UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE SÍNTESE DE AMÔNIA MUSGO

Autora: Bárbara da Rosa Machado

PORTO ALEGRE
2024

Autora: Bárbara da Rosa Machado

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE SÍNTESE DE AMÔNIA MUSGO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Professor Mentor:
Prof. Dr. Marcelo Farenzena

Banca Examinadora:
Profª Drª Luciane Ferreira Trierweiler
Profª Drª Marla Azário Lansarin
Prof. Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes

PORTO ALEGRE
2024

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a mim mesma pela minha dedicação, empenho e força de vontade para me tornar engenharia química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Sou a primeira e a única da minha família a entrar e se formar em uma Universidade Federal, e, ainda, advinda de escola pública.

Agradeço a minha mãe, Ana Cristina Dias Da Rosa, por ser a minha inspiração diária de força e perseverança. És a minha maior incentivadora, sempre tendo uma solução para eu continuar estudando e me motivando, até mesmo, quando eu achava que não iria conseguir. É uma honra ser sua filha. Obrigada por sempre zelar por mim e pelos meus irmãos. Apenas nós sabemos o caminho que tivemos que percorrer para chegar até o tão sonhado diploma.

Agradeço à minha irmã, Rafaela, por ser minha parceira em todos os momentos da vida. Por nunca poupar palavras e atos de incentivo, carinho e amor sempre que necessitei não apenas ao longo da graduação, mas de toda a vida. É uma honra ser irmã dessa mulher companheira, gentil, inteligente e muito mais como ela és. Obrigada, Faeca.

Agradeço ao meu irmão, Artur, por me fazer rir até mesmo nas noites anteriores das provas de reatores e por sempre estar ao meu lado me incentivando. Gratidão por ser irmã de um homem tão querido, sábio e carinhoso como ele.

Agradeço ao meu namorado, Bruno Mineiro, por sempre estar ao meu lado me apoiando com muito carinho na maratona de provas, trabalhos e pela compreensão nos muitos momentos de ausência. Gratidão pela tua companhia e incentivo diário, sempre encontrando palavras e demonstrações de carinho e motivação. Obrigada por sempre me ajudar.

Agradeço ao meu tio, Vinícius, por ser o melhor tio que eu poderia ter. Minha inspiração de honestidade e motivação em ser uma pessoa do bem. Ele sempre me motiva e me ajuda a continuar seguindo em frente independente dos tropeços da vida. Tio Vini, é uma honra ser sua sobrinha.

Agradeço à minha avó, Neila, por todo o carinho, amor, auxílio e admiração. Sua doçura e simpatia encantam a todos. Realmente é sempre bom saber e aprender, como ela mesma sempre diz.

Agradeço ao meu padrinho, Getúlio, por ser meu exemplo de caráter. Por fazer até o impossível para ajudar eu e minha família nos momentos em que mais

precisamos. O melhor padrinho que eu poderia ter. Sempre zelando pelos estudos e pela família.

Agradeço ao meu pai, Cristiano, por sempre incentivar os meus estudos e conhecimentos.

Agradeço ao meu avô, Mauro, por toda a preocupação com meus estudos e comigo nessa jornada de vida. Obrigada por me responder aos 8/9 anos qual era o coletivo de lobos enquanto trabalhava com toda a certeza, esse fato refletiu em quem me tornei. Obrigada por ser um avô incrível.

Agradeço às minhas irmãs de vida, Victória Rodrigues e Eduarda Silva, por todas as palavras de motivação, persistência e pela compreensão nos meus muitos momentos de ausência - que não foram poucos.

Agradeço a minha fiel escudeira e minha irmã do coração, Rhaiana Lopes, por tornar esses 5 anos de graduação muito mais leves. Compartilhamos muitas risadas, surtos pré-prova, momentos felizes e tristes de pura cumplicidade. A graduação foi muito mais feliz e divertida contigo. Levarei-te no meu coração com muita gratidão, carinho, amor e para o resto da vida. Rhai, esse diploma é teu também, obrigada por tudo que faz por mim.

Agradeço a minha amiga, Gabriella César, por esses 5 anos de muita cumplicidade, amizade e risadas. Nos conhecemos antes mesmo das aulas do primeiro semestre iniciarem e desde lá nunca mais nos separamos, nem mesmo nos trabalhos da vida. Obrigada por sempre estar presente.

Agradeço a minha prima Amanda Rosa (in memorian) por todo o amor e carinho que proporcionou nos seus 18 anos que nos deu a honra de conviver contigo. Agradeço à minha tia Rosana e ao meu tio Carlos, por proporcionarem esse anjo em minha vida. E, também, por nunca medirem esforços até mesmo, em montar uma mesa nos momentos que eu mais precisava estudar.

Agradeço aos meus bisavós, Felisberta e Edonato (in memorian), que, quando em vida, sempre acolheram-me com muito amor e carinho. Obrigada por sempre incentivarem meus estudos.

Agradeço ao meu amigo querido Pedro Dalmolin pelos incentivos de engenheira para engenheiro, por todos os conselhos, risadas e conversas - que não foram poucos. Amigo, obrigada por tudo. É uma honra ser sua amiga.

Agradeço ao meu amigo Luiz Guilherme Soares, por estar comigo desde o primeiro dia de aula e seguimos com essa amizade linda de muito companheirismo e genuidade. Obrigada por olhar sempre o barquinho do centro comigo na volta para casa.

Agradeço ao meu professor do ensino fundamental e médio, Diego Martinelli, por ter instigado minha paixão pela matemática e ser um exemplo de ética e competência no ensino público e de qualidade para crianças e adolescentes.

Agradeço ao meu orientador, o professor Marcelo Farenzena, por me apoiar e me direcionar. Obrigada por toda a troca de conhecimento no desenvolvimento desse estudo que passou até de nomear o “Leitão” para “Leito Único”.

Agradeço à Professora Marla pelas incríveis revisões no meu trabalho de conclusão.

Agradeço à professora Luciane Trierweiler e ao professor Pedro Fernandes por terem aceitado o convite de integrarem a banca avaliadora.

Agradeço à UFRGS e aos professores do Departamento de Engenharia Química por proporcionarem um ensino público e de qualidade.

RESUMO

A amônia é importante para a indústria química, pois permite a produção de fertilizantes e outros produtos fundamentais. O processo de síntese da amônia, desenvolvido por Fritz Haber e Carl Bosch, base para o desenvolvimento do presente estudo, combina nitrogênio e hidrogênio em altas pressões e temperaturas na presença de um catalisador de ferro. Esse trabalho baseia-se no projeto desenvolvido na disciplina de Planejamento e Projeto da Indústria Química I e II ofertada pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O estudo assume escoamento empistonado e inclui uma comparação entre um reator de síntese com três leitos catalíticos e um reator de leito único, considerando a soma do volume total dos três leitos catalíticos. A análise centra-se na eficiência de conversão dos reagentes e nas condições operacionais ideais, como pressão, temperatura e volume dos leitos catalíticos. No estudo do reator com três leitos catalíticos, também são utilizados parâmetros físicos como altura, raio interno e externo dos leitos. A modelagem do reator é realizada em linguagem Python. Os resultados evidenciam que o reator com três leitos catalíticos, quando comparado com o reator de leito único, pode proporcionar uma maior conversão.

Palavras-chave: *reator, amônia, modelagem, Python, simulação.*

ABSTRACT

Ammonia is essential for the chemical industry, as it allows the production of fertilizers and other chemical products. The ammonia synthesis process, developed by Fritz Haber and Carl Bosch, the basis for the development of the present study, combines nitrogen and hydrogen at high pressures and temperatures in the presence of an iron catalyst. This work studies the tubular chemical reactor used in the synthesis of ammonia, based on the project developed in the discipline of Planning and Design of the Chemical Industry I and II offered by the Department of Chemical Engineering of the Federal University of Rio Grande do Sul. The study assumes plug flow and includes a comparison between a synthesis reactor with three catalytic beds and a single-bed reactor, considering the sum of the total volume of the three catalytic beds. The analysis focuses on the conversion efficiency of reactants and ideal operating conditions, such as pressure, temperature and volume of the catalytic beds. In the study of the reactor with three catalytic beds, physical parameters such as height, internal and external radius of the beds are also used. Reactor modeling is carried out in Python language.The results show that the reactor with three catalytic beds, when compared to the single bed reactor, can provide greater conversion.

Keywords: *reactor, ammonia, modeling, Python, simulation.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processo da síntese do N2..... 15
Figura 2: Fluxograma do processo de produção da Amônia Musgo..... 16
Figura 3: Simulação da síntese da amônia..... 18
Figura 4: Processo de síntese da amônia adaptado da disciplina de projetos..... 21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados obtidos na simulação do processo de produção da amônia. Parte 1... 19

Tabela 2: Dados obtidos na simulação do processo de produção da amônia. Parte 2... 19

Tabela 3: Parâmetros operacionais do reator com três leitos advindos dos balanços de massa e energia.....25

Tabela 4: Parâmetros dos leitos catalíticos.....26

Tabela 5: Parâmetros operacionais do reator com um leito único..... 27

Tabela 6: Comparação dos métodos aplicados no presente estudo..... 33

LISTA DE SÍMBOLOS

ε_b	Fração de vazios do leito
r_{NH3}	Taxa de reação da amônia
f	Fator de correção de atividade do catalisador
k_1	Constante de velocidade da reação de ordem direta
k_{-1}	Constante de velocidade da reação de ordem inversa
k_d	Constante de velocidade da reação de ordem direta
k_r	Constante de velocidade da reação de ordem inversa
Pp_{N2}	Pressão Parcial do Nitrogênio
Pp_{H2}	Pressão Parcial do Hidrogênio
Pp_{NH3}	Pressão Parcial da Amônia
P_{N2}	Pressão Parcial do Nitrogênio
P_{H2}	Pressão Parcial do Hidrogênio
P_{NH3}	Pressão Parcial da Amônia
R	Constante Universal dos Gases Ideais
T	Temperatura
V	Volume
kg	Quilograma
h	hora
N	Nitrogênio
H	Hidrogênio
$r_{NH3,pseudo}$	Taxa de reação com ordem pseudo-homogênea
ρ_{cat}	Massa específica do catalisador
α	Gama
cal	Caloria
K	Kelvin
m	Metro

m_{cat} Massa de catalisador

h Altura

$r_{externo}$ Raio Externo

$r_{interno}$ Raio Interno

$\dot{M}$ Massa Molar

$NN2_{entrada}$ Vazão mássica de nitrogênio na entrada

$NH2_{entrada}$ Vazão mássica de hidrogênio na entrada

α Gama

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO..... 13
2 - REVISÃO DA LITERATURA..... 22
3 - METODOLOGIA..... 24
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 29
5 - CONCLUSÕES..... 34
6 - REFERÊNCIAS..... 36
APÊNDICE..... 38

1 - INTRODUÇÃO

Estima-se que aproximadamente 80% da produção global de amônia, o equivalente a cerca de 200 milhões de toneladas por ano, seja destinada à indústria de fertilizantes (Chagas, 2007). A amônia é empregada na fabricação de fertilizantes, no tratamento de efluentes, na fabricação de explosivos e como agente refrigerante (Félix, E. P, 2014). É importante notar que a transição dos fluidos refrigerantes contendo cloro, flúor e carbono (CFCs) para a amônia é amplamente incentivada, devido aos danos causados à camada de ozônio pelos refrigerantes convencionais. A substância química conhecida como amônia (NH_3) é um gás incolor que apresenta um odor característico e propriedades básicas. Quando em contato com a umidade, exibe um comportamento corrosivo, podendo causar irritações significativas na pele e nas mucosas. A exposição a concentrações elevadas de amônia pode resultar em complicações sérias nas vias respiratórias. Naturalmente, a amônia é produzida pela decomposição da matéria orgânica. Em termos industriais, sua fabricação ocorre predominantemente através do processo Haber-Bosch, que envolve a reação entre os gases nitrogênio (N_2) e hidrogênio (H_2) em condições de altas temperaturas, pressões e na presença de um catalisador (Felix, 2004).

