



ANÁLISE DE DESEMPENHO DE UM REATOR DE SÍNTESE DE AMÔNIA

Mariana Carvalho

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016

ANÁLISE DE DESEMPENHO DE UM REATOR DE SÍNTESE DE AMÔNIA

Mariana Carvalho

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

Prof. Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.

Prof. André Luís Alberton, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2016

Carvalho, Mariana

Análise de desempenho de um reator de síntese de amônia/Mariana Carvalho. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XVIII, 81 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 70 – 74.

1. Eficiência energética. 2. Síntese de amônia. 3. EMSO. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*A minha família, que sempre me
apoiou e acreditou em mim.*

Agradecimentos

A Deus, pela vida e sabedoria.

À minha família, especialmente aos meus pais, pelo incentivo e por investirem na minha educação.

Ao Prof. Argimiro, meu orientador, por me proporcionar todo o conhecimento e atenção para elaboração deste trabalho, esclarecendo minhas dúvidas, tendo paciência e confiança no meu trabalho.

Ao Prof. Príamo, também meu orientador, pelo suporte, conhecimento, confiança e amizade.

À Profa. Heloísa e ao Prof. Alberton, por aceitarem o convite da participação na banca.

Agradeço ao Danilo pelo apoio e por compartilhar seu conhecimento e experiência. Ao Mauro e a Paula, pela confiança, parceria e por compartilharem seus conhecimentos comigo.

Aos amigos que, perto ou mesmo longe, me ajudaram ao longo desta caminhada. Obrigada pelo carinho, preocupações, força e alegria. Em especial à Mayara e Tahyná por sempre me ouvirem. À galera do bonde que fez meus dias mais alegres. Aos colegas do LADES por dividirem um ambiente de trabalho amigável.

Ao meu amigo e noivo Vicente, pela cumplicidade, amor, respeito, incentivo e paciência durante este período.

Ao CNPq, pela manutenção do suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE DE DESEMPENHO DE UM REATOR DE SÍNTESE DE AMÔNIA

Mariana Carvalho

Fevereiro/2016

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Programa: Engenharia Química

A amônia é um dos compostos mais produzidos no mundo e sua maior aplicação, correspondente a mais de 80% do total produzido, está na fabricação de fertilizantes. O processo mais utilizado para obtenção de amônia é aquele que provém da reação de hidrogênio e nitrogênio sobre um catalisador de ferro. Durante seu processo de produção, é muito importante a obtenção das melhores condições operacionais durante a etapa do *loop* de síntese, principalmente para o melhor desempenho do reator de amônia. Vários fatores podem influenciar a produção de amônia. Neste trabalho, avaliou-se o desempenho do reator de amônia, durante a etapa do *loop* de síntese, para algumas variáveis de processos, como pressão, temperatura, vazão e composição. Um modelo rigoroso em estado estacionário, pseudo-homogêneo, com variação radial de massa e energia, considerando as trocas térmicas e as integrações entre as correntes no interior do próprio reator, foi desenvolvido e calibrado industrialmente para o reator de síntese de amônia estudado. Após ajustes de parâmetros, este modelo foi capaz de prever com desvios menores que 4,7% os dados de planta para este reator. Análises de desempenho para o reator de síntese de amônia foram realizadas para entender as melhores condições de operação para obtenção de maior produção de amônia e como a integração energética tem grande influência no desempenho do reator.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ENERGY EFFICIENCY ANALYSIS OF AN AMMONIA SYNTHESIS LOOP

Mariana Carvalho

February/2016

Advisors: Argimiro Resende Secchi
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Department: Chemical Engineering

Ammonia is one of the most produced compounds in the world. Its main application, over 80% of the total produced, is destined to the manufacture of fertilizers. The most common process of ammonia synthesis is based on the reaction of nitrogen and hydrogen over an iron catalyst. To obtain the best operating conditions during the synthesis loop stage is very important, especially for the best performance of the ammonia reactor. Several factors may influence the ammonia production. A performance study of the ammonia synthesis reactor was developed, focusing on the process variables effect, such as pressure, temperature, flow rate and composition. A rigorous steady state, pseudo-homogeneous model, with mass and energy radial variation, considering the thermal exchanges and the gas flows integration inside the reactor, was constructed and calibrated. After a parameter estimation, the model developed was able to predict, with minimum deviation, the plant data. The performance analysis of the reactor, in the ammonia synthesis loop, was satisfactory and important to understand the best operating conditions for larger ammonia production and how energy integration influences on reactor performance.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Símbolos	xiv
Lista de Abreviaturas	xviii
1 Introdução	1
1.1 Objetivo	3
1.2 Estrutura da dissertação	3
2 Revisão da Literatura	4
2.1 Processo de síntese de amônia	4
2.2 Modelagem de reatores de amônia	6
2.2.1 Variáveis de processo e o reator de síntese de amônia	11
2.2.2 Modelos cinéticos e de calor de reação	12
2.3 Análise de desempenho no processo de síntese de amônia	17
3 Metodologia	19
3.1 Descrição do <i>loop</i> e do reator de síntese de amônia	20
3.2 Modelagem dos leitos catalíticos	25
3.3 Método de discretização do modelo	30
3.4 Seleção do modelo de calor de reação e do modelo cinético	34
3.5 Análise dos efeitos difusivos	35
3.6 Influência da queda de pressão no modelo	35
3.7 Análise de convergência de malha	35
3.8 Calibração do modelo do reator	36
3.9 Implementação e resolução numérica	37
3.10 Análise de sensibilidade sobre o reator de amônia	38

4	Resultados e Discussão	39
4.1	Modelagem, simulação e calibração do reator de síntese de amônia . . .	39
4.1.1	Parâmetros de processo	39
4.1.2	Equação de calor de reação para o modelo do leito	41
4.1.3	Equação de taxa de reação para o modelo do leito	42
4.1.4	Efeito da difusão no modelo do leito	43
4.1.5	Efeito da queda de pressão no modelo do leito	44
4.1.6	Análise de malha para o modelo do leito	46
4.1.7	Calibração do modelo completo do reator de síntese de amônia	48
4.2	Análise de desempenho para o reator de síntese de amônia	52
4.2.1	Conversão em amônia com a variação da pressão e temperatura de entrada	52
4.2.2	Variação da temperatura ao longo do reator	56
4.2.3	Conversão em amônia com a variação da vazão molar de gás de síntese na entrada do reator	58
4.2.4	Conversão em amônia com a variação da composição de amônia na entrada do reator	60
4.2.5	Conversão em amônia com a variação da composição de inertes na entrada do reator	61
4.2.6	Efeito da composição de hidrogênio na alimentação do reator .	63
4.2.7	Efeito dos calores trocados em TCR-1 e TCR-2	65
5	Conclusões	67
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	69
	Referências Bibliográficas	70
A	Discretização pelo método dos volumes finitos aplicada às equações de conservação adimensionais	75
A.1	Balanco de massa por componente	75
A.2	Balanco de energia	77
A.3	Balanco de quantidade de movimento	80

Lista de Figuras

1.1	Produção de amônia e crescimento populacional ao longo dos anos (adaptado de BRAY <i>et al.</i> (2014)).	1
2.1	Fluxograma simplificado do processo de síntese de amônia.	5
2.2	Fluxograma simplificado do reator modelo Haldor Topsøe S-200.	8
2.3	Reator de amônia horizontal, com três leitos catalíticos e um trocador de calor (adaptado de AZARHOOSH <i>et al.</i> (2014)).	8
2.4	Reator de amônia vertical, com três leitos catalíticos e trocadores de calor entre os leitos (adaptado de ELNASHAIE <i>et al.</i> (1988b)).	9
2.5	Reator de amônia vertical, com um leito catalítico e fluxo radial-axial (adaptado de PANAHANDEH <i>et al.</i> (2003)).	9
3.1	Fluxograma do <i>loop</i> de síntese de amônia.	21
3.2	Esquema do reator de síntese de amônia em estudo (adaptado de BOSSEN e GAM (2002)).	22
3.3	Fluxograma simplificado do reator de síntese de amônia.	23
3.4	Esquema com as temperaturas medidas em planta das correntes que trocam calor em TCR-1 e TCR-2.	24
3.5	Discretização em volumes finitos.	30
3.6	Vista superior da discretização em volumes finitos do leito cilíndrico.	31
4.1	Calor de reação, para as equações de GILLESPIE e BEATTIE (1930) e de KAZARNOVSKII (1945), para diversas condições de pressão e temperatura.	41
4.2	Contorno para os resultados de calor de reação, das equações de GILLESPIE e BEATTIE (1930) e de KAZARNOVSKII (1945), para diversas condições de pressão e temperatura.	42
4.3	Temperatura ao longo do raio do primeiro leito.	42
4.4	Fração molar de amônia ao longo do raio para o segundo leito.	43
4.5	Concentração molar de NH_3 ao longo do raio do primeiro leito para diferentes valores de número de Péclet mássico (Pe).	44

4.6	Temperatura ao longo do raio do primeiro leito para diferentes valores de número de Péclet térmico (Pe_t).	44
4.7	Composição de NH_3 e temperatura ao longo do raio do primeiro leito usando cálculo da queda de pressão constante (DP) e equação do balanço de quantidade de movimento (BQM).	45
4.8	Concentração de NH_3 ao longo do raio do primeiro leito para diferentes malhas.	46
4.9	Temperatura ao longo do raio do primeiro leito para diferentes malhas.	46
4.10	Composição de NH_3 na saída do reator para diferentes valores de β quando utilizando a taxa de reação de DYSON e SIMON (1968) ou a de NIELSEN (1968).	49
4.11	Conversão em NH_3 com a variação da pressão de entrada do reator.	53
4.12	Temperatura de entrada e saída dos leitos com a variação da pressão de entrada do reator.	53
4.13	Conversão em NH_3 de acordo com a temperatura de entrada do reator.	54
4.14	Calor trocado em TCR-1 e TCR-2 de acordo com a temperatura de entrada do reator.	54
4.15	Temperatura de entrada e saída dos leitos com a variação da temperatura de entrada do reator.	55
4.16	Conversão ao longo do Leito-1 com a variação da temperatura de entrada no Leito-1.	55
4.17	Conversão em NH_3 e curvas de níveis com a variação da pressão de entrada e da temperatura de entrada do reator.	56
4.18	Conversão em NH_3 em função da temperatura ao longo do reator para diferentes temperaturas de entrada do reator.	57
4.19	Conversão em NH_3 em função da variação da vazão molar de gás de síntese na entrada do reator.	58
4.20	Conversão em NH_3 em função da variação da temperatura ao longo do reator para diferentes vazões molares na entrada no reator.	59
4.21	Temperatura de entrada dos leitos em função da vazão molar de gás na entrada no reator.	60
4.22	Conversão em NH_3 em função da variação da composição molar de amônia no gás de entrada do reator.	60
4.23	Conversão em NH_3 em função da variação da temperatura ao longo do reator para diferentes composições molares de amônia no gás de entrada do reator.	61
4.24	Conversão em NH_3 em função da variação da composição molar de argônio e metano no gás de entrada do reator.	62

4.25	Conversão em NH_3 em função da variação da temperatura ao longo do reator para diferentes composições molares de argônio no gás de entrada do reator.	62
4.26	Conversão em NH_3 em função da variação da temperatura ao longo do reator para diferentes composições molares de metano no gás de entrada do reator.	63
4.27	Conversão em NH_3 em função da variação da composição molar de hidrogênio no gás de entrada do reator.	64
4.28	Atividade dos compostos H_2 , N_2 e NH_3 no Leito-1 em função da variação da composição molar de hidrogênio no gás de entrada do reator.	64
4.29	Conversão em NH_3 em função do coeficiente de troca térmica (UA) de TCR-1 e de TCR-2.	65
4.30	Variação do calor trocado em TCR-1 e TCR-2 em função do coeficiente de troca térmica (UA) de TCR-1 e de TCR-2.	65
4.31	Temperatura de entrada dos leitos em função do coeficiente de troca térmica (UA) de TCR-1 e de TCR-2.	66

