-1</sup>	8.000 kg.hr <sup>-1</sup>
Refervedor	9514,6 kg.hr <sup>-1</sup>	2530,7 kg.hr <sup>-1</sup>	12.045,3 kg.hr <sup>-1</sup>

Fonte: Elaborada pela autora

Finalmente, de posse desses valores podemos calcular os custos relacionados a aquisição destes vapores. Dessa forma, utilizando a Equação 1, bem como os dados dispostos na Tabela 6, a estimativa de custo para cada sistema é apontada na Tabela 11.

**Tabela 11.** Comparação entre o custo do vapor

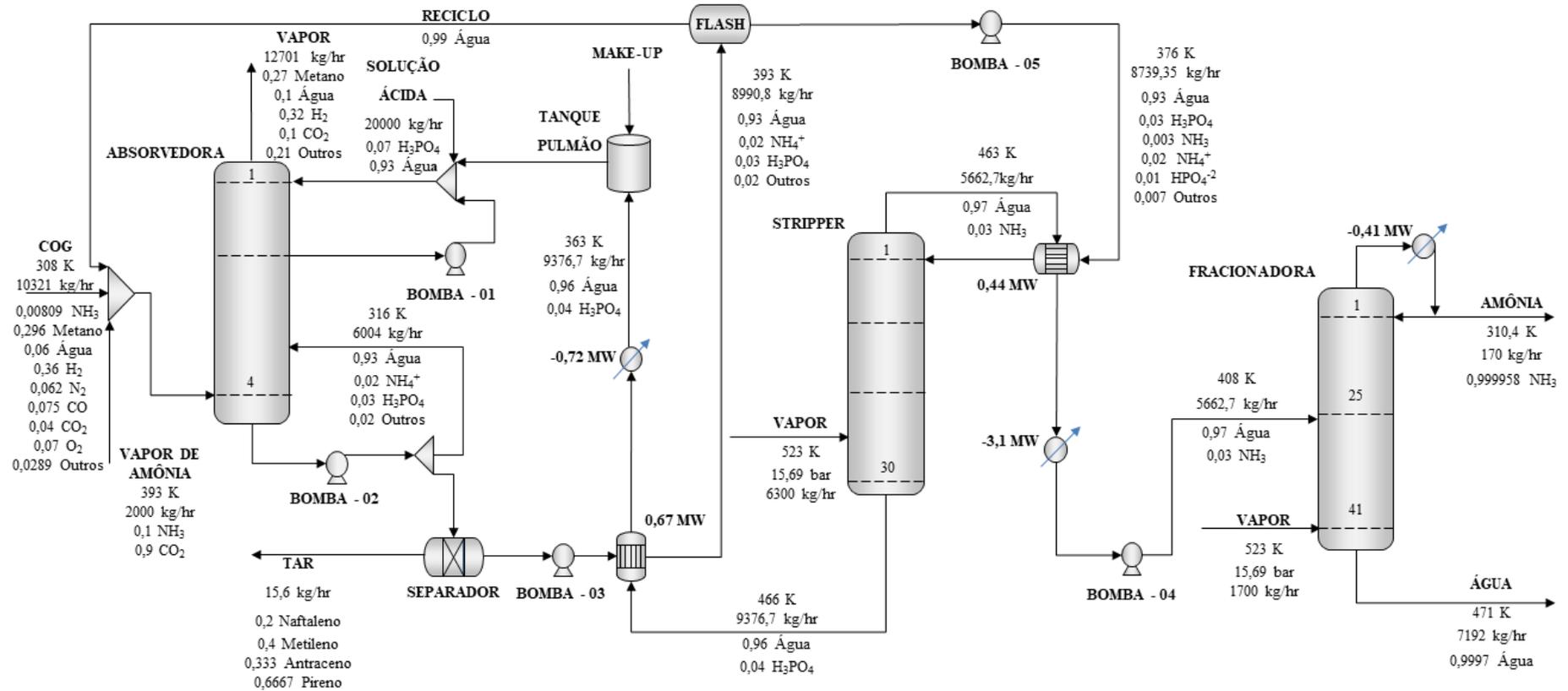
<b>Caso</b>	<b>Vazão Requerida</b>	<b>Estimativa de Custo</b>
Injeção Direta	8.000 kg.hr <sup>-1</sup>	207,41 \$.hr <sup>-1</sup>
Refervedor	12.045,3 kg.hr <sup>-1</sup>	312,29 \$.hr <sup>-1</sup>