O processo Haber-Bosh será o processo escolhido para a síntese da amônia neste trabalho, sendo composto pelas seguintes etapas: purificação do gás de entrada, reformas primária e secundária, conversão de shift, remoção de CO_2, metanação, loop de síntese e ciclo de refrigeração. A reação da síntese da amônia é reversível e altamente isotérmica, e a equação dirigente permanecerá a do processo Haber-Bosch (Silva, 2008):

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)} \quad \Delta H = -46kJ/mol \qquad (1)$$

No projeto desenvolvido nas disciplinas de Planejamento e Projeto da Indústria Química I e II ofertada pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, evidencia-se a otimização ambiental desse processo, pois a corrente de hidrogênio será produzida a partir do processo de digestão anaeróbia de biomassa, advinda de resíduos agroindustriais. Caracterizando essa corrente como hidrogênio musgo. Dessa forma, este estudo

possui como objetivo geral simular diferentes métodos e configurações para o reator químico da síntese visando avaliar as dimensões e a conversão do reator proposto no projeto elaborado na disciplina de Projetos e Planejamento da Indústria Química I e II com três leitos catalíticos e compará-lo com o reator de leito único desenvolvido neste estudo, levando em consideração as dimensões físicas do reator (altura, raio externo e interno), a cinética do reator e as condições operacionais.

A simulação do processo será realizada em linguagem de programação *Python*, visto que, essa linguagem é gratuita e de fácil acesso para a aplicação nas indústrias e universidades.

Objetivos específicos:

Este trabalho, mais especificamente, pretende:

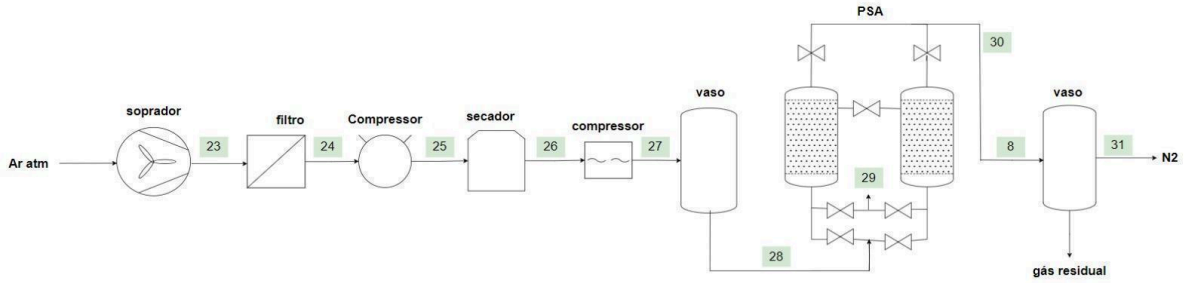
- Analisar a cinética de reação para entender como as condições operacionais impactam a conversão de N_2 e H_2 em NH_3.
- Comparar uma configuração reator de síntese de amônia com três leitos catalíticos com aquela com um único leito. A análise inicia-se com a modelagem matemática detalhada e simulação computacional em *Python* de ambas as configurações, levando em consideração as equações de taxa de reação e variáveis operacionais como: temperatura, pressão e vazão dos gases advindos dos balanços de massa e energia.
- Oferecer recomendações para a escolha da configuração de reator mais adequada, considerando aspectos técnicos, econômicos e operacionais.

1.1 Descrição do Processo

A síntese da amônia é um processo altamente exotérmico que requer um controle meticuloso da temperatura e da pressão para assegurar segurança e alcançar uma alta conversão do produto. Para obter o produto final - a amônia musgo - é necessário obter as correntes gasosas de hidrogênio e nitrogênio. O nitrogênio é obtido, conforme mostrado na Figura 1, a partir do ar atmosférico. Para

captar o nitrogênio, é necessário realizar a captação do ar atmosférico, que passa por um filtro e é então comprimido. Após a compressão, o ar segue para um secador e, posteriormente, é armazenado em um reservatório. A etapa principal da síntese do N2 envolve o uso de uma coluna de adsorção para purificar os gases, sendo empregada a tecnologia PSA (“Pressure Swing Adsorption”) no projeto como evidenciado no fluxograma representado pela Figura 1.

Figura 1: Fluxograma do processo da síntese do N_2.

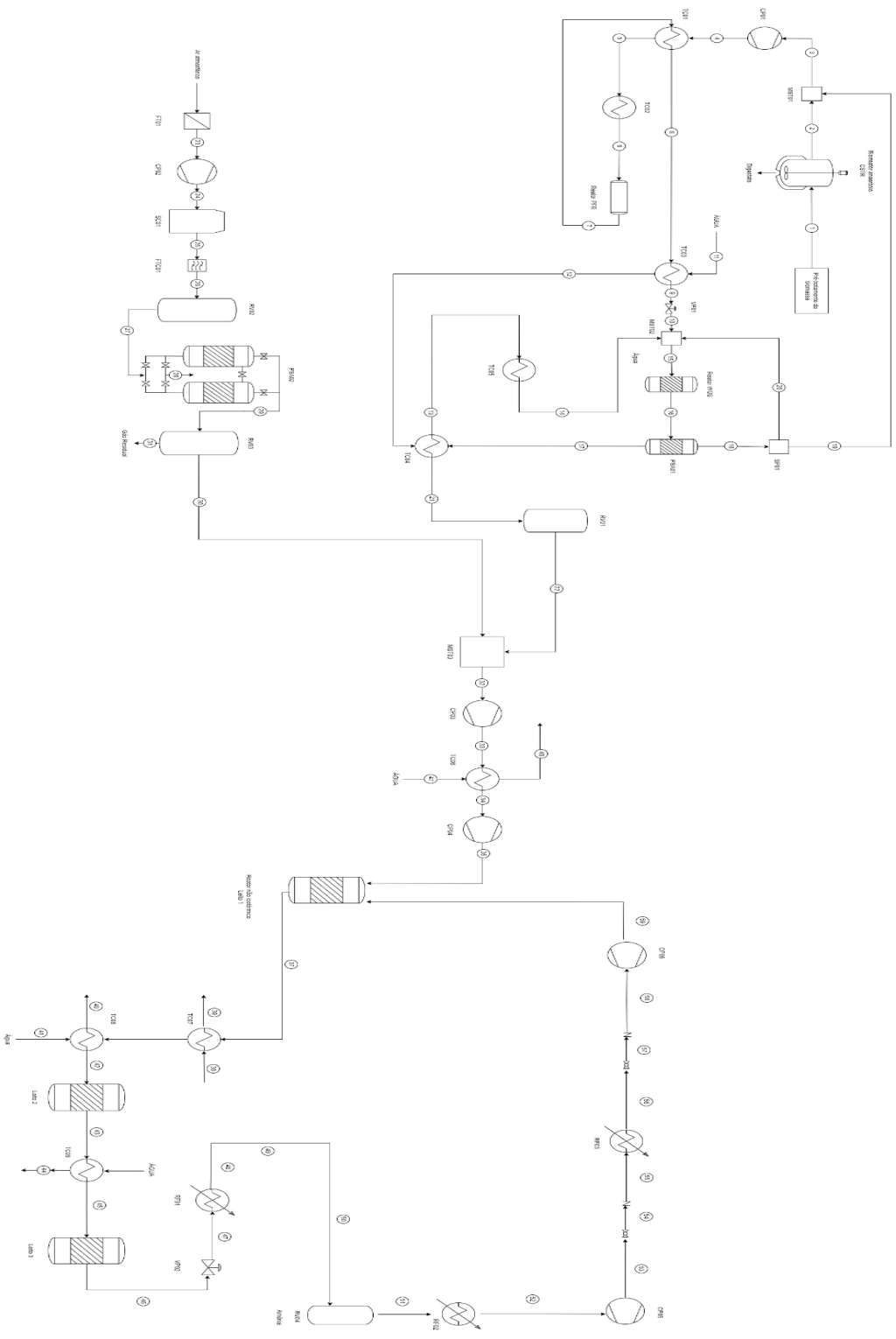


Fonte: a autora, 2024.

Conforme ilustrado na Figura 1, o hidrogênio é obtido a partir da moagem física da biomassa de palha de arroz. Esta biomassa é então adicionada ao biorreator para a produção de biogás, que, posteriormente, é purificado através de membranas, transformando-se em biometano. O biometano, por sua vez, é direcionado para a reforma a vapor.

No que se refere a reação principal, esta pode ser conduzida em um único leito ou em leitos em série. Em seu trabalho de conclusão de curso, realizado com base no estudo da empresa Azane, Santos (2022), observou uma melhoria na conversão ao utilizar um reator com três leitos catalíticos e resfriamento entre eles, como consta no fluxograma da Figura 2.

Figura 2: Fluxograma do processo de produção da Amônia Musgo



Fonte: a autora, 2024.