Lista de Tabelas

2.1	Considerações da literatura na modelagem de reatores de amônia. . .	10
2.2	Constantes para a equação do coeficiente de efetividade (DYSON e SIMON, 1968).	17
3.1	Faixa de variação para cada variável de processos estudada.	38
4.1	Parâmetros dos leitos catalíticos.	40
4.2	Dados de planta para a alimentação e saída do reator de amônia. . .	40
4.3	Dados de planta das temperaturas internas no reator.	41
4.4	Queda de pressão no reator de amônia de acordo com dados de planta e dados simulados pelo modelo.	45
4.5	Norma infinita para análise de malha julgando a variável concentração de NH_3	47
4.6	Norma infinita para análise de malha julgando a variável de temperatura.	47
4.7	Comparação entre os dados de planta e os resultados da simulação sem ajuste.	48
4.8	Desvios entre os dados simulados e os dados industriais, para diferentes combinações de β para o Leito-1 e para o Leito-2, considerando a taxa de reação dada pela Equação DYSON e SIMON (1968).	50
4.9	Desvios entre os dados simulados e os dados industriais, para diferentes combinações de β para o Leito-1 e para o Leito-2, considerando a taxa de reação dada pela Equação NIELSEN (1968).	50
4.10	Valores de β e UA para ajuste do modelo aos dados de planta. . . .	51
4.11	Comparação entre os dados de planta e os resultados da simulação com ajuste.	51
4.12	Conversão em amônia para variações da razão estequiométrica dos reagentes hidrogênio e nitrogênio	64

Lista de Símbolos

A_1	Constante [$\text{m}^3\text{s}/\text{kmol}$], p. 30
A_2	Constante [$\text{m}^3\text{s}/\text{kJ}$], p. 30
A_3	Constante [-], p. 30
A_4	Constante [-], p. 30
A_5	Constante [-], p. 30
C_i	Concentração molar do componente i [kmol m^{-3}], p. 26
$C_{i,e}$	Concentração molar do componente i na entrada do leito catalítico [kmol m^{-3}], p. 26
C_{ref}	Concentração de referência [kmol m^{-3}], p. 28
$D_{1,i}$	Coefficiente de difusividade do componente 1 no componente i [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], p. 28
$D_{i,M}$	Coefficiente de difusividade do componente i na mistura [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], p. 28
De_M	Coefficiente efetivo de difusão mássica [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$], p. 26
E_{ref}	Energia específica de referência [kJ kmol^{-1}], p. 28
K_3	Constante de equilíbrio de adsorção [-], p. 13
K_a	Constante de equilíbrio [-], p. 13
L	Altura do leito [m], p. 27
N_{Comp}	Número total de componentes da mistura gasosa [-], p. 28
P	Pressão [atm], p. 15
P_i	Pressão parcial do componente i [bar], p. 13

P_{ref}	Pressão de referência [atm], p. 28
Pe	Número de Péclet mássico [-], p. 29
Pe_t	Número de Péclet térmico [-], p. 29
R	constante universal dos gases [1,987 cal K ⁻¹ mol ⁻¹], p. 13
R_{ext}	Raio externo (entrada) do leito catalítico [m], p. 26
R_{int}	Raio interno (saída) do leito catalítico [m], p. 26
R_{ref}	Raio de referência [m], p. 28
T	Temperatura [K], p. 13
T_{ref}	Temperatura de referência [K], p. 28
UA	Coefficiente de troca térmica do trocador de calor [kW K ⁻¹], p. 65
$\Delta\hat{H}$	Calor de reação [kJ kmol ⁻¹], p. 16
\Re	Taxa de reação [kmolNH ₃ m ⁻³ h ⁻¹], p. 26
Ξ	Sítio vazios [-], p. 12
β	Coefficiente de desativação do catalisador [-], p. 27
δ	Coefficiente de efetividade [-], p. 16
ϵ	Energia adimensional [-], p. 28
η	Conversão de nitrogênio [-], p. 16
\hat{H}	Entalpia da mistura gasosa [kJ kmol ⁻¹], p. 26
\hat{H}_e	Entalpia da mistura gasosa na entrada do leito catalítico [kJ kmol ⁻¹], p. 26
\hat{H}_{ref}	Entalpia da mistura gasosa de referência [kJ kmol ⁻¹], p. 28
μ	Viscosidade dinâmica da mistura [Pas], p. 26
μ_{ref}	Viscosidade dinâmica de referência da mistura [Pas], p. 28
ν_i	Coefficiente estequiométrico do componente i [-], p. 26
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade do componente i [-], p. 15

ρ_e	Massa específica na entrada do leito catalítico [kg/m ³], p. 26
ρ	Massa específica [kg m ⁻³], p. 26
ρ_{ref}	Massa específica de referência [kg m ⁻³], p. 28
ε	Fração de vazios [-], p. 26
a_i	Atividade do componente i [-], p. 13
b_i	Constantes [-], p. 16
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador [m], p. 26
$d_{1,2}$	Diâmetro molecular entre os compostos [Å], p. 28
f_i	Fugacidade do componente i [atm], p. 15
f_i°	Fugacidade do componente i na condição padrão definida [atm], p. 15
k_H	Coefficiente de condutividade térmica [W m ⁻¹ K ⁻¹], p. 26
k_d	Constante de taxa de reação direta [kmol m ⁻³ h ⁻¹], p. 13
k_r	Constante de taxa de reação reversa [kmol m ⁻³ h ⁻¹], p. 13
r	Raio [m], p. 26
r^*	Raio adimensional [-], p. 28
r_{NH_3}	Taxa de reação [kmolNH ₃ m _{cat} ⁻³ h ⁻¹], p. 13
v	Velocidade do fluxo [m s ⁻¹], p. 26
v_e	Velocidade do fluxo na entrada do leito catalítico [m s ⁻¹], p. 26
v_{ref}	Velocidade do fluxo de referência [m s ⁻¹], p. 28
w	Constante [-], p. 13
y_i	Fração molar componente i no gás [-], p. 15
C_i^*	Concentração do componente i adimensional [-], p. 28
M_i	Massa molar do componente i [kg kmol ⁻¹], p. 28
P^*	Pressão adimensional [-], p. 28
T^*	Temperatura adimensional [-], p. 28

μ^*	Viscosidade adimensional [-], p. 28
ρ^*	Massa específica adimensional [-], p. 28
v^*	Velocidade do fluxo adimensional [-], p. 28
H^*	Entalpia adimensional [-], p. 28

Lista de Abreviaturas

CTS	<i>Shift</i> de baixa temperatura, p. 5
Cp	Compressor, p. 24
EMSO	<i>Environment for Modeling, Simulation, and Optimization</i> , p. 25
HTS	<i>Shift</i> de alta temperatura, p. 5
TCR	Trocador de calor interno ao reator, p. 24
TC	Trocador de calor, p. 24
Tb	Turbina, p. 24
Vs	Vaso <i>flash</i> , p. 24

Capítulo 1

Introdução

A amônia é um dos compostos mais produzidos no mundo. Ela é matéria-prima para vários produtos como desinfetantes, tintas, plásticos, explosivos, produtos farmacêuticos, dentre outros. Sua maior aplicação, mais de 80% da amônia produzida, está destinada à fabricação de fertilizantes para o uso de produção de alimentos; e esta demanda continua a aumentar dado o crescimento populacional global (Figura 1.1). Ao mesmo tempo, a economia mundial força os produtores de amônia a otimizar seu custo de operação devido ao preço de mercado (BRAY *et al.*, 2014). Neste contexto, cresce também a necessidade de melhorias na produção de amônia visando principalmente a eficiência do processo.

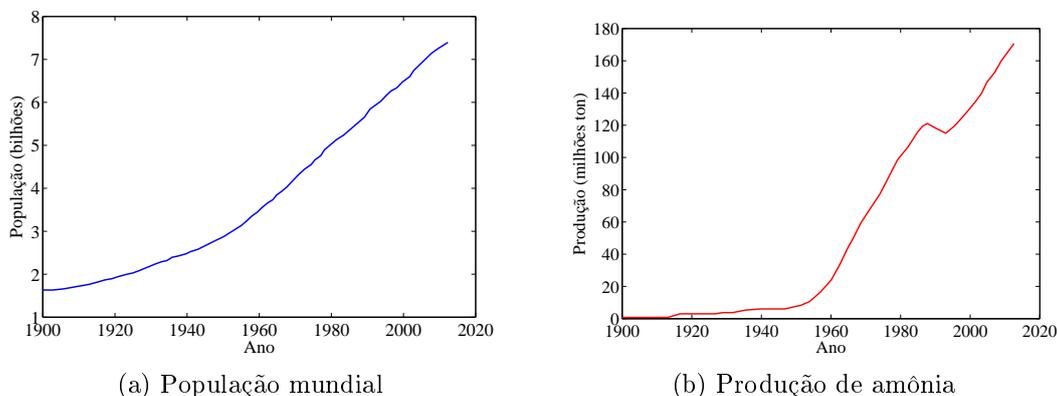


Figura 1.1: Produção de amônia e crescimento populacional ao longo dos anos (adaptado de BRAY *et al.* (2014)).

O método de Haber-Bosch é o mais conhecido e utilizado para a produção de amônia, tendo sido iniciado por Fritz Haber, em 1908, que patenteou um processo catalítico a alta pressão que combinava nitrogênio atmosférico e gás hidrogênio para formação de amônia. Cinco anos depois, Carl Bosch e sua equipe estudaram, em escala industrial, o potencial do processo de Haber e construíram a primeira planta industrial de amônia (BRAY *et al.*, 2014). A sequência básica desse processo, utili-

zado pela indústria ao longo dos anos, consiste nas etapas de purificação do gás de alimentação, reformas primária e secundária, conversão de *shift*, remoção de CO₂, metanação, *loop* de síntese e ciclo de refrigeração.

A obtenção das melhores condições operacionais durante o *loop* de síntese no processo é importante para o melhor desempenho do reator de amônia. Define-se *loop* de síntese a etapa do processo de produção de amônia que envolve a compressão do gás de processo, a sequência de trocas de calor, a reação de síntese e o reciclo de parte do efluente do reator de amônia. Como a reação de formação de amônia ocorre a altas pressões e altas temperaturas, a compressão e as trocas de calor são importantes para que o gás de processo atinja as condições necessárias para a síntese de amônia no reator. O reciclo torna-se essencial pela baixa conversão em amônia por passe no reator.

O reator de síntese é o coração da planta de produção. Vários fatores podem influenciar a produção de amônia e a estabilidade do reator, como as condições operacionais (temperatura, vazão, alimentação de reagente, concentração de inertes, *etc.*), a cinética da reação, a termodinâmica e as propriedades catalíticas. Logo, uma análise de desempenho do reator torna-se importante pelo controle de temperatura nos leitos catalíticos, já que a reação envolvida é reversível e altamente exotérmica. Além da maximização da produção de amônia, o cenário internacional também demanda por baixos custos de produção. As análises de eficiência são vistas como um ótimo meio para redução de custos de manufatura. Estas são capazes de gerar retornos atrativos imediatos e de providenciar robustez na sustentabilidade e rentabilidade das operações (TAVARES *et al.*, 2013).

Estudos na literatura incluem a modelagem e a simulação do reator de síntese de amônia para encontrar as melhores condições operacionais. A fim de se obter uma produção ótima de amônia, muitos projetos de reatores têm sido desenvolvidos ao longo dos anos. Apesar do método de produção de amônia ser um processo muito estudado, não se encontra na literatura trabalhos sobre a análise de desempenho para o reator em estudo neste trabalho. O reator de síntese de amônia considerado aqui é um modelo Haldor Topsøe S-200 (BRAY *et al.*, 2014), que possui fluxo radial e é composto por dois leitos catalíticos fixos e dois trocadores de calor. Um permutador está localizado entre os leitos e o outro após o segundo leito, trocando calor entre as correntes de alimentação e de saída do reator.

Assim, este trabalho visa à modelagem e a simulação de um reator de síntese de amônia, a fim de analisar a influência das trocas energéticas e das variáveis de processos, na produção de amônia, ao longo do conversor. Os resultados obtidos poderão ser utilizados para a busca de melhor eficiência de produção numa planta industrial que utilize o reator de síntese de amônia estudado.