Fonte: Elaborada pela autora

A diferença pode parecer relativamente pequena, mas se considerarmos, por exemplo, um ano de operação destas plantas (300 dias), a economia ao utilizar a injeção direta de vapor seria de \$ 755.136,00, além de representar uma redução de aproximadamente 33.5% em custo e demanda total de vapor. Isto, levando em conta somente o gasto com esta utilidade. A expectativa é de que o valor de construção e instalação também seja menor, visto que não há a necessidade de mais equipamentos de troca térmica. Vale salientar que este percentual de redução de custo pode ser alterado após obtenção do ponto ótimo de operação em ambos os casos, haja visto que, neste trabalho, levou-se em consideração o ponto operacional que leva a maior produtividade.

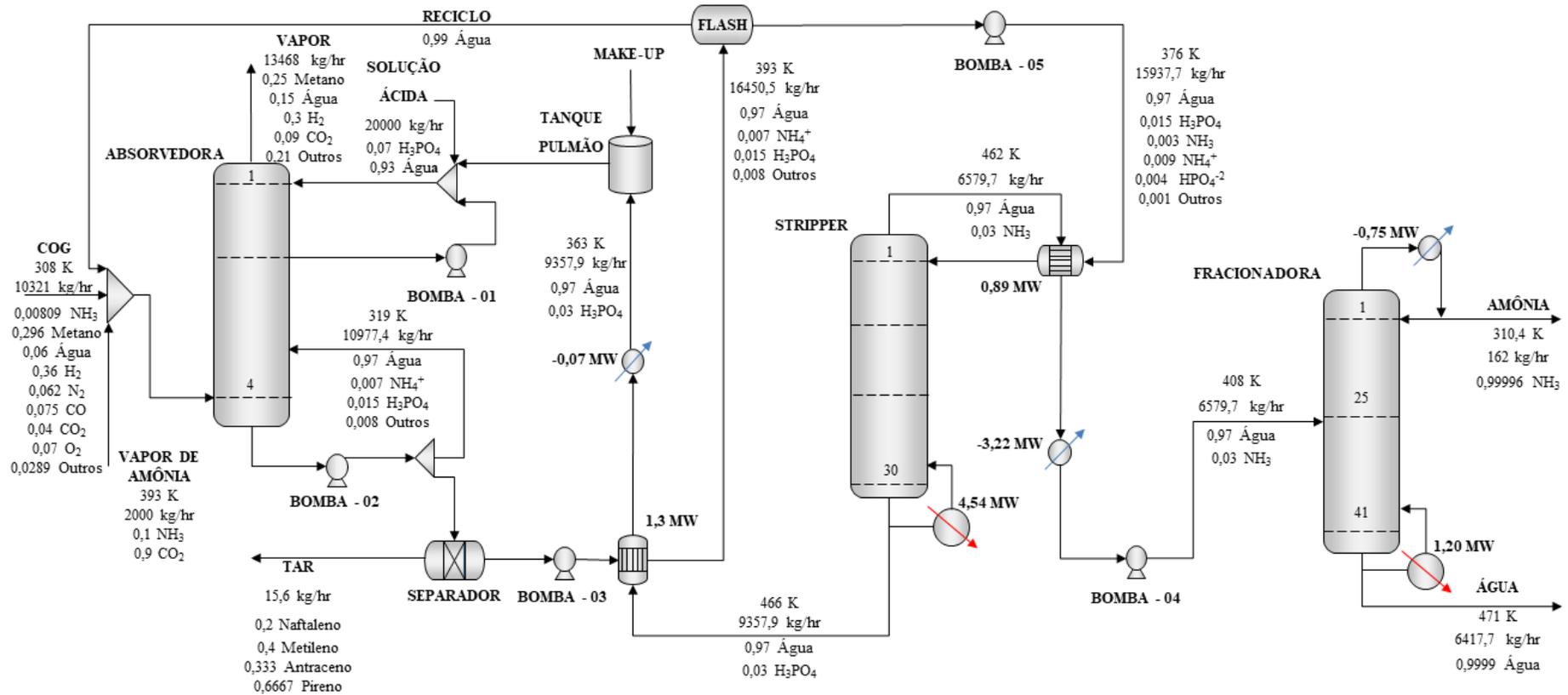
Os resultados dos balanços dos processos com injeção direta de vapor e com uso de refervedores são dispostos nos fluxogramas das Figuras 25 e 26, respectivamente.

Figura 25. Fluxograma do processo *Phosam* para o sistema com injeção direta de vapor.