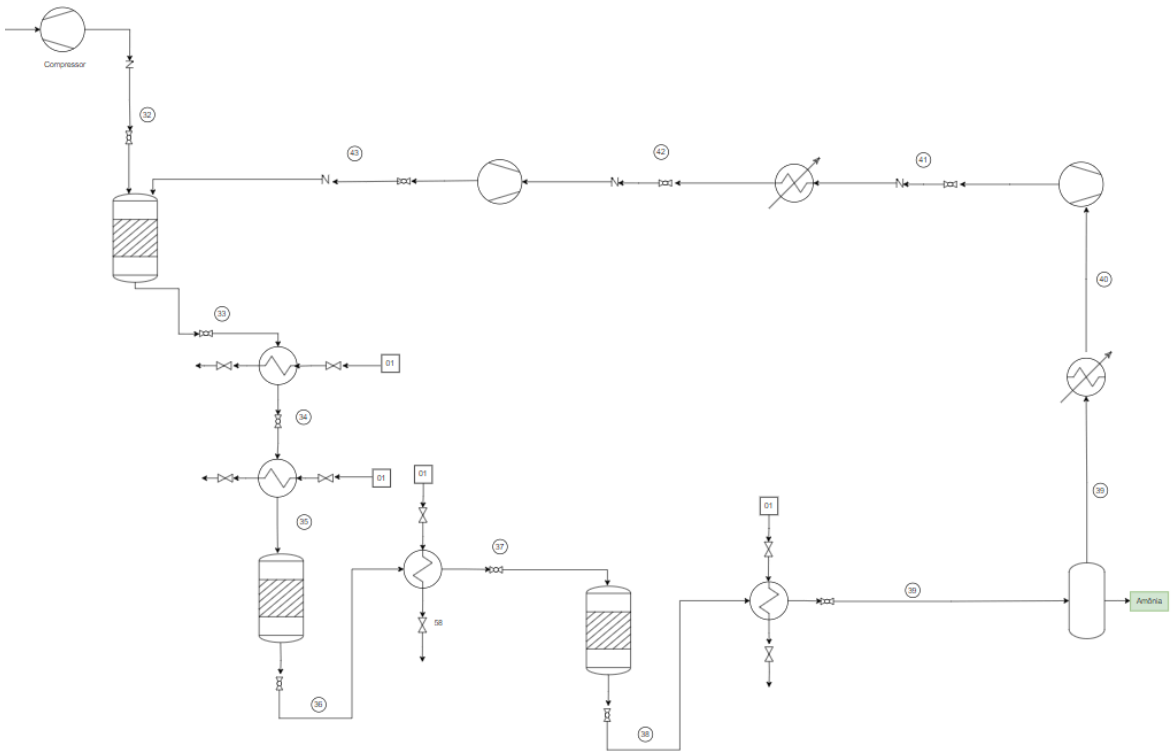
A Figura 2 apresenta um reator de síntese não isotérmico composto por três leitos e três trocadores de calor distribuídos ao longo do processo. As simulações

realizadas para o reator com três leitos catalíticos e para o reator de leito único têm como objetivo avaliar as conversões em diferentes configurações. Entre essas configurações, destaca-se o Reator de Fluxo Contínuo (PFR) com três leitos catalíticos, projetado e adaptado na disciplina de projetos, e uma alternativa com um único leito.

O presente Trabalho de Conclusão de Curso visa complementar o projeto desenvolvido nas disciplinas de Planejamento e Projeto da Indústria Química I e II. Os dados das Tabelas 1 e 2 foram desenvolvidos, projetados e tomados como padrão para o presente trabalho. E o fluxograma do processo pode ser visto na Figura 3. A planta projetada possui uma capacidade de produção de 135.000 toneladas por ano, cerca de 20% da quantidade de amônia consumida no Brasil, em 2017 - segundo a reportagem realizada pela empresa "A Nutrição de Plantas Ciência e Tecnologia (NPCT)".

No contexto deste estudo, foram realizados diferentes balanços de massa, focando nas etapas e equipamentos principais envolvidos no processo de produção da amônia musgo, visando a simplificação do modelo. As simulações utilizaram como premissa a capacidade definida no projeto inicial. Foram consideradas algumas simplificações, como: A separação de cada um dos leitos do reator na modelagem as taxas de conversão foram estabelecidas em 60% para o primeiro leito, 16,32% para o segundo e 2% para o terceiro e, a alimentação de nitrogênio e hidrogênio foram consideradas com 100% de pureza. Dessa forma os seguintes resultados foram encontrados e apresentados na Figura 2

Figura 3: Simulação da síntese da amônia



Fonte: a autora, 2024.

No fluxograma, apresentado na Figura 3, contendo o reator de fase gasosa, são evidenciadas diversas correntes. A corrente 32 representa a entrada no primeiro leito catalítico, onde ocorrem as primeiras reações. Seguindo em frente, a corrente 35 é direcionada para o segundo leito catalítico, dando continuidade ao processo de transformação química. Após passar por esta etapa, a corrente 36 emerge do segundo leito e entra no segundo trocador de calor, onde a temperatura é regulada. A corrente 37 segue então para o terceiro leito catalítico, continuando com as reações. Enquanto isso, a corrente 39 entra no tanque ou recipiente contendo amônia, onde ocorrem possíveis processos adicionais. As correntes 39 e AMÔNIA representam, respectivamente, os componentes que não reagiram e os produtos finais do processo. Adicionalmente, as correntes 01 representam as entradas de água nos trocadores de calor, essenciais para o controle da temperatura do sistema. Os balanços de massa e de energia são descritos nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Dados obtidos na simulação do processo de produção da amônia. Parte 1.

		NÚMERO DAS CORRENTES												
CATEGORIA	UNIDADES	3	4	5	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Fase		Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	
Temperatura	ºC	115	350	289	499	195	421	470	340	345	340	340	332	-33
Pressão	bar	30	30	30	70	70	200	184	184	167	167	167	75	75
Fração Molar de Vapor		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
Fração Molar de Líquido		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Fração Molar		0												
H2		0	1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,42	0,42	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
N2		0	1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,42	0,42	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
NH3		0	1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,42	0,42	0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
WATER		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Vazão Mássica	kg/hr	17.406,27	3.729,91	21.136,18	21.136,18	21.136,18	21.136,18	21.136,18	21.136,18	21.136,18	21.136,18	21.136,18	21.136,18	21.136,18
H2	kg/hr	0,00	3.729,91	3.729,91	3.729,91	3.729,91	3.729,91	1.475,28	1.475,28	1.229,98	1.229,98	1.204,82	1.204,82	1.204,82
N2	kg/hr	17.406,27	0,00	17.406,27	17.406,27	17.406,27	17.406,27	6.962,51	6.962,51	5.826,23	5.826,23	5.709,70	5.709,70	5.709,70
NH3	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12.698,39	12.698,39	14.079,98	14.079,98	14.221,66	14.221,66	14.221,66
WATER	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fonte: a autora, 2024.

Tabela 2: Dados obtidos na simulação do processo de produção da amônia. Parte 2.

		NÚMERO DAS CORRENTES											
CATEGORIA	UNIDADES	18	AMÔNIA	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S10	S11	S12
Fase		Vapor	Líquido	Líquido	Vapor	Vapor	Líquido	Líquido	Líquido	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor
Temperatura	ºC	-33	-33	25	0	161	25	28	25	324	124	421	0
Pressão	bar	75	75	1	75	1	1	1	1	1	200	200	200
Fração Molar de Vapor		1	0	0	1	1	0	0	0	1	1	1	1
Fração Molar de Líquido		0	1	1	0	0	1	1	1	0	0	0	0
Fração Molar													
H2		0,73	0	0	0,73	0	0	0	0	0	0,73	0,75	0,73
N2		0,73	0	0	0,73	0	0	0	0	0	0,73	0,75	0,73
NH3		0,73	0	0	0,73	0	0	0	0	0	0,73	0,75	0,73
WATER		0	0	1	0	1	1	1	1	1	0	0	0
Vazão Mássica	kg/hr	7.163,11	13.973,07	7.985,40	7.163,11	7.985,40	558.473,68	558.473,68	103,49	103,49	7.163,11	21.136,18	7.163,11
H2	kg/hr	1.202,38	2,44	0,00	1.202,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1.202,38	3.729,91	1.202,38
N2	kg/hr	5.696,60	13,10	0,00	5.696,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5.696,60	17.406,27	5.696,60
NH3	kg/hr	264,14	13.957,52	0,00	264,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	264,14	0,00	264,14
WATER	kg/hr	0,00	0,00	7.985,40	0,00	7.985,40	558.473,68	558.473,68	103,49	103,49	0,00	0,00	0,00

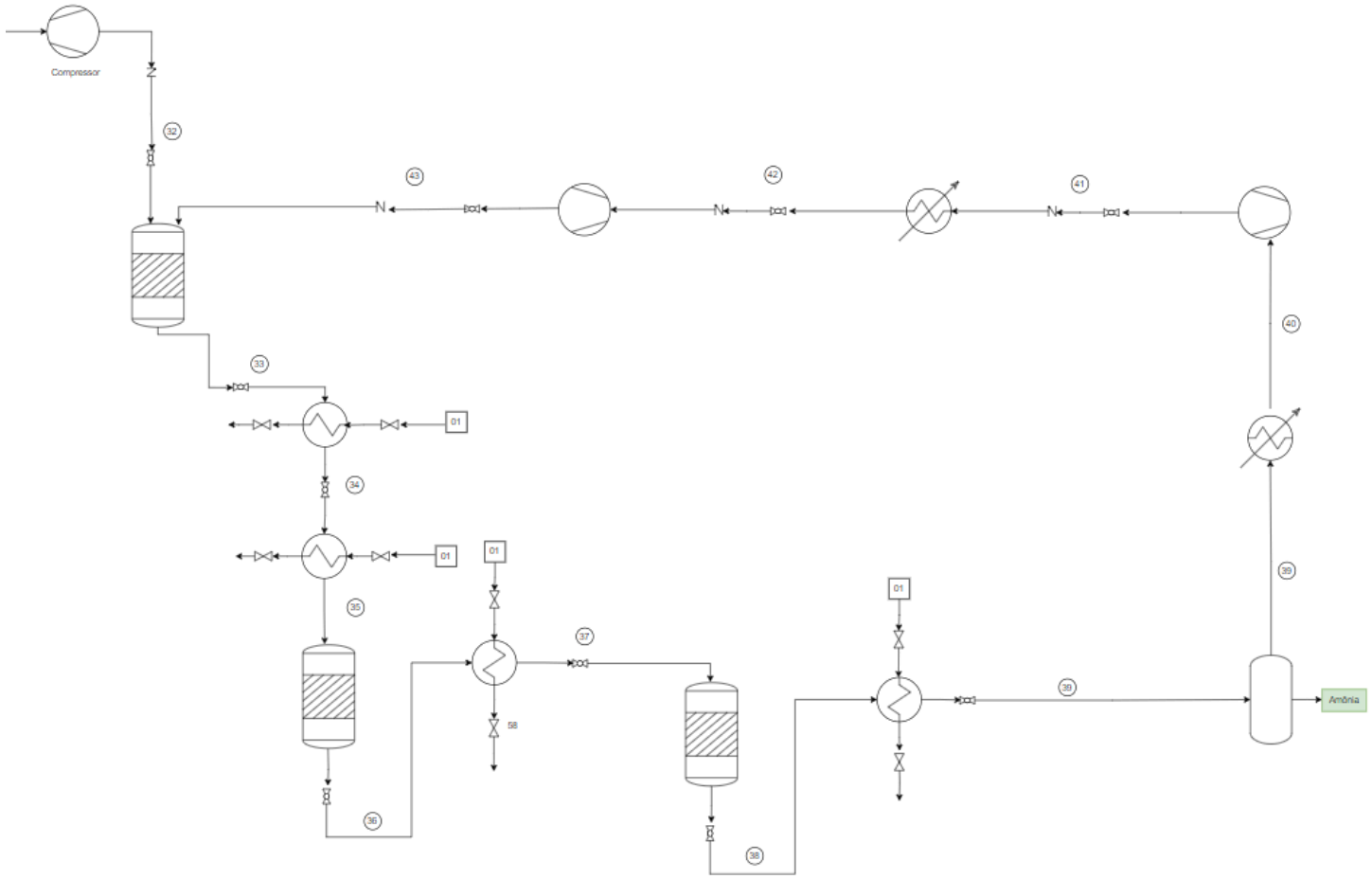
Fonte: a autora, 2024.