1.1 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho está voltado a análise de desempenho de um reator de síntese de amônia. Seguindo esse escopo, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- ∞ Simulação da etapa de *loop* de síntese, presente no processo de produção de amônia em que se encontra o reator estudado;
- ∞ Modelagem rigorosa e simulação do reator de síntese de amônia, em estado estacionário, considerando as trocas térmicas e as integrações entre as correntes no interior do próprio reator;
- ∞ Calibração do modelo industrialmente, com uso de dados reais da planta de produção de amônia;
- ∞ Avaliação da influência das variáveis de processo e análise das melhores condições de operação, visando sempre a maior produção de amônia e envolvendo o menor gasto de recursos possível.

A partir destes objetivos, um modelo matemático para o reator de síntese de amônia, que considera as trocas térmicas e as integrações entre as correntes no interior do próprio reator, foi desenvolvido. Os resultados obtidos foram avaliados e comparados com resultados já reportados pela literatura.

1.2 Estrutura da dissertação

A dissertação foi escrita em cinco capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma introdução ao tema e a contextualização do estudo, além dos objetivos da obra.

O Capítulo 2 traz uma revisão da literatura sobre o processo de produção de amônia, uma revisão sobre a modelagem dos reatores de amônia, a influência das variáveis de operação na produção, os modelos matemáticos que descrevem a cinética e o calor de reação, além de um tópico que comenta sobre a importância da análise de desempenho.

O Capítulo 3 aborda a metodologia utilizada neste trabalho, descrevendo a modelagem matemática desenvolvida para o reator, detalhes sobre a implementação numérica e sobre a realização das análises de desempenho.

Os Capítulos 4 e 5 trazem, respectivamente, os resultados obtidos e as conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 Processo de síntese de amônia

O processo de Haber-Bosch é o mais importante para a obtenção da amônia atualmente. Neste processo, gás nitrogênio (proveniente do ar) reage com gás hidrogênio (geralmente derivado do gás natural) a alta temperatura e pressão junto a um catalisador de ferro (Equação 2.1). Na indústria, a reação geralmente acontece na presença de inertes, como metano (CH₄) e argônio (Ar).



O processo de produção de amônia consiste basicamente nas etapas de reforma catalítica, *shift*¹, remoção de CO₂, metanação e unidade de conversão (COKER, 2001). O fluxograma da Figura 2.1 mostra, de forma simplificada, o processo de síntese de amônia. Inicia-se com a passagem do gás natural pelo dessulfurizador e, antes de ser enviado ao reformador primário, este gás é misturado com vapor e aquecido até uma temperatura de 500 - 600°C (TAVARES *et al.*, 2013). Na reforma primária, o gás de processo, junto a um catalisador de níquel, reage produzindo hidrogênio (Equações 2.2 e 2.3).



O gás de processo segue da reforma primária para a reforma secundária. Nesta etapa, ar atmosférico (21,0% de O₂, 78,05% de N₂ e 0,95% de Ar) é adicionado para suprir a demanda de 3:1 de hidrogênio e nitrogênio para o gás de síntese. O ar também fornece o oxigênio necessário para a reação de combustão do metano,

¹Formalmente, *water gas shift reaction* ou reação de deslocamento gás d'água, é a reação que promove a conversão do monóxido de carbono em CO₂ e da água em H₂.

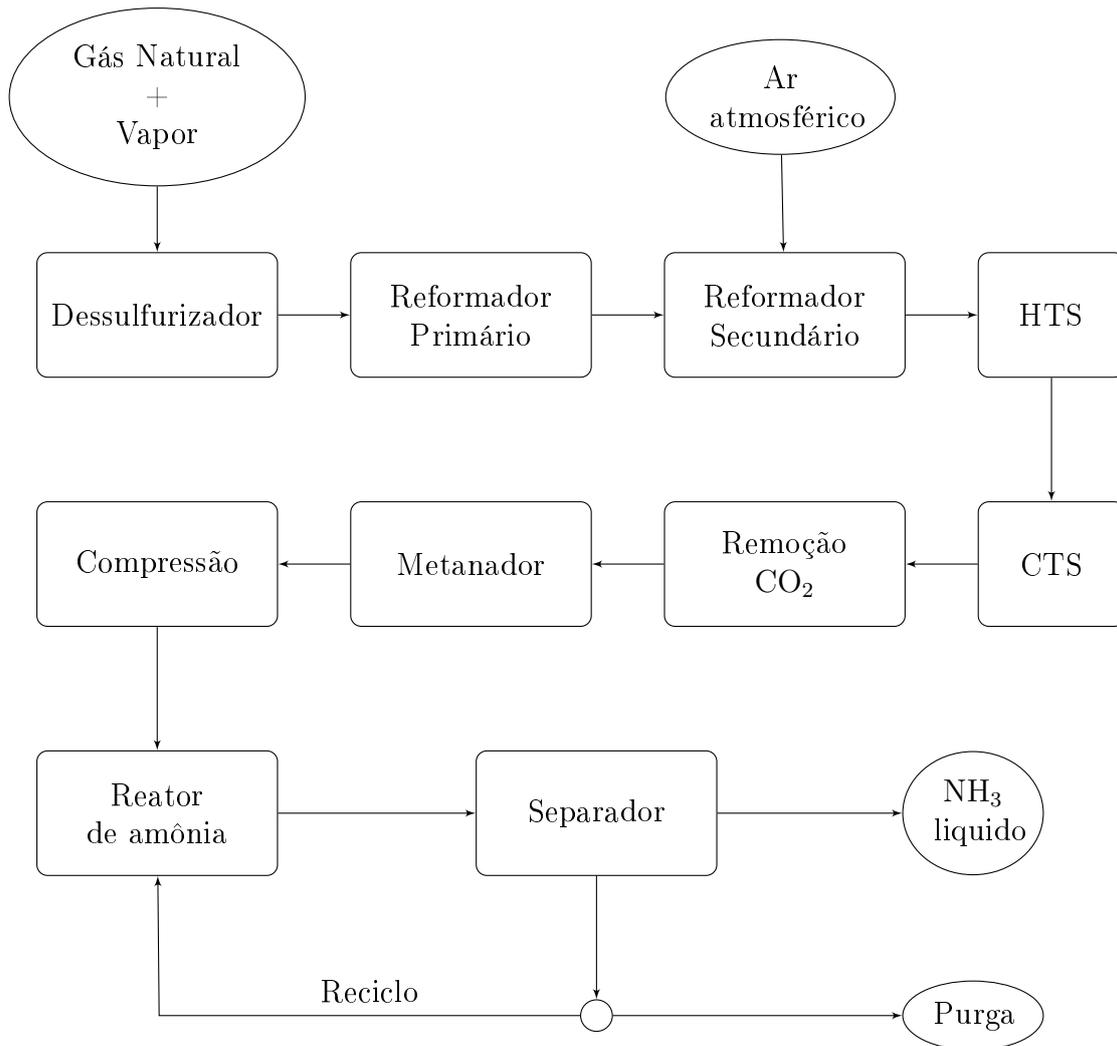


Figura 2.1: Fluxograma simplificado do processo de síntese de amônia.

sendo que o calor de combustão é utilizado no processo (COKER, 2001). Na reforma secundária, além da reação de combustão, ocorrem também as mesmas reações da reforma primária (Equações 2.2 e 2.3).

Da reforma secundária, o gás de síntese segue para o processo de *shift*, responsável por converter o monóxido de carbono em dióxido de carbono (Equação 2.3). A etapa de *shift* é composta geralmente pelo reator de *shift* de alta temperatura (HTS) e pelo reator de *shift* de baixa temperatura (CTS).

O gás carbônico (CO_2) produzido ao longo do processo é então removido do gás de síntese. O CO_2 pode ser removido por um processo de absorção seguido de adsorção, facilitado por uma queda de pressão com aumento de temperatura. Após esta etapa, os traços restantes de CO e CO_2 são removidos no metanador (Equações 2.4 e 2.5). A água resultante do processo de metanação é condensada e o metano produzido segue na corrente do gás de síntese, atuando como inerte na reação de síntese da amônia.



O gás de síntese purificado é então comprimido em uma série de compressores centrífugos, com resfriadores entre estágios, até alcançar a pressão necessária para a reação de formação de amônia. Depois de misturado com a corrente de reciclo, o gás de síntese seco vai para a unidade de conversão. A reação, em geral, ocorre entre 450-600°C sobre um catalisador de ferro, de acordo com a Equação 2.1. Como a conversão em amônia por passe no reator está em torno de 20 a 30%, o reciclo torna-se muito importante para o processo de produção. Logo, o efluente do reator é resfriado e, enquanto a amônia produzida é condensada, o efluente vapor é misturado com gás de síntese fresco e retorna para o reator (COKER, 2001); (TAVARES *et al.*, 2013). Uma corrente de purga deve existir para evitar o acúmulo de inertes, principalmente metano e gás argônio.

Além deste processo de reforma a vapor do gás natural, amplamente o mais utilizado, a amônia pode ainda ser produzida por dois outros processos: oxidação parcial de um óleo combustível pesado ou resíduo de vácuo e gaseificação de carvão (RAFIQUL *et al.*, 2005). O processo de oxidação parcial, de modo geral, requer mais energia que o processo por meio de reforma a vapor, entretanto possui como vantagem a grande flexibilidade de matérias-primas (PHYLIPSEN *et al.*, 2002). De acordo com RAFIQUL *et al.* (2005), por não ser um processo nem economicamente ou ambientalmente viável, a gaseificação de carvão já não é utilizada para produção de amônia em muitos países. O reator de síntese em estudo neste trabalho pertence a uma planta industrial de produção de amônia em operação que utiliza o processo de reforma a vapor do gás natural.

2.2 Modelagem de reatores de amônia

A modelagem e simulação da síntese de amônia tem sido de grande importância para os processos industriais. Muitos autores tem estudado a modelagem matemática para o reator de amônia a fim de aplicá-la para a análise das condições operacionais, controle de processo e/ou otimização do reator.

Como abordado anteriormente, a síntese de amônia, baseada no processo de Haber-Bosch, ocorre a alta temperatura e alta pressão. Por se tratar de uma reação altamente exotérmica, os reatores requerem um sistema de resfriamento para que altas conversões de amônia possam ser atingidas (AZARHOOSH *et al.*, 2014). Assim, a modelagem do reator inclui a síntese de amônia, que ocorre nos leitos catalíticos, e o resfriamento da corrente de gás no interior do reator.

BRAY *et al.* (2014) enfatizam que muitos reatores têm sido desenvolvidos, em diferentes projetos, visando principalmente a obtenção de um melhor controle de temperatura entre os leitos e a redução dos custos energéticos pela maximização de calor trocado.

O resfriamento entre os leitos do reator se faz necessário para que a reação fique longe das condições de equilíbrio (ARIS, 1960). Na indústria, a mistura de reação pode ser resfriada de forma direta, por *quench*, ou com uso de trocador de calor interno. Os trocadores de calor internos ficam dispostos entre os leitos para que a carga possa ser resfriada antes da entrada no segundo leito, sem que ocorra contato ou diluição com os reagentes. No tipo *quench*, reagentes frescos, que provêm do *bypass* da vazão de entrada, são adicionados entre os leitos para que, com a diluição dos reagentes, ocorra o resfriamento (JENNINGS, 1991).

O reator de síntese de amônia pode ser encontrado com a configuração de fluxo axial, radial ou axial-radial. A maioria dos reatores industriais modernos usam o fluxo radial, pois este arranjo permite lidar com grandes volumes de catalisador e diâmetros de partículas pequenas, o que aumenta a eficiência do catalisador, sem quedas de pressão consideráveis (PEDEMERÁ *et al.*, 1999). BRAY *et al.* (2014) afirmam que a maioria dos primeiros reatores eram de fluxo axial. Neste tipo de reator, para aumento da capacidade de produção, é necessário o aumento dos leitos, que tornam-se tão altos que causam um aumento da queda de pressão, demandando então partículas de catalisador de grande tamanho. Entretanto, o uso de grandes partículas de catalisador diminui o efeito de sua atividade devido ao maior caminho de difusão no interior do catalisador.