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 26. Fluxograma do processo *Phosam* para o sistema com refervedores.



Fonte: Elaborada pela autora

## 5. CONCLUSÕES

---

O processo de obtenção de amônia por meio do sistema *Phosam* foi simulado e investigado em suas características mais fundamentais, considerando duas diferentes configurações para fornecimento de calor nas colunas *stripper* e fracionadora: aquecimento direto por injeção de vapor e aquecimento indireto usando refervedores.

Foram realizadas análises de sensibilidade como forma de obter as melhores condições operacionais para maximização da produtividade do sistema. No geral, as análises mostraram que o crescimento da taxa de produção implica diretamente em um maior consumo de vapor. Além disso, a variável que apresentou a maior adversidade durante as análises foi o fluxo de água na coluna absorvedora que, por conta da grande instabilidade provocada pelo reciclo da corrente de base da coluna *stripper*, causava muitos problemas em relação à convergência do modelo. Por fim, esse balanço hídrico foi responsável por uma menor produtividade do modelo com uso de refervedores em comparação ao com injeção direta.

Outro ponto observado durante as análises foi o quanto o aumento do fluxo de vapor e líquido que retornam para as colunas contribui para o crescimento da ineficiência no processo, já o prato de alimentação não mostrou ser um parâmetro que altere significativamente o seu desempenho.

No que se refere à avaliação energética, chega-se à conclusão mais pertinente deste trabalho: a planta com injeção direta de vapor se mostrou mais interessante em termos de consumo de energia e produção de amônia, uma vez que observou-se maior quantidade de amônia produzida e menor consumo de vapor, quando comparado com a planta utilizando refervedores, representando uma redução de 33,5% em demanda e custo total de vapor.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

Recomenda-se para trabalhos futuros:

- Realizar estudo comparativo para diferentes composições do gás de coque.
- Simular o processo em regime transiente.
- Verificar a estabilidade do sistema frente a distúrbios nas condições operacionais.
- Avaliar e comparar os custos de implantação das unidades considerando os dois cenários: aquecimento direto e indireto.
- Levantar mais variáveis que impactam na análise de viabilidade financeira, levando em consideração investimentos fixos e variáveis.
- Estimar o custo do vapor em uma usina siderúrgica tradicional e comparar com os resultados utilizando a metodologia proposta neste trabalho.
- Otimizar o processo *phosam* através da minimização da TAC (custo total anual) e da SEC (consumo energético específico).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

ALBUQUERQUE, G.R. **Simulação do Processo de Absorção de Amônia do Gás de Coqueria**. 2019. XVI Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB, 2019.

ALVES, F. I. C. **Produção de coque metalúrgico a partir de carvão densificado por vibrocompactação em forno de soleira aquecida**. 2017. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2017.

ALVES, J. L. S. **Diagnóstico do tratamento e reuso de efluentes de coqueria por meio de técnicas estatísticas de análise multivariada**. 2016. 137 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Santa Cecília - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos, SP, 2016.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa Brasil**. 4º Ed. Brasília, 2017.

ARAÚJO, L.A., **Manual de Siderurgia, Produção – Volume 1**, Arte & Ciência, 2º edição. 2005.

CARVALHO, Pedro Sérgio Landim de; MESQUITA, Pedro Paulo Dias; MELO, Luciane Paiva D'avila. **Siderurgia. In: Panoramas Setoriais: Mudanças Climáticas**. Rio de Janeiro. BNDES, p. [63]-71. 2016.

CARVALHO, P. S. L. *et al.* **Sustentabilidade da Siderurgia Brasileira: Eficiência Energética, Emissões e Competitividade**. *BNDES Setorial*, n. 41, Rio de Janeiro, p. 181-236, mar. 2015.

CAVALCANTI, P. P. S. **Gestão Ambiental na Indústria Siderúrgica – Aspectos Relacionados às Emissões Atmosféricas**. 46 p. Projeto de graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/ Curso de Engenharia Metalúrgica, 2012.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS – CGEE. **Siderurgia no Brasil 2010-2025**. Brasília, 2010.

COSTA, V. L., ESCORSIM, S., COSTA, D. L., **Processo Produtivo e Produção de Aço: A Inserção do Grupo Gerdau S.A. no Cenário Mundial**, Congresso Internacional de Administração. Ponta Grossa - PR, 2007.

COSTA, M. M. **Princípios de Ecologia Industrial Aplicados a Sustentabilidade Ambiental e aos Sistemas de Produção de Aço**. D,Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2002.