Com base na simulação, verificou-se que para produzir 13.973,07 kg/h de amônia, o que equivale a cerca de 125.000 t/ano, seria necessário um total de 17.406,27 kg/h de nitrogênio e 3.729,91 kg/h de hidrogênio.

1.2 Problemas e desafios

O principal desafio deste estudo será a comparação do reator de síntese utilizado na planta de amônia musgo desenvolvida nas disciplinas de projetos com diferentes modelagens para configurações distintas de reatores na linguagem *Python*. Ao analisar o processo de um reator PFR fase gás adaptado na disciplina de projetos e utilizado como referência o trabalho de Santos (2022) e um reator com o mesmo volume da soma dos três leitos catalíticos do PRF adaptado - denominado “leito único”, serão utilizadas os parâmetros de temperatura, pressão, vazões, entre outros advindos dos balanços de massa e energia desenvolvidos no ASPEN PLUS e, também, parâmetros físicos como: alturas e raios dos leitos catalíticos adaptados da dissertação de Carvalho (2016).

Figura 4: Processo de síntese da amônia adaptado da disciplina de projetos



Fonte: a autora, 2024.

A Figura 4 evidencia um reator de fluxo pistão, preenchido com catalisador de ferro e com ε_b = 0,33 - fração de vazios do leito, segundo Lima (2021).

Portanto, para cada configuração de reatores, é essencial realizar diferentes balanços de massa, garantindo uma capacidade produtiva consistente de 13.973,07 kg/h de amônia, em conformidade com o processo de Haber-Bosch e garantindo uma conversão de amônia igual a 68% - ou maior - ao processo baseado na literatura de Santos (2022) com um reator PFR com três leitos catalíticos.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

A reação da síntese da amônia é reversível e altamente isotérmica, e a equação dirigente permanecerá a do processo Haber-Bosch (Silva, 2008):

$$N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow 2NH_{3(g)} \qquad \Delta H = -46kJ/mol \quad (2)$$

Foi encontrada na literatura (TEMKIN e PYZHEV, 1940 Apud FROMENT e BISCHOFF, 1990) a seguinte equação para a taxa de reação:

$$r_{NH3} = 2f\,(k_1 \frac{Pp_{N2}\,Pp_{H2}1{,}5}{Pp_{NH3}} - k_{-1}\frac{Pp_{NH3}}{Pp_{H2}1{,}5}) \quad (3)$$

$$k_1 = 1,79 * 10^4\, e^{\frac{-87090}{RT}} \quad (4)$$

$$k_{-1} = 2.75 * 10^{16}\, e^{\frac{-198464}{RT}} \quad (5)$$

(r_{NH3}), taxa da reação, $kmol/kg_{cat}h$

(P_i) pressões parciais dos componentes da reação, bar.

(k_1) constante de velocidade da reação direta

(k_{-1}) constante de velocidade da reação inversa

(f) fator de correção, com um valor de 4,75, aplicado para ajustar a atividade do catalisador.

R constante universal dos gases ideais, $cal\,K^{-1}mol^{-1}$

T temperatura, K

As energias de ativação estão expressas em unidades de $kJ/kmol$.

BARROS e FARIA (2015) propuseram converter a unidade original da taxa de reação, que é dada em kmol/kgcat h, para kmol/h m³. Para isso, foi utilizada a seguinte expressão (6):

$$r_{NH3,pseudo} = \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} * \rho_{cat} * r_{NH3} \quad (6)$$

Desta forma, a taxa de reação é considerada pseudo-homogênea para facilitar os cálculos. Isso significa que, embora as reações ocorram em fases gasosas e líquidas distintas, elas são tratadas como se ocorressem em uma única fase para simplificar as análises e cálculos envolvidos no processo.

Além disso, segundo Carvalho (2016) a taxa da reação pode ser calculada pelas equações (7), (8) e (9):

$$r_{NH3} = k_d P_{N2} \left(\frac{P_{N2}^3}{P_{NH3}^3}\right)^{\alpha} - k_r \left(\frac{P_{NH3}^2}{P_{H2}^3}\right)^{1-\alpha} \quad (7)$$

$$k_d = 1,78954 * 10^4 e^{\left(\frac{-20.800}{RT}\right)} \quad (8)$$

$$k_r = 2,5714 * 10^{16} e^{\left(\frac{-47400}{RT}\right)} \quad (9)$$

Segundo Carvalho (2016), k_d representa a constante de taxa de reação direta (Eq. 8) e k_r denota a constante de taxa de reação inversa (Eq. 9) para a reação de síntese da amônia (Eq. 7). O fator α assume o valor de 0,5 quando se utiliza um catalisador de ferro. Pi indica a pressão parcial de cada componente (em bar), e R corresponde à constante universal dos gases ideais, com valor de $1,987\ cal\ K^{-1}mol^{-1}$. A taxa de reação r_{NH3} é expressa em $kmolNH_3\ m_{cat}^{-3}h^{-1}$.

Fundamentalmente, BARROS e FARIA (2015) realizaram um ajuste de unidades de medida, visto que, utilizaram a massa específica do catalisador e a porosidade do leito.

3 - METODOLOGIA

No presente trabalho, será empregada a linguagem de programação Python. A escolha por Python se deve à sua robustez, por ser de acesso gratuito e possuir flexibilidade na manipulação de dados e execução de cálculos complexos, permitindo uma análise detalhada e precisa das alternativas estudadas.

Foram modelados dois reatores: um reator contém três leitos catalíticos e o outro é um leito único, sendo que seu volume será a soma dos três leitos. Como ambos os reatores químicos são tubulares e considerados de escoamento pistonado (PFRs), seus volumes foram calculados através do modelo de reatores químicos de tanque agitado de fluxo contínuo - mistura perfeita - (CSTR) em série (Fogler, 2009).

3.1 Reator com três leitos catalíticos

Para o reator com três leitos catalíticos foram adotadas três metodologias:

1ª metodologia – Reação seguirá a taxa de reação descrita por TEMKIN e PYZHEV, 1940 Apud FROMENT e BISCHOFF, 1990) e evidenciada na Eq (3);

2ª metodologia – Reação seguirá a taxa de reação descrita por Carvalho (2016) e evidenciada na Eq (7);

3ª metodologia – Reator seguirá os parâmetros físicos descritos por Carvalho (2016) através da Eq (7) e adaptado para esse estudo.

Na dissertação de Carvalho (2016) foram simuladas dimensões de altura, diâmetro interno e externo de dois leitos catalíticos considerando 26.099,50 kmol/h a vazão dos gases N_2 e H_2de entrada.

Para referenciar este estudo, foi realizada uma proporcionalidade dos parâmetros considerando a vazão dos gases N_2 e H_2de entrada conforme Tabela 1 e 2 de 21.136,18 kg/h, ou seja, considerando a estequiometria da reação demonstrada na Eq (1), obtêm-se 2471,49 kmol/h. Resultando nos dados convertidos apresentados na Tabela 4. Para o Leito 3 foi feita uma estimativa proporcional, indicada pelo símbolo (*), conforme descrito na Tabela 4:

Os balanços de massa realizados na disciplina de Planejamento e Projeto da Indústria Química I, que constam nas Tabelas 1 e 2, foram utilizados para essa metodologia. Ainda, os parâmetros operacionais descritos na Tabela 3 também foram levados em consideração.

Tabela 3: Parâmetros operacionais do reator com três leitos advindos dos balanços de massa e energia

Nº Leito	Parâmetro	Valor
Leito 1	Temperatura de entrada (ºC)	420,56
	Pressão de entrada (bar)	200,00
	Vazão mássica de H_2 (kg/h)	3.729,91
	Vazão mássica de N_2 (kg/h)	17.406,27
	Vazão mássica de NH_3 (kg/h)	0,00
Leito 2	Temperatura de entrada (ºC)	340,00
	Pressão de entrada (bar)	184,00
	Vazão mássica de H_2 (kg/h)	987,93
	Vazão mássica de N_2 (kg/h)	3.347,25
	Vazão mássica de NH_3 (kg/h)	7.118,37
Leito 3	Temperatura de entrada (ºC)	340,00
	Pressão de entrada (bar)	167,00
	Vazão mássica de H_2 (kg/h)	1.229,98
	Vazão mássica de N_2 (kg/h)	5.826,23
	Vazão mássica de NH_3 (kg/h)	14.079,98

Fonte: a autora, (2024)

Tabela 4: Parâmetros dos leitos catalíticos

	Parâmetro	Valor	Unidade
Leito 1	Altura	0,350	m
	Diâmetro Interno	0,111	m
	Diâmetro Externo	0,270	m
Leito 2	Altura	0,794	m
	Diâmetro Interno	0,062	m
	Diâmetro Externo	0,270	m
Leito 3 *	Altura	1,237	m
	Diâmetro Interno	0,012	m
	Diâmetro Externo	0,270	m

Fonte: Carvalho, 2016 - adaptado pela autora, 2024.

O volume de cada leito será calculado considerando como casca cilíndrica, conforme evidenciado por Carvalho (2016) em sua dissertação. Nesse contexto, a fórmula da casca cilíndrica é utilizada para determinar o volume entre dois cilindros concêntricos, ou seja, o espaço entre o volume externo e o volume interno do cilindro como evidenciada na equação (10):

$$V = \pi * h * (r_{externo}{}^{2} - r_{interno}{}^{2}) \quad (10)$$

Na equação (10): “V” representa o volume do leito, "π" é aproximado para 3,14159, “h” representa a altura de cada leito, $r_{externo}$ denota o raio externo de cada e $r_{interno}$ denota o raio interno de cada leito. Assim, o estudo calcula o volume dos três leitos catalíticos do reator químico.

3.2 Reator com um leito único

Para esta configuração, são mantidos os parâmetros da taxa de reação de amônia (r_{NH3}) considerados por Carvalho (2016) como: o fator α, a constante de velocidade da reação de ordem direta (k_d) e a constante de velocidade da reação de ordem reversa (k_r). As constantes da taxa de reação definem a velocidade das reações direta e reversa. Assim, a Tabela 5 a seguir, que considera a temperatura

de entrada, a pressão de entrada e as vazões obtidas a partir do balanço de massa e energia do primeiro leito do reator com três leitos catalíticos que constam na Tabela 3, será utilizada como referência para o Leito Único.