De acordo com BRAY *et al.* (2014), em 1966, Topsøe criou um reator de fluxo radial que reduzia a queda de pressão e permitia o uso de partículas de catalisadores menores, o que resultava numa produção de amônia muito maior. Após alguns anos estudando seu projeto de reator, Topsøe lançou o modelo Topsøe S-200, um reator de fluxo radial, com dois leitos catalíticos fixos, um trocador de calor entre os leitos e um trocador de calor opcional depois do segundo leito, sendo este até hoje o reator mais utilizado em plantas de produção de amônia (BARTELS *et al.*, 2003). A Figura 2.2 apresenta as duas configurações do modelo de reator Topsøe S-200, com a linha contínua (—) representando a configuração do reator com um trocador de calor entre os leitos, e a linha tracejada (- -) representando o trocador de calor opcional, localizado após o segundo leito, que troca calor com a corrente que sai do reator.

As considerações assumidas para a modelagem de um reator de síntese de amônia variam de acordo com o projeto do mesmo. DASHTI *et al.* (2006) e AZARHOOSH *et al.* (2014) consideram a variação axial e unidimensional das variáveis para as equações de conservação de massa e energia, em estado estacionário, para o estudo

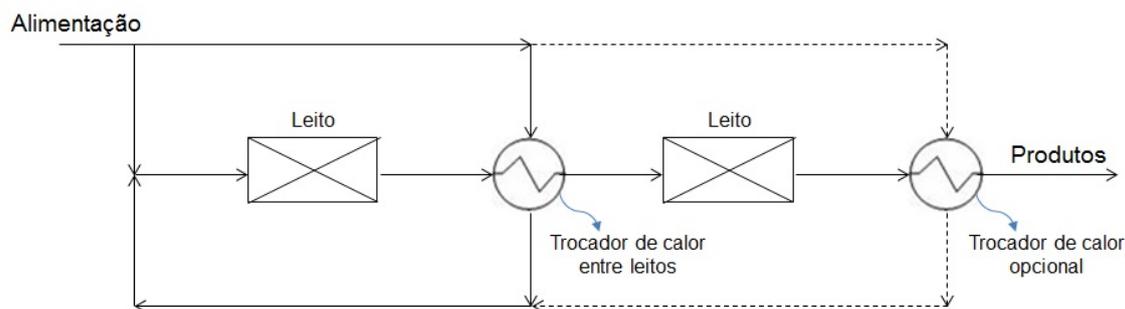


Figura 2.2: Fluxograma simplificado do reator modelo Haldor Topsøe S-200.

do reator horizontal apresentado na Figura 2.3. Neste reator, a alimentação de gás passa através do casco e segue para o trocador de calor, onde a temperatura da mistura aumenta, e então para o Leito-1. A saída do primeiro leito, que têm alta temperatura, é resfriada nos tubos do trocador de calor, antes de seguir para a entrada do Leito-2, e posteriormente para o Leito-3. Enquanto DASHTI *et al.* (2006) consideraram o modelo pseudo-homogêneo, AZARHOOSH *et al.* (2014) assumiram a modelagem heterogênea.

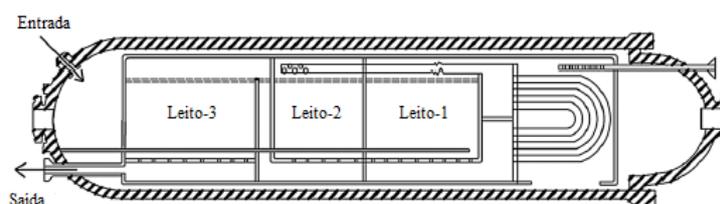


Figura 2.3: Reator de amônia horizontal, com três leitos catalíticos e um trocador de calor (adaptado de AZARHOOSH *et al.* (2014)).

CARVALHO *et al.* (2014) e ELNASHAIE *et al.* (1988b) também consideraram a variação axial do modelo, porém para reatores com configuração vertical. ELNASHAIE *et al.* (1988b), que estudaram a simulação e otimização do reator apresentado na Figura 2.4, assumiram ainda modelagem heterogêneo, em estado estacionário e com queda de pressão desprezível.

PEDEMERA *et al.* (1999) realizaram a análise de estabilidade e a otimização de um reator de fluxo radial semelhante ao estudado neste trabalho, porém sem a presença do trocador de calor que troca calor com a corrente de saída do reator (trocador de calor opcional da Figura 2.2). Eles consideraram em seu estudo a modelagem heterogênea unidimensional e a queda de pressão desprezível. ESTURILO (2011), estudou a aplicação de controle preditivo econômico num reator de mesmo modelo ao estudado neste trabalho.

PANAHANDAH *et al.* (2003) modelaram e simularam um reator, com fluxo axial-radial, como o apresentado na Figura 2.5. No modelo bidimensional desenvol-

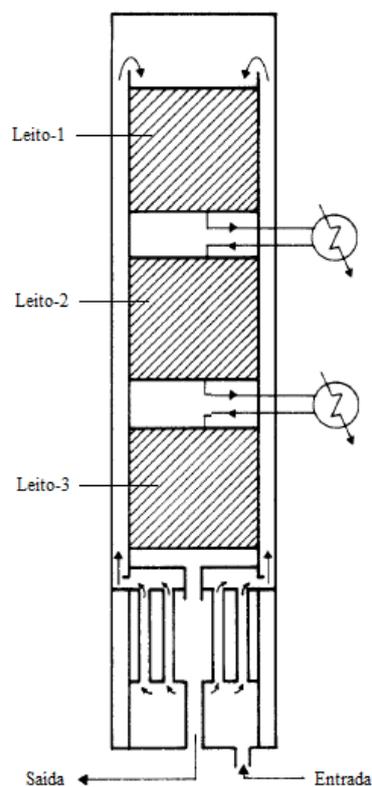


Figura 2.4: Reator de amônia vertical, com três leitos catalíticos e trocadores de calor entre os leitos (adaptado de ELNASHAIE *et al.* (1988b)).

vido, considerou-se a operação em estado estacionário e a resistência de transporte externo, entre as partículas de catalisador e o gás, desprezível.

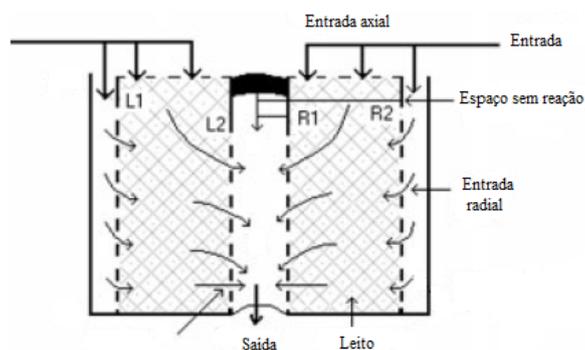


Figura 2.5: Reator de amônia vertical, com um leito catalítico e fluxo radial-axial (adaptado de PANAHANDER *et al.* (2003)).

A Tabela 2.1 apresenta um resumo dos trabalhos encontrados na literatura e suas considerações. É possível observar que, dentre todos os trabalhos, nenhum deles teve seu estudo voltado para a análise de desempenho do reator de amônia, considerando em sua modelagem a influência da integração energética entre as correntes internas do reator.

Tabela 2.1: Considerações da literatura na modelagem de reatores de amônia.

Autor	Ano	Leitos	TC/ Quench	Estacionário/ Dinâmico	Axial/ Radial	Heterogêneo	Queda Pressão	Efeito Difusão	Análise Integração Energética
ELNASHAIE <i>et al.</i> (a)	1988	3	ambos	Estacionário	axial	sim	não	sim	não
ELNASHAIE <i>et al.</i> (b)	1988	4	TC	Estacionário	axial	sim	não	sim	não
ANDERSON	1999	1	TC	Dinâmico	axial	não	sim	sim	não
PEDERNERA <i>et al.</i>	1999	2	TC	Estacionário	radial	sim	não	sim	não
PANAHANDEH <i>et al.</i>	2003	1	n.a.	Estacionário	ambos	não	sim	não	não
DASHTI <i>et al.</i>	2006	3	ambos	Estacionário	axial	não	sim	não	não
ESTURILIO	2011	2	TC	Estacionário	axial	não	sim	não	não
AZARHOOSH <i>et al.</i>	2014	3	ambos	Estacionário	axial	sim	sim	sim	não
CARVALHO <i>et al.</i>	2014	3	TC	Estacionário	axial	não	não	não	não
Este trabalho	2016	2	TC	Estacionário	radial	não	sim	não	sim

2.2.1 Variáveis de processo e o reator de síntese de amônia

Para alcançar a produção ótima de amônia, um balanço entre as diversas condições operacionais, a cinética da reação, a termodinâmica, além das propriedades de síntese do catalisador (BRAY *et al.*, 2014), se fazem necessários.

A amônia obtida a partir de hidrogênio e nitrogênio é sintetizada por uma reação exotérmica reversível, logo sua taxa de conversão está limitada pelo equilíbrio termodinâmico da reação (ABASHAR, 2003). De acordo com NICOL *et al.* (1998), quando reações exotérmicas reversíveis ocorrem em reatores adiabáticos, altas conversões de equilíbrio são atingidas a partir de baixas temperaturas de alimentação. Entretanto, baixas temperaturas de operação implicam numa menor taxa de reação. Ainda é observado por AZARHOOSH *et al.* (2014) que, em geral, conforme a temperatura de entrada aumenta, a conversão na saída do reator também aumenta, mas a inclinação da curva de conversão em amônia tende a ser menor. Por exemplo, dada uma pressão constante, a conversão em amônia irá aumentar com o aumento da temperatura de entrada até certo limite, mas acima deste, devido a restrição de equilíbrio da reação, o aumento da temperatura de entrada irá decrescer a conversão final na saída do reator.

ABASHAR (2003) verificou que, em reatores adiabáticos, o aumento da temperatura ao longo do reator é um fator que afeta a queda da conversão máxima sobre condições adiabáticas. Isto provavelmente ocorre porque o aumento da temperatura ao longo do comprimento do reator aumenta a taxa de reação intrínseca, decresce a constante de equilíbrio e aumenta a difusividade efetiva. O efeito da temperatura no fator de efetividade e na constante de equilíbrio sobrepõe o efeito na difusividade efetiva e, como resultado global, tem-se o decréscimo da máxima conversão. De acordo com AZARHOOSH *et al.* (2014), o fator de efetividade mensura o efeito da limitação da difusão na taxa de reação global. Conforme a temperatura aumenta ao longo do reator, a resistência difusional aumenta e assim o fator de efetividade tende a decrescer. Nas seções de resfriamento entre os leitos catalíticos, o valor do fator de efetividade volta a crescer.

Com relação à influência da pressão, observa-se que o aumento desta aumenta a formação da amônia no reator (REIS, 1992). AZARHOOSH *et al.* (2014) ainda afirmam que, para qualquer pressão, existirá uma temperatura ótima na qual a conversão final é máxima e o aumento da pressão diminui essa temperatura ótima.

Os gases inertes também podem afetar a reação de formação de amônia. Por exemplo, os gases metano e argônio, mesmo presentes em pequenas quantidades no gás de síntese, se acumulam no processo com o passar do tempo e, dependendo do valor de sua concentração, podem chegar até a "apagar" a reação (REIS, 1992).

O reator de síntese de amônia ainda pode ser caracterizado como autotérmico,

desde que ocorra o pré-aquecimento da corrente de alimentação do leito catalítico dentro do próprio reator, com o calor liberado pela reação. BARTELS *et al.* (2003) afirmam que o termo autotérmico está relacionado com a presença de um ou mais trocadores de calor no reator que promovam o pré-aquecimento de reagentes pela troca de calor com os produtos. Nos reatores mais modernos, essa integração energética é frequentemente realizada com a presença de trocadores de calor entre os leitos.