DABAS, A.; HOTHAR, M.; MAVINS, D.; SHALBAF, E.; SHARKAWI, M. **Ammonia Decomposition**. Feasibility Studies on Industrial Plants, 2016.

DIEMER, p. *et al.* **Potentials for Utilization of Coke Oven Gas in Integrated Iron and Steel Works**. International Meeting on Ironmaking, Vitoria, ABM, pp.87-88, 2004.

EKGAUZ, V. I., POKRYSHKINA, K. V., TRETIAKOVAA, G. D., DEMENTIEVAA, N. V., STEPINAA, L. A., PUTILOVA, A. V.; MOTOVILOVAA, N. K., RYAZANOV, O. V., KALININ, A. V., BLOKHIN, M. I., GRAKHOVSKIY, A. V., SOROKIN, I. V. **Removal of Ammonia from Coke-Oven Gas at PAO Severstal' by a Circulatory Phosphate Method**, *Coke and Chemistry*. 92-100, 2016.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Estudos de Longo Prazo: Mudanças Climáticas e Desdobramentos sobre os Estudos de Planejamento Energético**. 2019.

EUROPEAN IPPC BUREAU. **Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production**. Institute for Prospective Technological Studies, 2012.

FIELDS, M. C.; RICE, D. R. **Method of Recovering Ammonia**. 3186795, 31 oct. 1961, 01 jun. 1965.

LUYBEN, W.L. **Distillation Design and Control Using Aspen™ Simulation**. 2th Edition. Ed.[S.1]: AIChE® - Wiley. 2013.

MALL, I. D. **Coal Carbonization and Coke Oven Plant**. 2011. Retrieved Novembro 26, from NPTEL. 2014.

MOHIT, N.; RANDHIR, S.; NAVEEN, K.; SUSHANT, U. **Desulphurization of Coke Oven Gas**. *Int. J. Sci. Res. Rev.*, 2(1), 13-22. 2013.

MOSER, P., SCHMIDT, S., WALLUS, S., GINSBERG, T., SIEDER, G., CLAUSEN, I., PALACIUS, J. G., STOFFREGEN, T., MIHAILOWITSCH, D. **Enhancement and long-term testing of optimised post-combustion capture technology –Results of the second phase of the testing programme at the Niederaussem pilot plant**. *Energy Procedia*, 2377-2388, 2013.

OSÓRIO, E., VILELA, A. C., SAMPAIO, C. H. **Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico**. 2008. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília, 2008.

PAULA, G. M. de. **Economia de Baixo Carbono: Avaliação de Impactos de Restrições e Perspectivas Tecnológicas: Produção Independente de Ferro-Gusa (“Guseiros”): Relatório Final**. Ribeirão Preto: Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, 2014.

PERRY, R. H., GREEN, Don W. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. 8th Edition ed. [S.1.]: McGraw-Hill, p. 13-14. 1984.

SEA, SWAGELOK ENERGY ADVISORS, INC. **Steam Systems Best Practices - Knowing the Cost of Steam**. Document N° 31. 2011.

SILVA, J. N. S. **Siderurgia**. 2011. 110 p. Instituto Federal do Pará. Belém, 2011.

SILVA, R. O. **Estudo Comparativo entre o Uso de refeedores e Injeção Direta de Vapor em Colunas de Destilação**. 2013. 75 f. Dissertação (mestrado) - Universidade

Estadual de Maringá -, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Maringá, 2013.

STERN, S. S.; KIRMAN, J.J. **Great Plains ASPEN model development: Phosam section. Final topical report.** United States, 1985.

SWANK, James M. *History of the manufacture of iron in all ages - and particularly in the United States from colonial times to 1891. Also a short history of early coal mining in the United States and a full account of the influences which long delayed the development of all American manufacturing industries.* New York: Burt Franklin, 1965.

VIEIRA, W. P., **Estudo de Corrosão em Tubulações de Gás de Coqueria.** Vitória, UFES, p.50-53, 2004.

WEI, H.; YANJUN, C.; YI, Y. **Simulation of an ammonia-water distillation column in phosam process.** Computers and Applied Chemistry, 1994.

WRIGHT, K. **Coke oven gas treatment, tar, liquor, Ammonia.** The coke oven managers' year book, 222-257, 2005.

XIONG, WEILI & CHEN, LEI & LIU, FEI & XU, BAOGUO. **Multiple Model Identification for a High Purity Distillation Column Process Based on EM Algorithm. Mathematical Problems in Engineering.** 1-9. 10.1155/201. 2014.