Tabela 5: Parâmetros operacionais do reator com um leito único

Nº Leito	Parâmetro	Valor
Leito Único	Temperatura de entrada (ºC)	420,56
	Pressão de entrada (bar)	200,00
	Vazão mássica de H_2 (kg/h)	3.729,91
	Vazão mássica de N_2 (kg/h)	17.406,27
	Vazão mássica de NH_3 (kg/h)	0,00

Fonte: a autora, 2024.

Sucessivamente, utilizou-se o Software *Google Colab* para descrever o processo na linguagem *Python* e calcular o volume de cada um dos leitos catalíticos para as especificações dos balanços molares.

Para modelar esse reator utilizando uma série de CSTRs, primeiramente, o volume total do reator foi dividido em um determinado número de leitos, representados por 'n'. Nesse caso, foram realizadas iterações no Python para que o número necessário de “n” fosse calculado para a mesma produção de amônia do terceiro leito do reator adaptado e qual seria a temperatura de saída para esse caso.

A seguir, definiu-se as condições de entrada do primeiro leito. Isto envolve o cálculo das concentrações iniciais de cada espécie química com base nas quantidades de N_2 e H_2 que serão introduzidas no reator e com base no balanço de massa realizado. Esses valores calculados devem ser congruentes com a temperatura e pressão de entrada para o primeiro leito.

Assim, utilizou-se a equação dos gases ideais dada pela equação (11):

$$PV = nRT \tag{11}$$

onde a pressão (em bar) é representada por “P”, o volume (em m^3) é dado por “V”, denota-se “n” o número de mols, “R” é representado pela constante dos gases ideais (em unidade de $\frac{m^3.bar}{mol.K}$) e “T” é a temperatura (em Kelvin). No entanto, devido à alta pressão de 200 bar, seria mais adequado incluir um fator de compressibilidade na equação para refletir o comportamento real do gás. Isso

ocorre porque a equação dos gases ideais assume que o gás se comporta idealmente, sem interações intermoleculares ou volume molecular significativo. Porém, em pressões elevadas, como 200 bar, essas suposições não são fundamentais para gases reais como a amônia. O fator de compressibilidade, ajusta a equação para levar em conta essas interações, corrigindo o desvio do comportamento ideal. Como na Tabela 5, obtém-se as vazões mássicas, essas são transformadas para vazões molares:

$$n = \frac{vazão\ mássica}{massa\ molar} \quad (12)$$

Logo, devemos utilizar como massa molar (Ṁ):

$$\dot{\mathrm{M}}_{N2} = 28,02\ g/mol$$
$$\dot{\mathrm{M}}_{H2} = 2,016\ g/mol$$
$$\dot{\mathrm{M}}_{NH3} = 17,030\ g/mol$$

Após determinar as vazões máximas utilizando a equação (12) e as condições iniciais utilizando a equação (11), o próximo passo envolve o cálculo da quantidade total de substâncias no reator (n_{total}), expressa pela equação (13)

$$n_{total} = NN2_{entrada} + NH2_{entrada} \quad (13)$$

Assim, $NN2_{entrada}$ representa a vazão mássica de nitrogênio na entrada, em mol/s, e $NH2_{entrada}$ representa a vazão mássica de hidrogênio na entrada, em mol/s. Como estamos tratando da síntese de amônia, a entrada de amônia é nula (0 mol/s).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos foram desenvolvidos e executados na plataforma Google Colab em linguagem Python. Como descrito no capítulo de metodologia foram separados em dois blocos: o reator desenvolvido na disciplina de projetos com três leitos catalíticos e um reator com o mesmo volume da soma dos três leitos catalíticos do PFR adaptado - denominado “leito único” Para ambos foram calculados os volumes e estabelecidas considerações que serão discutidas neste capítulo.

4.1 Reator com três leitos catalíticos

O reator com três leitos catalíticos foi inicialmente modelado seguindo a equação de taxa apresentada na Eq. (3) e, posteriormente, na Eq. (7). Tais resultados, podem ser encontrados nas figuras A1 e A2 do Apêndice, assim como os códigos que lhes deram origem.

Nota-se que os resultados obtidos utilizando a Eq. (3) estão fora da escala para um reator de síntese: no primeiro leito, o resultado foi infinito, enquanto no segundo e terceiro leitos foram obtidos valores muito próximos de zero. Esses resultados indicam que a taxa utilizada não está coerente com os parâmetros e condições de contorno da modelagem deste trabalho.

Os resultados utilizando a Eq. (7) foram um pouco mais adequados no segundo e terceiro leitos, resultando nos volumes de volume do Leito 2: 39,6389 m^3 e volume do Leito 3: 41,6676 m^3, respectivamente. No entanto, o volume do primeiro leito permaneceu infinito

As duas equações para a taxa da reação não retornaram valores congruentes para o volume dos leitos. Essa inconsistência pode ser atribuída ao fato do fator de correção (f) ser um valor arbitrário e não possuir uma base teórica desenvolvida. Para os parâmetros deste trabalho, o valor ajustado de 4,75 por Temkin e Pyzhev (1940) não se mostrou satisfatório. Dessa forma, passou-se para a 2ª metodologia, na qual foi utilizada a taxa de reação descrita por Carvalho (2016) e apresentada na Eq (7). No entanto, os resultados continuaram a ser incoerentes, uma vez que o problema da adaptação do projeto persistia.

Como os resultados obtidos utilizando as Eq. (3) e (7) não foram adequadas, foi utilizado como referência o método utilizando a altura, raio externo e interno do reator.

Ainda, na dissertação de Carvalho (2016) foram simuladas dimensões de altura, diâmetro interno e externo de dois leitos catalíticos para uma produção de amônia de 26.099,5 kmol/h. Para referenciar este estudo, foi realizada uma proporcionalidade dos parâmetros considerando a produção de amônia conforme Tabela 1 e 2, resultando nos dados convertidos apresentados na Tabela 3.

No código apresentado na Figura A3 do Apêndice, os métodos descritos no capítulo de metodologia consideram a cinética do reator, considerando a vazão mássica dos componentes, bem como as pressões e temperaturas iniciais conforme especificado na Tabela 3.

Ao utilizar a equação da taxa de reação e os parâmetros iniciais fornecidos na Tabela 3 - como pressões, temperaturas iniciais e vazões mássicas -, juntamente com a equação da pressão parcial por componente, observa-se que o volume do primeiro leito é o menor entre os três, totalizando 0,0167 m^3. Então, o segundo leito possui volume de 0,0431 m^3, enquanto o terceiro leito apresenta, 0,0707 m^3 . Isto ocorre devido às condições iniciais de pressão e temperatura, sendo as do primeiro leito 200 bar e 420,56 ºC, e as do segundo leito 184 bar e 340 ºC. Logo, de acordo com a equação dos gases, quanto maior a pressão e a temperatura, menor deve ser o volume. Destaca-se que, as conversões foram mantidas de acordo com o projeto desenvolvido nas disciplinas de Planejamento e Projeto da Indústria Química I e II ofertada pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul que estabelecia em 60% para o primeiro leito, 16,32% para o segundo e 2% para o terceiro e, a alimentação de nitrogênio e hidrogênio foram consideradas com 100% de pureza. Os dados retornados pelo modelo totalizam um volume de aproximadamente 0,1305 m^3 para os três leitos catalíticos.

Fora considerado para constante universal dos gases o valor de $8.314 . 10^{-3}$ $\frac{m^3.bar}{mol.K}$. As pressões parciais foram convertidas para bar e calculadas levando em consideração as equações (7), (8) e (9) evidenciadas no capítulo de metodologia. As vazões mássicas de N_2, H_2 e NH_3 foram convertidas para vazões molares como evidenciado na Figura 4. Além disso, as alturas, diâmetros internos e

externos detalhados na Tabela 3 foram especificados, assim, para cálculo do volume de cada um dos leitos foi utilizada a equação (10) de casca cilíndrica.

Para cada leito do sistema de reatores, foram calculados dados específicos de temperatura e pressão de saída, bem como as vazões mássicas de cada corrente de entrada. Esses dados são essenciais para determinar as condições operacionais de cada leito no processo de síntese de amônia.

Com base nessas informações, o código calculou o volume de cada leito do reator. Isso foi feito usando a função ‘calcular_volume_cilindro’, que considera as dimensões físicas de cada leito, incluindo seus diâmetros internos e externos e suas alturas. O resultado desses cálculos é fundamental para determinar a capacidade volumétrica de cada seção do reator, permitindo uma operação eficiente e otimizada para a produção de amônia.

Os volumes calculados para cada leito foram então exibidos de maneira organizada, destacando a capacidade volumétrica específica de cada parte do reator de síntese de amônia. Esses resultados são fundamentais para o planejamento e a execução adequada do processo, fornecendo informações precisas para o dimensionamento e a otimização contínua do sistema de produção de amônia.

4.2 Reator de leito único

Para o reator PFR, que foi "fatiado" em um número de leitos (n) e simulado considerando um Reator Contínuo de Tanque Agitado (CSTR) equivalente, com volume total igual à soma dos três leitos catalíticos, totalizando 0,1305 m^3 para todo o reator - denominado “leito único”. Esse procedimento foi realizado em congruência com os parâmetros operacionais do primeiro leito, conforme apresentado na Tabela 3.

As equações da taxa de reação foram formuladas com base na equação estequiométrica da reação de síntese de amônia, garantindo consistência nos cálculos.

No código desenvolvido, inicialmente, são definidas as constantes das massas molares dos gases envolvidos: hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2) e amônia (NH_3).

As equações diferenciais que descrevem o comportamento do reator são implementadas na função ‘reator_amonia’. Essas equações consideram as concentrações de N_2, H_2 e NH_3 ao longo do volume do reator, utilizando as vazões mássicas de entrada de N_2 e H_2 como parâmetros.

A simulação é conduzida pela função ‘simular_reator, que emprega o método numérico ’solve_ivp’ para integrar as equações diferenciais ao longo do volume do reator. As concentrações iniciais são definidas com base nas vazões mássicas de entrada de N_2 e H_2, enquanto a constante de taxa de reação (k) é especificada como um parâmetro.

Os resultados da simulação incluem o perfil de concentração de NH_3 e a variação de temperatura dentro do reator. A conversão de amônia é calculada com base nas concentrações finais de N_2 e H_2, oferecendo uma medida da eficiência do processo. No caso específico, a conversão de amônia alcançada foi de 33,33%, calculada com base nas concentrações finais de N_2 e H_2 obtidas após a simulação.

Além disso, a temperatura de saída do reator foi calculada como 693,28 K, considerando a temperatura de entrada inicial de 420 ºC (693,15 K) a variação mínima de temperatura confirma o modelo utilizado, que aproxima o comportamento de um CSTR sem variação de temperatura ao longo do reator. No perfil de concentração e temperatura do reator de leito único, podemos observar que a curva em verde e vermelho representa o perfil de temperatura, enquanto a curva em azul, que indica a concentração de NH_3 em $\frac{mol}{m^3}$, aumenta ao longo do tempo.