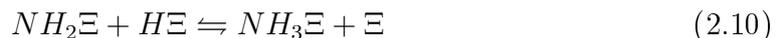
Como abordado neste tópico, diversas são as variáveis de processos que afetam o desempenho do reator. O controle da temperatura dos leitos está entre as maiores dificuldades do reator de amônia.

2.2.2 Modelos cinéticos e de calor de reação

Modelos matemáticos que descrevem a taxa de formação de amônia, o calor de reação e demais coeficientes envolvidos na reação de amônia foram pesquisados a fim de elaborar uma modelagem válida para o reator de estudo.

A síntese de amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio deve ocorrer sobre um catalisador ferroso a alta temperatura e alta pressão, necessárias para que se possa atingir uma taxa de reação suficiente. Algumas hipóteses para a síntese catalítica foram estabelecidas desde a década de 1930, e a maioria das equações de taxa de reação encontradas na literatura foram obtidas a partir destas hipóteses (RODRIGUES, 1984).

O catalisador de ferro é capaz de permitir a dessorção da amônia formada em sua superfície, como observado no mecanismo proposto descrito pelas Equações 2.6 a 2.11 (RODRIGUES, 1984). O símbolo Ξ representa os sítios vazios e $X\Xi$ são os compostos químicos adsorvidos.



Os reagentes são dissociados e adsorvidos na superfície do catalisador, antes que qualquer reação aconteça entre seus fragmentos e, então, após reagirem, o produto sofre a dessorção (HELLMAN *et al.*, 2006). De acordo com RODRIGUES (1984),

dependendo das hipóteses, a maioria das equações de taxa encontradas na literatura podem ser derivadas do mecanismo proposto acima. Essas hipóteses envolvem considerações sobre a etapa determinante, espécie(s) mais abundante(s) na superfície do catalisador e a natureza da superfície do catalisador.

O modelo cinético de TEMKIN e PYZHEV (1940), citado por ELNASHAIE e ELSHISHINI (1993), foi a primeira equação de taxa para síntese de amônia, derivada do mecanismo descrito pelas Equações 2.6 a 2.11, que obteve resultados satisfatórios. Admitiu-se como etapa determinante da reação a adsorção do nitrogênio atômico, sendo que esta espécie também era a principal adsorvida à superfície e que os calores de adsorção e dessorção do nitrogênio variavam linearmente com o grau de cobertura da superfície (RODRIGUES, 1984). O modelo utiliza a Equação 2.12 para cálculo da taxa de reação r_{NH_3} dada em $\text{kmolNH}_3 \text{ m}_{\text{cat}}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

$$r_{NH_3} = k_d P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha - k_r \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \quad (2.12)$$

$$k_d = 1,78954 \times 10^4 e^{-20800/(RT)} \quad (2.13)$$

$$k_r = 2,5714 \times 10^{16} e^{-47400/(RT)} \quad (2.14)$$

em que k_d e k_r são, respectivamente, as constantes de taxa de reação direta (Equação 2.13) e reversa (Equação 2.14) da reação de síntese de amônia (Equação 2.1), dadas em $\text{kmol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, α deve ser igual a 0,5 para catalisador de ferro, P_i é a pressão parcial de cada componente (bar), T é a temperatura (K) e R é a constante universal dos gases ($1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). BABU e ANGIRA (2005), ARAÚJO e SKOGESTAD (2008), LAŠŠÁK *et al.* (2010), ANGIRA (2011) e CARVALHO *et al.* (2014) utilizaram a Equação 2.12 em seus trabalhos para o cálculo da taxa de reação.

Outro modelo para taxa de reação foi obtido por NIELSEN (1968), citado por ELNASHAIE e ELSHISHINI (1993). Nielsen obteve uma equação diferente ao levar em conta a cobertura da superfície do catalisador, além da consideração de que a adsorção dissociativa do nitrogênio era a etapa lenta do processo. O modelo para taxa de reação de Nielsen é dado pela Equação 2.15.

$$r_{NH_3} = k_r \left[\frac{a_{N_2} K_a^2 - \frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3}}{\left(1 + K_3 \frac{a_{NH_3}}{a_{H_2}^w} \right)^{2\alpha}} \right] \quad (2.15)$$

$$k_r = 7,35 \times 10^{12} e^{-14111/(RT)} \quad (2.16)$$

$$K_3 = 3,07 \times 10^{-2} e^{19361/(RT)} \quad (2.17)$$

em que r_{NH_3} é a taxa de reação ($\text{kmolNH}_3 \text{ m}_{\text{cat}}^{-3} \text{ h}^{-1}$), k_r a constante de taxa de reação reversa obtida pela Equação 2.16 ($\text{kmol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$), K_a a constante de equilíbrio, K_3 a constante de equilíbrio de adsorção obtida pela Equação 2.17 ($\text{kmol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$), a_i a atividade dos componentes, T a temperatura (K), R a constante universal dos gases ($1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e α e w são parâmetros do modelo com valores de 0,75 e 1,5, respectivamente.

DYSON e SIMON (1968) modificaram o modelo proposto por TEMKIN (1950), que, por sua vez, provinha de modificações do modelo de TEMKIN e PYZHEV (1940), porém baseado no uso das atividades dos componentes ao invés da pressão parcial (ELNASHAIE e ELSHISHINI, 1993). O modelo proposto por DYSON e SIMON (1968) é dado pela Equação 2.18.

$$r_{NH_3} = 2k_r \left[K_a^2 a_{N_2} \left(\frac{a_{H_2}^3}{a_{NH_3}^2} \right)^\alpha - \left(\frac{a_{NH_3}^2}{a_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha} \right] \quad (2.18)$$

$$k_r = 8,849 \times 10^{14} e^{-40765/(RT)} \quad (2.19)$$

em que r_{NH_3} é a taxa de reação ($\text{kmolNH}_3 \text{ m}_{\text{cat}}^{-3} \text{ h}^{-1}$), k_r a constante de taxa de reação reversa obtida pela Equação 2.19 ($\text{kmol m}^{-3} \text{ h}^{-1}$), K_a a constante de equilíbrio, a_i a atividade dos compostos, T a temperatura (K), R a constante universal dos gases ($1,987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e α um parâmetro com o valor 0,5 ou 0,75.

A Equação 2.18, de DYSON e SIMON (1968), é utilizada em grande parte dos trabalhos para cálculo da taxa de reação, como em ELNASHAIE *et al.* (1988a), ELNASHAIE *et al.* (1988b), ABASHAR (2003), PANAHANDEH *et al.* (2003), DASHTI *et al.* (2006), ESTURILO (2011), AZARHOOSH *et al.* (2014).

Há na literatura outros modelos muito semelhantes ao descrito por DYSON e SIMON (1968). A equação para a taxa de reação de amônia de GUACCI *et al.* (1977) citato por ELNASHAIE e ELSHISHINI (1993) usa uma equação semelhante à Equação 2.18, porém a constante α tem o valor de 0,541 e a constante de taxa de reação reversa k_r igual a $1,041525 \times 10^{16} e^{-44421/(RT)}$.

RODRIGUES (1984) e ELNASHAIE e ELSHISHINI (1993) citam o modelo de TEMKIN *et al.* (1963) obtido a partir de um novo mecanismo de natureza associativa com duas etapas determinantes, Equações 2.20 e 2.21, e a reação da Equação 2.22 em equilíbrio (RODRIGUES, 1984).



Considerando ainda que a principal espécie adsorvida à superfície é o nitrogênio molecular, TEMKIN *et al.* (1963) obtiveram a taxa de reação como descrita na Equação 2.23.

$$r_{NH_3} = \frac{k_r P_{N_2}^{(1-\alpha)} [1 - P_{NH_3}^2 / (K_a P_{N_2} P_{H_2}^3)]}{\left[\frac{k_d}{P_{H_2}} + \frac{1}{K_a} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right]^\alpha \left[1 + \frac{k_d}{P_{H_2}} \right]^{(1-\alpha)}} \quad (2.23)$$

em que k_d e k_r são, respectivamente, as constantes de taxa de reação direta e reversa ($\text{kmol m}^{-3}\text{h}^{-1}$), K_a a constante de equilíbrio, α uma constante para o catalisador de ferro, P_i é a pressão parcial de cada componente (bar).

Para todos estes modelos cinéticos citados, as equações utilizadas para o cálculo das atividades a_i e da constante de equilíbrio K_a são descritas a seguir. A atividade de cada composto pode ser obtida da relação da atividade com a fugacidade, como descritas nas Equações 2.24 e 2.25.

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (2.24)$$

$$f_i = y_i \phi_i P \quad (2.25)$$

em que a_i é a atividade do componente i , f_i a fugacidade de cada componente, Equação 2.25, e f_i° a fugacidade do componente i na condição padrão definida (fugacidade do componente puro a pressão de 1 atm e temperatura do sistema), y_i é a fração molar de cada componente no gás, ϕ_i o coeficiente de fugacidade do componente i e P a pressão do sistema.

O coeficiente de fugacidade (ϕ_i) do hidrogênio segundo COOPER (1967) e SHAW e WONES (1964), citado por ELNASHAIE e ELSHISHINI (1993), é dado pela Equação 2.26. Já os coeficientes de fugacidade do nitrogênio e da amônia são dados pelas Equações 2.27 e 2.28, descritas segundo COOPER (1967) e NEWTON (1935), citados também por ELNASHAIE e ELSHISHINI (1993).

$$\phi_{H_2} = e^{\left\{ e^{(-3,8402T^{0,125}+0,541)} P - e^{(-0,1263T^{0,5}-15,980)} P^2 + 300e^{(-0,011901T-5,941)} \left(e^{-\frac{P}{300}} - 1 \right) \right\}} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \phi_{N_2} = & 0,93431737 + 0,3101804 \times 10^{-3}T + 0,295896 \times 10^{-3}P \\ & - 0,2707279 \times 10^{-6}T^2 + 0,4775207 \times 10^{-6}P^2 \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned} \phi_{NH_3} = & 0,1438996 + 0,2028538 \times 10^{-2}T + 0,4487672 \times 10^{-3}P \\ & - 0,1142945 \times 10^{-5}T^2 + 0,2761216 \times 10^{-6}P^2 \end{aligned} \quad (2.28)$$

em que T é a temperatura (K) e P a pressão (atm). Não encontrou-se no artigo utilizado como referência a faixa de validade para estas equações de coeficientes de atividade.

A constante de equilíbrio K_a pode ser obtida a partir da equação de GILLESPIE e BEATTIE (1930) (Equação 2.29). A temperatura T deve estar em Kelvin. Também não foi possível encontrar a faixa de validade para esta equação de constante de equilíbrio.

$$\begin{aligned} \log_{10} K_a = & -2,691122 \log_{10} T - 5,519265 \times 10^{-5}T + 1,848863 \times 10^{-7}T^2 \\ & + \frac{2.001,6}{T} + 2,6899 \end{aligned} \quad (2.29)$$

O coeficiente de efetividade δ pode ser calculado por uma relação empírica ou por um modelo de aproximação da reação de difusão. DYSON e SIMON (1968) apresentaram uma equação empírica (Equação 2.30) para o cálculo do coeficiente de efetividade de partículas que possuem de 6 a 10 mm de tamanho, já que estão sujeitas a restrições de difusão em sua estrutura porosa.

$$\delta = b_0 + b_1T + b_2\eta + b_3T^2 + b_4\eta^2 + b_5T^3 + b_6\eta^3 \quad (2.30)$$

em que η é a conversão em amônia (calculada a partir da conversão de nitrogênio) e T a temperatura em (K). Os coeficientes b_i são obtidos em função da pressão de acordo com a Tabela 2.2. A conversão, η , é referente a uma mistura composta por uma razão molar de 3:1 de $H_2:N_2$ e com 12,7% de inertes.

O calor de reação pode ser obtido pela equação de GILLESPIE e BEATTIE (1930):

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H} = & -4,184 \left(0,54526 + \frac{840,609}{T} + \frac{459,734 \times 10^6}{T^3} \right) P - 22,3712T \\ & - 1,0565 \times 10^{-3}T^2 + 7,0779 \times 10^{-6}T^3 - 38313,2646 \end{aligned} \quad (2.31)$$

em que o calor $\Delta \hat{H}$ é o calor de reação (kJ kmol^{-1}), P a pressão (atm) e T a temperatura (K). Esta equação mensura de forma satisfatória o calor de reação

Tabela 2.2: Constantes para a equação do coeficiente de efetividade (DYSON e SIMON, 1968).

Constantes	Pressão		
	150 atm	225 atm	300 atm
b_0	-17,539096	-8,2125534	-4,6757259
b_1	0,07697849	0,03774149	0,02354872
b_2	6,900548	6,190112	4,687353
b_3	$-1,082790 \times 10^{-4}$	$-5,354571 \times 10^{-5}$	$-3,463308 \times 10^{-5}$
b_4	-26,42469	-20,86963	-11,28031
b_5	$4,927648 \times 10^{-8}$	$2,379142 \times 10^{-8}$	$1,540881 \times 10^{-8}$
b_6	38,93727	27,88403	10,46627

quando a temperatura varia de 0-600°C e a pressão de 1-1000 atm.

O calor de reação também pode ser obtido da equação de KAZARNOVSKII (1945) citado por GAINES (1977), com $\Delta\hat{H}$ em kJ kmol⁻¹ de NH₃:

$$\begin{aligned} \Delta\hat{H} = & -53.307,5145 + 2,4149(P - 300) + 0,0292(P - 300)^2 \\ & + 1,8671 \times 10^{-5}(P - 300)^3 + 1,4743 \times 10^{-7}(P - 300)^4 \\ & + 10,062 \left(1391 - \frac{T}{1,8} \right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

em que P é a pressão (atm) e T a temperatura (K). Esta equação foi baseada numa mistura contendo 17,6% de NH₃ e razão molar de 3:1 para H₂:N₂.

2.3 Análise de desempenho no processo de síntese de amônia

A análise de desempenho da produção de amônia no reator tem sido objeto de estudo de vários autores como RAFIQUIL *et al.* (2005), WORRELL e BLOK (1994) e PHYLIPSEN *et al.* (2002). Tem-se buscado, ao longo dos anos, a identificação de perdas energéticas e as possíveis alternativas para redução dos recursos de produção. Apesar dos avanços nas pesquisas, existem ainda muitas oportunidades para a melhoria da eficiência nas plantas de síntese de amônia.

A análise de desempenho é um ótimo recurso para redução de custos industriais. Sua aplicação pode ser útil na indústria para mudanças no consumo de energia, no estabelecimento de políticas de eficiência de produção, na determinação de restrições estruturais, na substituição de processos tecnológicos, na seleção de matérias-primas que demandem menor recursos, além de contribuir ao alcance de metas ambientais, como redução de emissão de gases (TAVARES *et al.*, 2013).

RAFIQUL *et al.* (2005) discutem algumas possibilidades para o aumento do desempenho do reator em plantas de produção de amônia já existentes. Os autores citam a mudança do projeto do reator, que passa a ser mais eficiente com o uso de trocadores de calor internos do que com o uso de *quench*, já que os trocadores de calor permitem a recuperação do calor de reação.

A síntese de amônia também pode evitar perdas com o uso de melhores catalisadores e com ajustes na etapa do *loop* de síntese do processo. Minimizar a concentração de amônia no reciclo pode aumentar a capacidade da planta de produção. Além disso, amônia e hidrogênio também podem ser recuperados do gás de purga (RAFIQUL *et al.*, 2005). Algumas unidades modernas de amônia já possuem a saída do gás de purga equipada com membranas para recuperação de hidrogênio (WORRELL e BLOK, 1994).

Na indústria, a produção da planta de amônia pode ser melhorada por meio de análises de desempenho que envolvam as variáveis do processo. RAFIQUL *et al.* (2005) afirmam que o aumento do custo do gás natural tem estimulado a redução de consumo deste composto nas plantas de produção de amônia. A redução do gás natural e de outros recursos utilizados tem sido obtida através do desenvolvimento tecnológico e aumento da eficiência da produção.

Assim, neste trabalho, buscou-se analisar o desempenho do reator de amônia no *loop* de síntese por estudos que visavam a maior conversão nas melhores condições operacionais e com uso de menores recursos de produção.

Capítulo 3

Metodologia

Para a simulação e calibração do modelo do reator de amônia, e posterior estudo das análises de desempenho, além dos dados industriais disponíveis, é necessário ainda a informação da vazão de alimentação do reator, que não é mensurada em planta. Logo, a modelagem e a simulação de toda a etapa do *loop* de síntese no processo de produção de amônia foram realizadas para que o valor dessa vazão pudesse ser obtido.

A modelagem do *loop* de síntese de amônia foi desenvolvida a partir de cada equipamento presente nesta etapa do processo. Foram utilizados modelos já pré-definidos, disponíveis no simulador de processos EMSO - *Environment for Modeling, Simulation, and Optimization* (SOARES, 2006), para a modelagem desses equipamentos.

O reator de amônia foi modelado considerando a presença dos leitos catalíticos e dos trocadores de calor internos, além da integração das correntes no interior do conversor. Uma modelagem rigorosa, em estado estacionário, foi desenvolvida para a simulação dos leitos catalíticos. Dentre os diversos modelos cinéticos e de calor de reação encontrados na literatura para a síntese da amônia, buscaram-se aqueles que melhor representavam os resultados esperados, de acordo com os dados industriais. Todas as metodologias empregadas para a elaboração do modelo do leito catalítico estão descritas neste capítulo.

O modelo do reator de amônia completo foi calibrado industrialmente, focando os aspectos térmicos e composicional. Análises de desempenho foram realizadas sobre o reator para a interpretação das melhores condições operacionais, com o menor gasto de recursos e maiores produções de amônia.

Este capítulo traz uma descrição do *loop* de síntese e do reator de amônia, a modelagem proposta para os leitos catalíticos que compõem o reator, o método de discretização utilizado para resolução do sistema de equações, a estratégia empregada para a seleção dos modelos cinéticos e de calor de reação, a metodologia empregada para analisar o efeito difusivo, a queda de pressão e a calibração do modelo, além da

descrição da implementação do modelo e o método de solução numérica utilizado.

3.1 Descrição do *loop* e do reator de síntese de amônia

O *loop* de síntese envolvido no estudo deste trabalho, cujo fluxograma é apresentado na Figura 3.1, começa com a compressão (no compressor de primeiro estágio Cp-1) do efluente que vem do metanador. Após a compressão, uma parte da corrente (contendo em sua maioria H_2) é retornada ao processo, e o restante segue na etapa de *loop* de síntese. O gás de processo é então resfriado por meio de uma série de trocadores de calor (TC-1, TC-2 e TC-3) e segue para o vaso *flash* Vs-1, onde o condensado deixa o processo. A corrente de vapor que sai do vaso *flash* passa pelo compressor de segundo estágio Cp-2 e une-se à corrente de reciclo que vem do reator. Essa mistura é comprimida (no compressor de terceiro estágio Cp-3) e segue para mais uma série de trocadores de calor (TC-4, TC-5, TC-6, TC-7, TC-8) para ser resfriada. Passa novamente por um vaso *flash* (Vs-2) para retirada de condensado e, antes de seguir para o reator, troca calor com parte da corrente de alimentação do flash (no trocador TC-8) e depois com a corrente efluente do reator de síntese (no trocador TC-9), agora para ser aquecida. O produto do reator é resfriado por uma série de três trocadores de calor (TC-10, TC-11 e TC-9) e, então, a corrente de reciclo é separada. A corrente principal é resfriada novamente, ao passar por mais dois trocadores de calor (TC-12 e TC-13), e segue para um terceiro vaso separador (Vs-3). A fase vapor vai para a purga, após trocar calor com a corrente de alimentação desse vaso flash (no trocador de calor TC-12), e o produto líquido segue para outras etapas de separação e refrigeração para obtenção da amônia líquida final.

Utilizou-se dados industriais para modelagem e simulação, em estado estacionário, deste *loop* de síntese. A simulação desta etapa do processo proporcionou o valor da vazão molar na entrada do reator de amônia, que foi utilizado na simulação do reator de síntese.

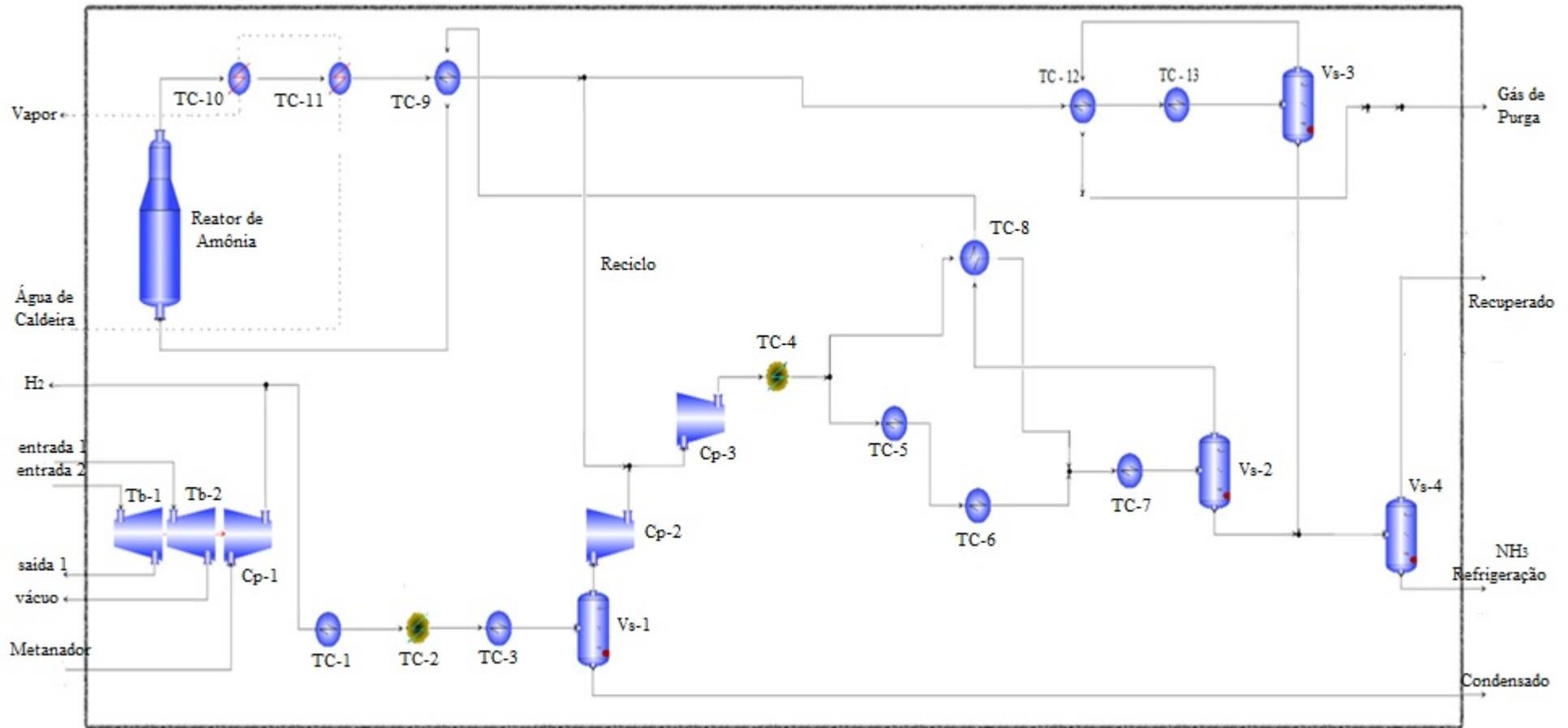


Figura 3.1: Fluxograma do *loop* de síntese de amônia.

O reator presente no *loop* de síntese descrito e estudado neste trabalho é um reator do tipo Topsøe S-200, que contém fluxo radial, dois leitos catalíticos fixos, um trocador de calor entre os leitos e um trocador de calor que envolve as correntes de entrada e saída do reator (BRAY *et al.*, 2014). Entre outros benefícios, os reatores da tecnologia Haldor Topsøe oferecem utilização plena do volume de catalisador instalado, operação estável com boa flexibilidade na faixa de operação e controle simples de temperatura. A Figura 3.2 apresenta um esquema do reator utilizado. O ciclo do gás de síntese dentro do reator pode ser acompanhado pela Figura 3.3.