A Tabela 6 e as Figuras 9 e 10 a seguir apresentam a comparação dos métodos analisados neste estudo, levando em consideração os perfis de temperatura e os resultados dos volumes.

Tabela 6: Comparação dos métodos aplicados no presente estudo

Método	Volume 1º Leito (m^3)	Volume 2º Leito (m^3)	Volume 3º Leito (m^3)	Conversão (%)
Reator com Três Leitos Catalíticos				
Eq (3)	infinito	≈ 0	≈ 0	68,00
Eq(7)	infinito	39,6389	41,6676	
Parâmetros físicos	0,0167	0,0431	0,0707	
Reator de Leito Único	0,1305			33,33

Fonte: a autora, 2024.

Portanto, observa-se que a conversão alcançada no reator de leito único é inferior a do reator com três leitos catalíticos (68%). Isso se deve ao fato de que aumentar a conversão de um único leito exigiria temperaturas significativamente mais elevadas, o que não é vantajoso em termos de segurança e custo do processo.

5 - CONCLUSÕES

Neste estudo, foi realizada a modelagem e simulação de um reator de síntese de amônia com o objetivo de avaliar as dimensões e a conversão de amônia do reator proposto no projeto com três leitos catalíticos e compará-lo com o reator de leito único desenvolvido neste estudo. Utilizando diferentes equações para calcular a taxa de reação, observamos incoerências numéricas significativas nos resultados, justificadas pela taxa de reação. A Eq. (3) produziu valores incoerentes, como volumes infinitos para o primeiro leito e quase zero para os outros dois, indicando inadequações nos parâmetros e condições de contorno utilizados.

A aplicação da Eq. (7) resultou em volumes mais realistas para os leitos 2 e 3 (39,6389 m^3 e 41,6676 m^3, respectivamente), mas o volume do primeiro leito permaneceu infinito, reforçando a necessidade de ajustes nos parâmetros e condições de contorno, além de os leitos 2 e 3 retornarem valores muito grandes. A análise revelou que a taxa de reação calculada em função do NH_3 não reflete corretamente a estequiometria da reação, onde o N_2 é o reagente limitante.

Adotando uma abordagem baseada nas dimensões físicas do reator (altura, raio externo e interno) e considerando a cinética do reator e as condições operacionais, foram calculados volumes mais consistentes para os três leitos: 0,0167 m^3, 0,0431 m^3 e 0,0707 m^3 para os leitos 1, 2 e 3, respectivamente. Este método levou em conta a pressão e a temperatura inicial de cada leito, resultando em volumes proporcionais às condições iniciais, conforme esperado pela equação dos gases ideais, mas utilizou como proposta principal o cálculo do volume do reator considerando a casca cilíndrica, conforme evidenciado na Eq. (10).

Ao comparar um reator de leito único com volume equivalente aos três leitos combinados (0,1305 m^3), constatou-se que a conversão alcançada no reator de leito único (33,33%) é significativamente inferior à do reator de três leitos (68%), praticamente mais da metade. Isso se deve à necessidade de temperaturas mais elevadas para aumentar a conversão do único leito, o que não é viável devido a questões de segurança e custos operacionais.

Evidencia-se, portanto, que a modelagem e simulação demonstraram a importância de uma correta definição dos parâmetros e condições de contorno, bem como a relevância de considerar a estequiometria adequada para obter resultados precisos e eficientes na síntese de amônia. O estudo destacou a vantagem de utilizar múltiplos leitos catalíticos para maximizar a conversão de amônia, garantindo um processo mais seguro e econômico. Dessa forma, o reator contendo três leitos catalíticos proporcionaria maior conversão, quando comparado ao reator de leito único.

6 - REFERÊNCIAS

BEDNARZ, Szczepan. Modeling in Chemical Technology. Examples of Numerical Calculations with Python. Cracow University of Technology, Poland, 2016.

BRAY, D. J., KING, S. M., JONSSON, J., 2014, **A new industry benchmark for ammonia production**. In: A new industry benchmark for ammonia production, pp. 17, Paris. Nitrogen Syngas Conference.

Carvalho, M. **Análise de Desempenho de um Reator de Síntese de Amônia**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Chagas, A. **A síntese da amônia: Alguns aspectos históricos.** Quim. Nova, Vol. 30, No. 1, 240-247, 200. 2007.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2009.

Evolução do consumo aparente de N, P, K e Total de NPK no Brasil. Disponível em: <https://www.npct.com.br/npctweb/npct.nsf/article/BRS-3132>. Acesso em: 12 de novembro de 2023.

Goés, Taline. **OTIMIZAÇÃO DE UM REATOR DE SÍNTESE DE AMÔNIA UTILIZANDO O BAT ALGORITHM.** 2018. Artigo - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe.

Lima, Tuiza. **Estudo de Viabilidade Econômica de Diferentes Tipos de Reatores Empregados na Síntese de Amônia**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Natal.

Matos, Kennedy. **Otimização de um reator de síntese de amônia do tipo PBR-TVA-IDCR utilizando a função barreira extrema**. 2019. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá.

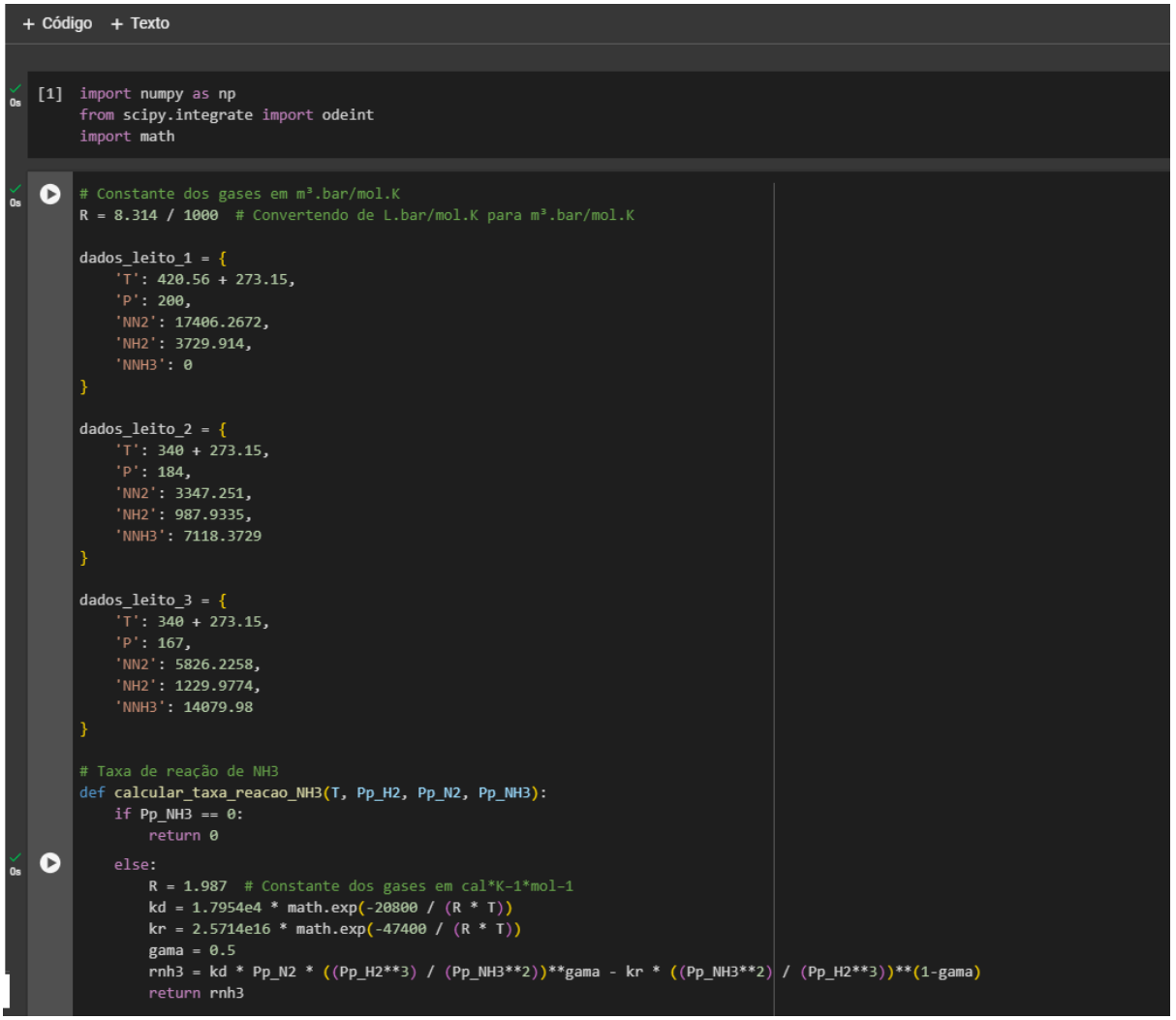
Santos, Bárbara. **Azane: Indústria Química Produtora de Amônia**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Departamento de Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Silva, Leandro. **SÍNTESE DE AMÔNIA – MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CONVERSÃO.** 2008. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Temkin, M. L., Pyzhev, V. J., 1940, **Acta Physicochim (USSR)**, , n. 12, pp. 327.

APÊNDICE

Figura A1: Código em Python para cálculo do volume dos leitos catalíticos do Reator com Três Leitos Catalíticos considerando a Eq. (7) da taxa.