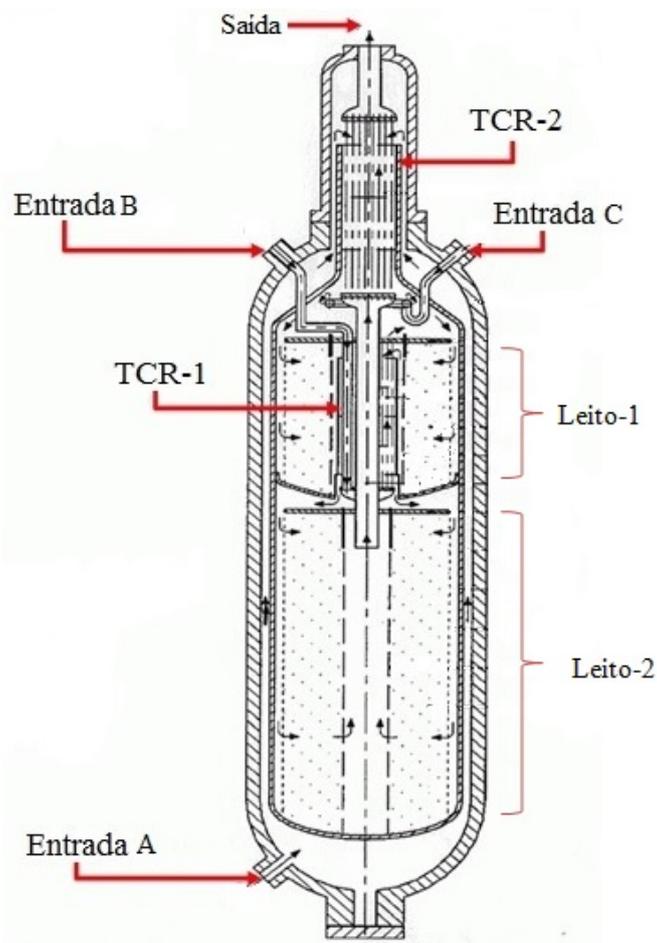


Figura 3.2: Esquema do reator de síntese de amônia em estudo (adaptado de BOSSEN e GAM (2002)).

O gás de síntese alimenta o reator em três pontos, sendo que a maior parte é introduzida através de uma entrada localizada na base (Entrada A), onde o fluxo segue no sentido ascendente, através do espaço anular existente entre o casco do cesto de catalisador e o casco de pressão externo do reator, mantendo-o resfriado. Da parte superior do reator, este gás flui para o casco do trocador de calor de alimentação (TCR-2), sendo aquecido até a temperatura de reação pelo gás efluente do conversor, que sai do leito inferior do catalisador (Leito-2).

No espaço acima do primeiro leito de catalisador (Leito-1), o gás que sai do casco

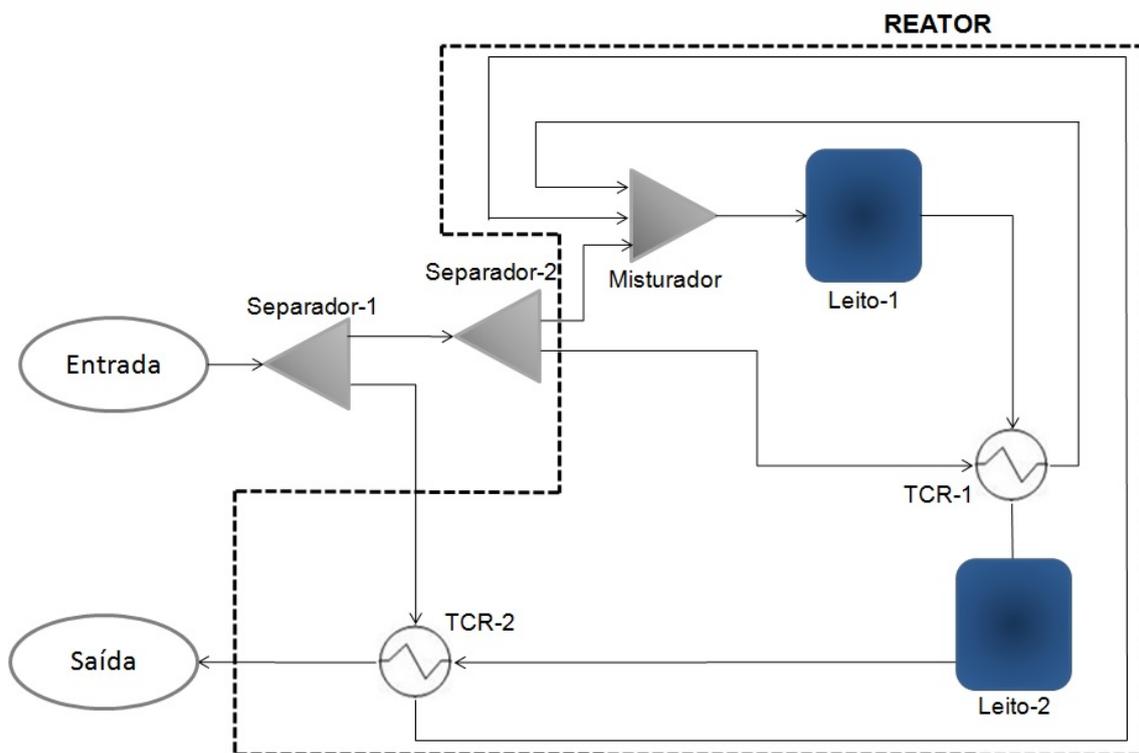


Figura 3.3: Fluxograma simplificado do reator de síntese de amônia.

do trocador de calor da alimentação (TCR-2) é misturado com uma corrente de gás frio (Entrada C), introduzida através de um anel perfurado no topo do conversor. A quantidade de gás frio utilizado ajuda a controlar a temperatura de entrada para o primeiro leito de catalisador.

A parte restante do gás de síntese é introduzida através da Entrada B e segue para o trocador de calor entre leitos (TCR-1), passando em sentido ascendente pelos tubos desse trocador, resfriando a corrente que deixa o primeiro leito (Leito-1) de catalisador até a temperatura de entrada do segundo leito (Leito-2). Após a passagem pelos tubos do trocador de calor entre leitos (TCR-1), o gás proveniente da Entrada B é misturado, acima do primeiro leito de catalisador, com a alimentação da Entrada A, e com o gás frio da Entrada C. A corrente gasosa resultante dessa mistura flui para os painéis de entrada, ao redor do primeiro leito de catalisador, de onde seguem para a entrada do primeiro leito de catalisador (Leito-1), na direção radial interna e, depois, pelo espaço anular entre o primeiro leito de catalisador e o trocador de calor entre leitos (TCR-1). A distribuição uniforme do gás no leito de catalisador é assegurada por meio de uma placa perfurada, situada na entrada dos painéis.

O efluente do primeiro leito (Leito-1) de catalisador passa pelo casco do trocador de calor entre leitos (TCR-1), para resfriamento até a temperatura adequada à entrada no segundo leito de catalisador (Leito-2). Como já descrito, esse resfriamento é promovido pela troca de calor com o gás introduzido nos tubos do trocador de

calor entre leitos.

A temperatura de entrada do segundo leito de catalisador (Leito-2) é controlada pelo ajuste da vazão de gás fresco (da Entrada B) nos tubos do trocador de calor entre leitos (TCR-1). Do casco desse trocador, o gás de síntese é transferido para o segundo leito de catalisador, via painéis de entrada, situados ao seu redor. O fluxo de gás no segundo leito (Leito-2) ocorre também na direção radial interna, sendo sua distribuição novamente assegurada por meio de placas perfuradas colocadas nos painéis de entrada. Ao sair do segundo leito (Leito-2), o gás passa pelo tubo central, em sentido ascendente, fluindo em seguida para os tubos do trocador de calor de alimentação (TCR-2). Isso permite a troca de calor com parte do gás que alimenta o reator, proveniente da Entrada A. Depois de passar pelos tubos do trocador de calor da alimentação, o gás flui para a saída do conversor.

Os trocadores de calor internos ao reator foram modelados com modelos presentes no próprio EMSO, simulador de processo utilizado neste trabalho. Considerou-se que esses trocadores eram do tipo contra-corrente e que não havia queda de pressão através deles, por não existir dados de planta referentes a queda de pressão dos trocadores internos do reator (TCR-1 e TCR-2). O coeficiente global de transferência de calor de cada trocador foi calculado de modo que as temperaturas de saída destes equipamentos atingissem as temperaturas de planta esperadas. Um esquema do trocador de calor entre-leitos (TCR-1) e do trocador de calor da alimentação do reator (TCR-2) é apresentado na Figura 3.4.

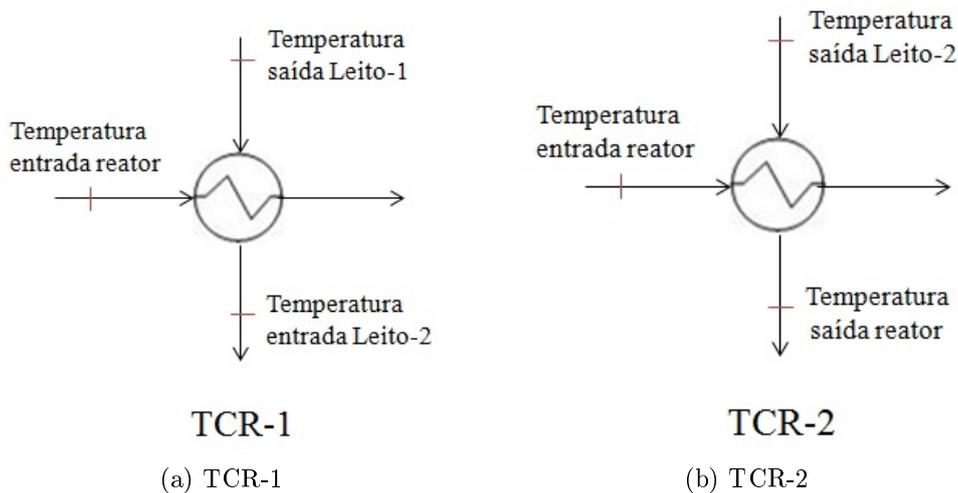


Figura 3.4: Esquema com as temperaturas medidas em planta das correntes que trocam calor em TCR-1 e TCR-2.

Para a análise de desempenho do reator, desenvolveu-se uma modelagem rigorosa, envolvendo os modelos para os leitos catalíticos, para os trocadores de calor internos e para as trocas de calor entre as correntes internas do reator.

3.2 Modelagem dos leitos catalíticos

A modelagem do *loop* de síntese de amônia foi realizada em estado estacionário, com as correntes e os equipamentos presentes nesta etapa sendo descritas por modelos já disponíveis no simulador de processos EMSO. A modelagem do reator foi realizada de forma gradual. Iniciou-se com a modelagem dos leitos catalíticos e, posteriormente, a incorporação dos trocadores de calor integrando as correntes presentes no interior do reator.

Para os leitos catalíticos, buscou-se um modelo capaz de representar um sistema reacional que ocorresse em leito fixo, de formato cilíndrico e com dispersão radial de massa e energia. Esta seção apresenta a descrição e dedução do modelo, em estado estacionário, considerado-o pseudo-homogêneo e unidimensional.