+ Código + Texto

```
[1] import numpy as np
    from scipy.integrate import odeint
    import math
```

```
# Constante dos gases em m³.bar/mol.K
R = 8.314 / 1000  # Convertendo de L.bar/mol.K para m³.bar/mol.K

dados_leito_1 = {
    'T': 420.56 + 273.15,
    'P': 200,
    'NN2': 17406.2672,
    'NH2': 3729.914,
    'NNH3': 0
}

dados_leito_2 = {
    'T': 340 + 273.15,
    'P': 184,
    'NN2': 3347.251,
    'NH2': 987.9335,
    'NNH3': 7118.3729
}

dados_leito_3 = {
    'T': 340 + 273.15,
    'P': 167,
    'NN2': 5826.2258,
    'NH2': 1229.9774,
    'NNH3': 14079.98
}

# Taxa de reação de NH3
def calcular_taxa_reacao_NH3(T, Pp_H2, Pp_N2, Pp_NH3):
    if Pp_NH3 == 0:
        return 0
    else:
        R = 1.987  # Constante dos gases em cal*K-1*mol-1
        kd = 1.7954e4 * math.exp(-20800 / (R * T))
        kr = 2.5714e16 * math.exp(-47400 / (R * T))
        gama = 0.5
        rnh3 = kd * Pp_N2 * ((Pp_H2**3) / (Pp_NH3**2))**gama - kr * ((Pp_NH3**2) / (Pp_H2**3))**(1-gama)
        return rnh3
```

```python
# Função para calcular o volume de um leito catalítico em um reator PFR
def calcular_volume_pfr(NN2, NH2, NNH3, T, P):
    PH2 = NH2 / (NN2 + NH2 + NNH3)
    PN2 = NN2 / (NN2 + NH2 + NNH3)
    PNH3 = NNH3 / (NN2 + NH2 + NNH3)
    ra = calcular_taxa_reacao_NH3(T, PH2, PN2, PNH3)

    # Calculando o volume do leito em metros cúbicos
    if ra == 0:
        return "inf"  # Retorna "inf" se a taxa de reação for zero
    else:
        volume = (1 / -ra) * (NN2 + NH2 + NNH3) * R * T / P
        return volume

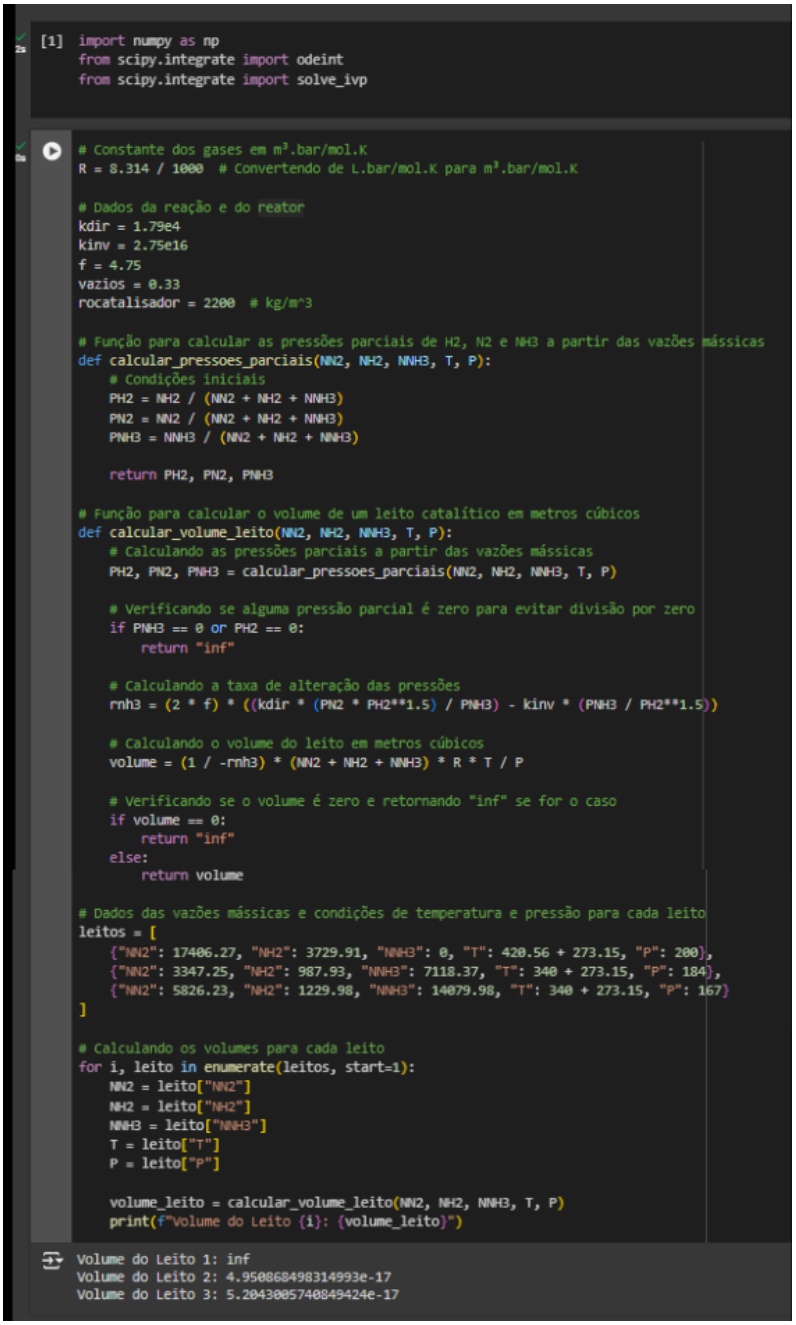
# Calculando e exibindo o volume de cada leito
for i, leito in enumerate([dados_leito_1, dados_leito_2, dados_leito_3], 1):
    T = leito['T']
    P = leito['P']
    NN2 = leito['NN2']
    NH2 = leito['NH2']
    NNH3 = leito['NNH3']

    volume_leito = calcular_volume_pfr(NN2, NH2, NNH3, T, P)
    if volume_leito == "inf":
        print(f"Volume do Leito {i}: inf")
    else:
        print(f"Volume do Leito {i}: {volume_leito:.4f} m³")
```

```
Volume do Leito 1: inf
Volume do Leito 2: 39.6389 m³
Volume do Leito 3: 41.6676 m³
```

Fonte: a autora,2024.

Figura A2: Código em Python para cálculo do volume dos leitos catalíticos do Reator com Três Leitos Catalíticos considerando a Eq. (3) da taxa.



```
[1] import numpy as np
    from scipy.integrate import odeint
    from scipy.integrate import solve_ivp
```

```
# Constante dos gases em m³.bar/mol.K
R = 8.314 / 1000  # Convertendo de L.bar/mol.K para m³.bar/mol.K

# Dados da reação e do reator
kdir = 1.79e4
kinv = 2.75e16
f = 4.75
vazios = 0.33
rocatalisador = 2200  # kg/m^3

# Função para calcular as pressões parciais de H2, N2 e NH3 a partir das vazões mássicas
def calcular_pressoes_parciais(NN2, NH2, NNH3, T, P):
    # Condições iniciais
    PH2 = NH2 / (NN2 + NH2 + NNH3)
    PN2 = NN2 / (NN2 + NH2 + NNH3)
    PNH3 = NNH3 / (NN2 + NH2 + NNH3)

    return PH2, PN2, PNH3

# Função para calcular o volume de um leito catalítico em metros cúbicos
def calcular_volume_leito(NN2, NH2, NNH3, T, P):
    # Calculando as pressões parciais a partir das vazões mássicas
    PH2, PN2, PNH3 = calcular_pressoes_parciais(NN2, NH2, NNH3, T, P)

    # Verificando se alguma pressão parcial é zero para evitar divisão por zero
    if PNH3 == 0 or PH2 == 0:
        return "inf"

    # Calculando a taxa de alteração das pressões
    rnh3 = (2 * f) * ((kdir * (PN2 * PH2**1.5) / PNH3) - kinv * (PNH3 / PH2**1.5))

    # Calculando o volume do leito em metros cúbicos
    volume = (1 / -rnh3) * (NN2 + NH2 + NNH3) * R * T / P

    # Verificando se o volume é zero e retornando "inf" se for o caso
    if volume == 0:
        return "inf"
    else:
        return volume

# Dados das vazões mássicas e condições de temperatura e pressão para cada leito
leitos = [
    {"NN2": 17406.27, "NH2": 3729.91, "NNH3": 0, "T": 420.56 + 273.15, "P": 200},
    {"NN2": 3347.25, "NH2": 987.93, "NNH3": 7118.37, "T": 340 + 273.15, "P": 184},
    {"NN2": 5826.23, "NH2": 1229.98, "NNH3": 14079.98, "T": 340 + 273.15, "P": 167}
]

# Calculando os volumes para cada leito
for i, leito in enumerate(leitos, start=1):
    NN2 = leito["NN2"]
    NH2 = leito["NH2"]
    NNH3 = leito["NNH3"]
    T = leito["T"]
    P = leito["P"]

    volume_leito = calcular_volume_leito(NN2, NH2, NNH3, T, P)
    print(f"Volume do Leito {i}: {volume_leito}")
```

```
Volume do Leito 1: inf
Volume do Leito 2: 4.950868498314993e-17
Volume do Leito 3: 5.2043005740849424e-17
```

Fonte: A autora, 2024.

Figura A3: Código em Python para cálculo do volume dos leitos catalíticos do Reator com Três Leitos Catalíticos considerando a altura e os raios do leito.

```
[2] import numpy as np
    from scipy.integrate import odeint
    import math
```

```
# Função para calcular o volume de um cilindro
def calcular_volume_cilindro(altura, raio_interno, raio_externo):
    return math.pi * altura * (raio_externo ** 2 - raio_interno ** 2)

# Constante dos gases em m³.bar/mol.K
R = 8.314 / 1000  # Convertendo de L.bar/mol.K para m³.bar/mol.K

# Massas molares dos gases em g/mol
massa_molar_N2 = 28
massa_molar_H2 = 2
massa_molar_NH3 = 17

# Definindo os dados de pressão e temperatura de saída de cada leito e as vazões mássicas de cada corrente de entrada para cada leito
dados_leito_1 = {
    'T': 420.56 + 273.15,
    'P': 200,
    'NN2': 17406.2672,
    'NH2': 3729.914,
    'NNH3': 0
}

dados_leito_2 = {
    'T': 340 + 273.15,
    'P': 184,
    'NN2': 3347.251,
    'NH2': 987.9335,
    'NNH3': 7118.3729
}

dados_leito_3 = {
    'T': 340 + 273.15,
    'P': 167,
    'NN2': 5826.2258,
    'NH2': 1229.9774,
    'NNH3': 14079.98
}

# Alturas dos leitos em metros
altura_leito_1 = 0.350
altura_leito_2 = 0.794
altura_leito_3 = 1.237

# Diâmetros internos e externos dos leitos em metros
diametro_interno_leito_1 = 0.111
diametro_externo_leito_1 = 0.270

diametro_interno_leito_2 = 0.062
diametro_externo_leito_2 = 0.270

diametro_interno_leito_3 = 0.012
diametro_externo_leito_3 = 0.270

# Calculando os volumes de cada leito em metros cúbicos
volumes_leitos = []
for dados_leito, altura_leito, diametro_interno, diametro_externo in zip(
    [dados_leito_1, dados_leito_2, dados_leito_3],
    [altura_leito_1, altura_leito_2, altura_leito_3],
    [diametro_interno_leito_1, diametro_interno_leito_2, diametro_interno_leito_3],
    [diametro_externo_leito_1, diametro_externo_leito_2, diametro_externo_leito_3]):

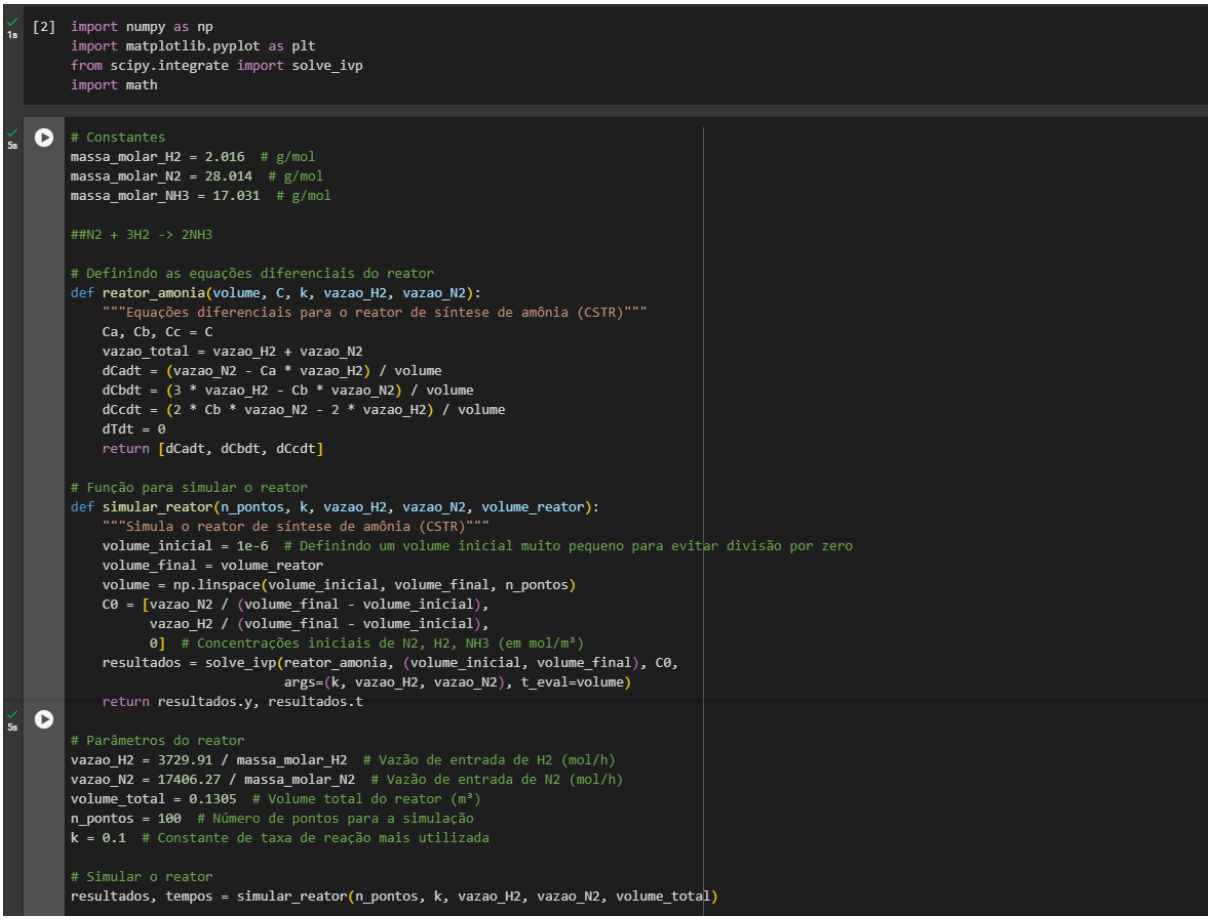
    raio_interno = diametro_interno / 2
    raio_externo = diametro_externo / 2
    volumes_leitos.append(calcular_volume_cilindro(altura_leito, raio_interno, raio_externo))

# Exibindo os volumes de cada leito
for i, volume_leito in enumerate(volumes_leitos, 1):
    print(f"Volume do Leito {i}: {volume_leito:.4f} m³")
```

```
Volume do Leito 1: 0.0167 m³
Volume do Leito 2: 0.0431 m³
Volume do Leito 3: 0.0707 m³
```

Fonte: A autora, 2024.

Figura A4: Código em Python do leito único para o cálculo da temperatura.



```
[2] import numpy as np
    import matplotlib.pyplot as plt
    from scipy.integrate import solve_ivp
    import math
```

```
# Constantes
massa_molar_H2 = 2.016  # g/mol
massa_molar_N2 = 28.014  # g/mol
massa_molar_NH3 = 17.031  # g/mol

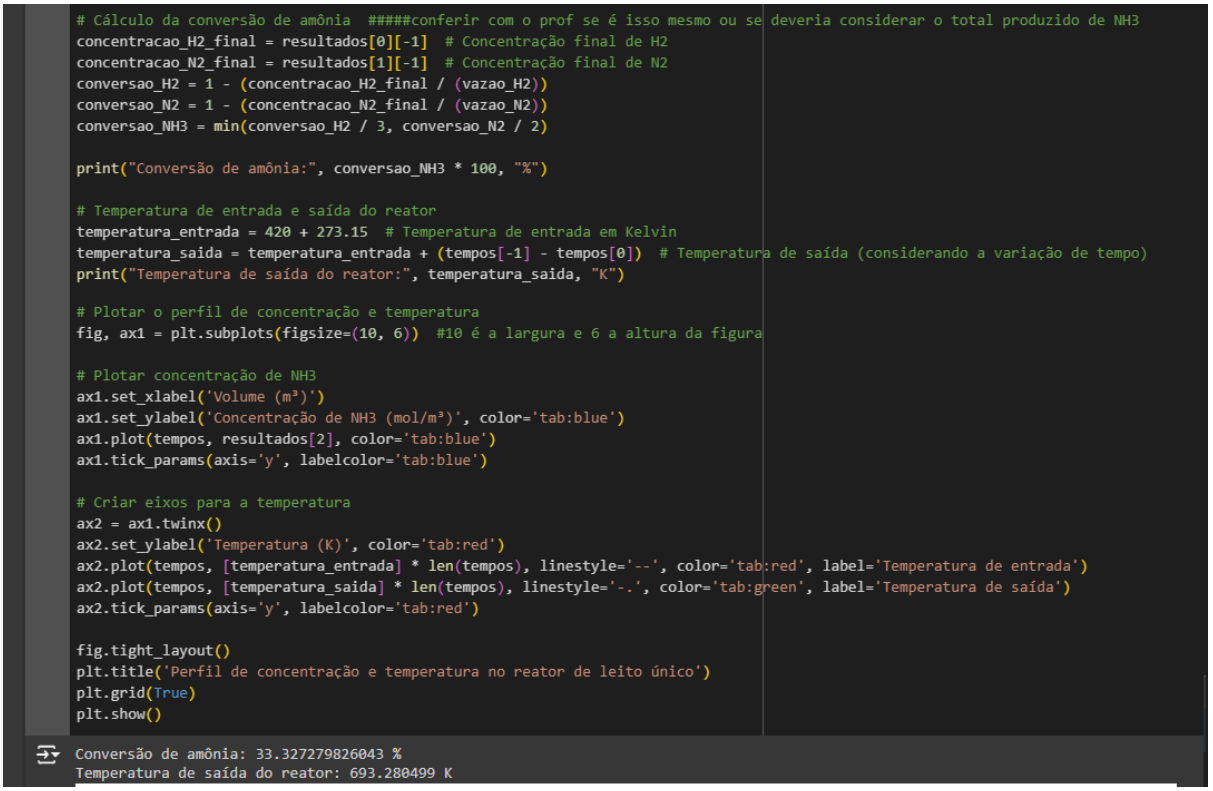
##N2 + 3H2 -> 2NH3

# Definindo as equações diferenciais do reator
def reator_amonia(volume, C, k, vazao_H2, vazao_N2):
    """Equações diferenciais para o reator de síntese de amônia (CSTR)"""
    Ca, Cb, Cc = C
    vazao_total = vazao_H2 + vazao_N2
    dCadt = (vazao_N2 - Ca * vazao_H2) / volume
    dCbdt = (3 * vazao_H2 - Cb * vazao_N2) / volume
    dCcdt = (2 * Cb * vazao_N2 - 2 * vazao_H2) / volume
    dTdt = 0
    return [dCadt, dCbdt, dCcdt]

# Função para simular o reator
def simular_reator(n_pontos, k, vazao_H2, vazao_N2, volume_reator):
    """Simula o reator de síntese de amônia (CSTR)"""
    volume_inicial = 1e-6  # Definindo um volume inicial muito pequeno para evitar divisão por zero
    volume_final = volume_reator
    volume = np.linspace(volume_inicial, volume_final, n_pontos)
    C0 = [vazao_N2 / (volume_final - volume_inicial),
          vazao_H2 / (volume_final - volume_inicial),
          0]  # Concentrações iniciais de N2, H2, NH3 (em mol/m³)
    resultados = solve_ivp(reator_amonia, (volume_inicial, volume_final), C0,
                           args=(k, vazao_H2, vazao_N2), t_eval=volume)
    return resultados.y, resultados.t

# Parâmetros do reator
vazao_H2 = 3729.91 / massa_molar_H2  # Vazão de entrada de H2 (mol/h)
vazao_N2 = 17406.27 / massa_molar_N2  # Vazão de entrada de N2 (mol/h)
volume_total = 0.1305  # Volume total do reator (m³)
n_pontos = 100  # Número de pontos para a simulação
k = 0.1  # Constante de taxa de reação mais utilizada

# Simular o reator
resultados, tempos = simular_reator(n_pontos, k, vazao_H2, vazao_N2, volume_total)
```



```python
# Cálculo da conversão de amônia  #####conferir com o prof se é isso mesmo ou se deveria considerar o total produzido de NH3
concentracao_H2_final = resultados[0][-1]  # Concentração final de H2
concentracao_N2_final = resultados[1][-1]  # Concentração final de N2
conversao_H2 = 1 - (concentracao_H2_final / (vazao_H2))
conversao_N2 = 1 - (concentracao_N2_final / (vazao_N2))
conversao_NH3 = min(conversao_H2 / 3, conversao_N2 / 2)

print("Conversão de amônia:", conversao_NH3 * 100, "%")

# Temperatura de entrada e saída do reator
temperatura_entrada = 420 + 273.15  # Temperatura de entrada em Kelvin
temperatura_saida = temperatura_entrada + (tempos[-1] - tempos[0])  # Temperatura de saída (considerando a variação de tempo)
print("Temperatura de saída do reator:", temperatura_saida, "K")

# Plotar o perfil de concentração e temperatura
fig, ax1 = plt.subplots(figsize=(10, 6))  #10 é a largura e 6 a altura da figura

# Plotar concentração de NH3
ax1.set_xlabel('Volume (m³)')
ax1.set_ylabel('Concentração de NH3 (mol/m³)', color='tab:blue')
ax1.plot(tempos, resultados[2], color='tab:blue')
ax1.tick_params(axis='y', labelcolor='tab:blue')

# Criar eixos para a temperatura
ax2 = ax1.twinx()
ax2.set_ylabel('Temperatura (K)', color='tab:red')
ax2.plot(tempos, [temperatura_entrada] * len(tempos), linestyle='--', color='tab:red', label='Temperatura de entrada')
ax2.plot(tempos, [temperatura_saida] * len(tempos), linestyle='-.', color='tab:green', label='Temperatura de saída')
ax2.tick_params(axis='y', labelcolor='tab:red')

fig.tight_layout()
plt.title('Perfil de concentração e temperatura no reator de leito único')
plt.grid(True)
plt.show()
```

```
Conversão de amônia: 33.327279826043 %
Temperatura de saída do reator: 693.280499 K
```

Fonte: A autora, 2024.