As hipóteses utilizadas para a elaboração do modelo de leito catalítico foram as seguintes:

- ☞ Modelo unidimensional, considerando que as variações das variáveis de estado e das propriedades ocorrem apenas na direção radial (r), desprezando as variações axiais e angulares;
- ☞ Fluxo radial seguindo no sentido do raio externo para o raio interno;
- ☞ Modelo pseudo-homogêneo, ou seja, o modelo não faz distinção entre as fases sólida e gasosa;
- ☞ Velocidade considerada escalar;
- ☞ Difusão mássica dada pela 1ª Lei de Fick;
- ☞ Condução de calor dada pela Lei de Fourier;
- ☞ Coeficiente de difusão mássica dado por correlações semi-empíricas;
- ☞ Gás não-ideal, descrito pelas equações de estado de Peng-Robinson;
- ☞ Fator de atrito dado pela equação empírica de Ergun;
- ☞ Fração de vazios do leito uniforme;
- ☞ Alimentação dos leitos composta por H_2 , NH_2 , NHH_3 , Ar e CH_4 ;
- ☞ Argônio e metano considerados inertes.

Considerando todas essas hipóteses apresentadas, o modelo final torna-se um sistema algébrico-diferencial. As equações diferenciais, não lineares, são dadas pelos balanço de massa global, balanço de massa por componente, balanço de energia

e pelo balanço de quantidade de movimento em coordenadas cilíndricas. Essas equações e suas respectivas condições de contorno são apresentadas a seguir. A condição de contorno de entrada é representada por CC1 e a condição de contorno de saída representada por CC2.

∞ Balanço de Massa Global

$$\frac{d}{dr}(r\rho v) = 0 \quad (3.1)$$

∞ Balanço de Massa por Componente

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r D_{eM} \frac{dC_i}{dr} \right) + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (rvC_i) + \nu_i \Re = 0 \quad (3.2)$$

$$\text{CC1 : } R_{ext} v_e C_{i,e} = (rvC_i) \Big|_{r=R_{ext}} + \left(r D_{eM} \frac{dC_i}{dr} \right) \Big|_{r=R_{ext}} \quad (3.3)$$

$$\text{CC2 : } \frac{dC_i}{dr} \Big|_{r=R_{int}} = 0 \quad (3.4)$$

∞ Balanço de Energia

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r k_H \frac{dT}{dr} \right) + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r\rho v \hat{H}) + (-\Delta \hat{H}) \Re = 0 \quad (3.5)$$

$$\text{CC1 : } R_{ext} \rho_e v_e \hat{H}_e = (r\rho v \hat{H}) \Big|_{r=R_{ext}} + \left(r k_H \frac{dT}{dr} \right) \Big|_{r=R_{ext}} \quad (3.6)$$

$$\text{CC2 : } \frac{dT}{dr} \Big|_{r=R_{int}} = 0 \quad (3.7)$$

∞ Balanço de Quantidade de Movimento

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r\rho v^2) = \frac{dP}{dr} - 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 v \mu}{\varepsilon^2 d_p^2} - \frac{7(1-\varepsilon) \rho v^2}{4 \varepsilon^3 d_p} \quad (3.8)$$

$$\text{CC1 : } R_{ext} \rho_e v_e^2 = (r\rho v^2) \Big|_{r=R_{ext}} \quad P \Big|_{r=R_{ext}} = P_e \quad (3.9)$$

em que r é o raio do leito catalítico (m), R_{int} é o raio interno (e de saída) do leito catalítico (m), R_{ext} o raio externo (e de entrada) do leito catalítico (m), ρ a massa específica (kg m^{-3}), ρ_e a massa específica na entrada do leito catalítico (kg m^{-3}), v a velocidade do gás (m s^{-1}), v_e a velocidade do gás na entrada do leito catalítico (m s^{-1}), D_{eM} o coeficiente efetivo de difusão mássica ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), C_i a concentração molar do componente i (kmol m^{-3}), $C_{i,e}$ a concentração molar do componente i na entrada do leito catalítico (kmol m^{-3}), ν_i o coeficiente estequiométrico do componente i , k_H o coeficiente efetivo de condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), \hat{H} a entalpia da mistura gasosa (kJ kmol^{-1}), \hat{H}_e a entalpia da mistura gasosa na entrada do leito catalítico (kJ kmol^{-1}), $\Delta \hat{H}$ o calor de reação da mistura gasosa (kJ kmol^{-1}), ε a

fração de vazios, μ a viscosidade dinâmica da mistura (Pas), d_p o diâmetro da partícula de catalisador (m) e \Re a taxa de reação ($\text{kmolNH}_3\text{m}^{-3}\text{h}^{-1}$), obtida pela relação apresentada na Equação 3.10.

$$\Re = \beta\delta\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}r_{NH_3} \quad (3.10)$$

em que β é o coeficiente de desativação do catalisador, δ o coeficiente de efetividade (Equação 2.30), ε a fração de vazios e r_{NH_3} a taxa de reação por metro cúbico de catalisador ($\text{kmolNH}_3\text{m}_{\text{cat}}^{-3}\text{h}^{-1}$).

A contribuição dos efeitos da difusividade mássica e da condutividade térmica foram avaliados perante os resultados do modelo. Para descrever o modelo cinético, verificou-se o uso das Equações 2.12, 2.15 e 2.18 para selecionar a que melhor se adequava aos resultados de concentração final esperados. Também foi verificado qual das equações de calor de reação apresentadas (Equações 2.31 e 2.32) melhor reproduziam os dados de temperatura final esperados. Os coeficientes de fugacidade ϕ_i do nitrogênio, hidrogênio e amônia foram calculados pelas Equações 2.27, 2.26 e 2.28, respectivamente. A constante de equilíbrio foi obtida pela Equação 2.29.

A fração de vazios do leitos catalíticos foi calculada pela Equação 3.11 (CREMASCO, 2002). A fração de vazios ε é um parâmetro adimensional, L é a altura do leito (m) e d_p o diâmetro do catalisador (m).

$$\varepsilon = 0,38 + 0,073\frac{\left[1 + \left(\frac{L}{d_p} - 2\right)^2\right]}{\left(\frac{L}{d_p} - 2\right)^2} \quad (3.11)$$

Segundo CREMASCO (2002), a equação para cálculo do coeficiente efetivo de difusão mássica para uma mistura gasosa é dada pela Equação 3.12. A difusividade de cada componente na mistura gasosa foi obtida pela equação de Stefan-Maxwell (Equação 3.13) e a difusividade de cada componente em cada um dos demais componentes pode ser mensurada pela correlação empírica dada pela Equação 3.14 de FULLER *et al.* (1966), citado por CREMASCO (2002). O diâmetro entre compostos é dado pela Equação 3.15.

$$De_M = \sum_{i=1}^{N_{Comp}} D_{i,M}y_i \quad (3.12)$$

$$D_{1,M} = \frac{(1-y_1)}{\sum_{i=2}^{N_{Comp}} \frac{y_i}{D_{1,i}}} \quad (3.13)$$

$$D_{1,2} = 1,0 \times 10^{-7} \frac{T^{1,75}}{Pd_{12}^2} \left[\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right]^{0,5} \quad (3.14)$$

$$d_{1,2} = \left(\sum \Omega \right)_1^{1/3} + \left(\sum \Omega \right)_2^{1/3} \quad (3.15)$$

em que i representa cada um dos componentes, N_{Comp} o número total de componentes da mistura gasosa, De_M o coeficiente efetivo de difusão mássica ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), $D_{1,M}$ o coeficiente de difusividade do componente 1 na mistura ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), $D_{1,i}$ o coeficiente de difusividade do componente 1 no componente i ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), y_i a fração molar de cada componente na mistura na temperatura e pressão média do leito, T a temperatura (K), P a pressão (atm), M_i a massa molar do componente i (kg kmol^{-1}), $d_{1,2}$ o diâmetro molecular entre os compostos (Å) e $(\sum \Omega)_i$ é o volume molar associado à difusão da molécula do componente i ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).

Adimensionamento do modelo

Para facilitar a aplicação de métodos numéricos na resolução do modelo proposto, o adimensionamento de variáveis e equações de processos foi realizado. Os adimensionais das variáveis dependentes e independentes foram definidos como mostrado a seguir:

$$r^* = \frac{r}{R_{ref}}; \quad C_i^* = \frac{C_i}{C_{ref}}; \quad v^* = \frac{v}{v_{ref}}; \quad \rho^* = \frac{\rho}{\rho_{ref}}; \quad H^* = \frac{\hat{H}}{\hat{H}_{ref}}; \quad (3.16)$$

$$T^* = \frac{T}{T_{ref}}; \quad P^* = \frac{P}{P_{ref}}; \quad \mu^* = \frac{\mu}{\mu_{ref}}$$

em que r^* é o raio adimensional, R_{ref} o raio de referência (m), C_i^* a concentração do componente i adimensional, C_{ref} a concentração de referência (kmol m^{-3}), v^* a velocidade do gás adimensional, v_{ref} a velocidade do gás de referência (m s^{-1}), ρ^* a massa específica adimensional, ρ_{ref} a massa específica de referência (kg m^{-3}), H^* a entalpia adimensional, \hat{H}_{ref} a entalpia da mistura gasosa de referência (kJ kmol^{-1}), T^* a temperatura adimensional, T_{ref} a temperatura de referência (K), P^* a pressão adimensional, P_{ref} a pressão de referência (atm), μ^* a viscosidade adimensional, μ_{ref} a viscosidade dinâmica de referência da mistura (Pa s).

Para o adimensionamento das variáveis, o valores de referência adotados foram os correspondentes às condições de entrada do reator. Os balanços de massa, energia e quantidade de movimento adimensionais são representados abaixo:

∞ Balanço de Massa Global Adimensional

$$\frac{d}{dr^*} (r^* \rho^* v^*) = 0 \quad (3.17)$$

∞ Balanço de Massa por Componente Adimensional

$$\frac{1}{Pe} \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} \left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) + \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} (r^* v^* C_i^*) + A_1 v_i \Re = 0 \quad (3.18)$$

$$\text{CC1 : } C_{i,e}^* = (r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_1^*} + \left(r^* \frac{1}{Pe} \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_1^*} \quad (3.19)$$

$$\text{CC2 : } \frac{dC_i^*}{dr^*} \Big|_{r_n^*} = 0 \quad (3.20)$$

∞ Balanço de Energia Adimensional

$$\frac{1}{Pe_t} \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} \left(r^* \frac{dT^*}{dr^*} \right) + \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} (r^* \rho^* v^* H^*) + A_2 (-\Delta \hat{H}) \Re = 0 \quad (3.21)$$

$$\text{CC1 : } 1 = (r^* \rho^* v^* H^*) \Big|_{r_1^*} + \left(r^* \frac{1}{Pe_t} \frac{dT^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_1^*} \quad (3.22)$$

$$\text{CC2 : } \frac{dT^*}{dr^*} \Big|_{r_n^*} = 0 \quad (3.23)$$

∞ Balanço de Quantidade de Movimento Adimensional

$$\frac{dP^*}{dr^*} = A_3 v^* \mu^* + A_4 \rho^* v^{*2} - A_5 \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} (r^* \rho^* v^{*2}) \quad (3.24)$$

$$\text{CC1 : } 1 = (r^* \rho^* v^{*2}) \Big|_{r_1^*} \quad P^* \Big|_{r_1^*} = 1 \quad (3.25)$$

em que r^* é o raio adimensional, C_i^* a concentração do componente i adimensional, $C_{i,e}^*$ a concentração do componente i adimensional na entrada do leito, v^* a velocidade do gás adimensional, ρ^* a massa específica adimensional, H^* a entalpia adimensional, T^* a temperatura adimensional, P^* a pressão adimensional, μ^* a viscosidade adimensional. O valor do número de Péclet mássico (Pe) e do número de Péclet térmico (Pe_t) foi obtido pelas relações apresentadas nas Equações 3.26 e 3.27.

$$Pe = \frac{R_{ref} v_{ref}}{D_{e,M}} \quad (3.26)$$

$$Pe_t = \frac{R_{ref} \rho_{ref} v_{ref} \hat{H}_{ref}}{T_{ref} k_H} \quad (3.27)$$

O valor das constantes A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 foram obtidas pelas relações das Equações 3.28 a 3.32. A_1 e A_2 são dadas, respectivamente em ($\text{m}^3 \text{s kmol}^{-1}$) e ($\text{m}^3 \text{s kJ}^{-1}$).

A_3 , A_4 e A_5 são adimensionais.

$$A_1 = \frac{R_{ref}}{v_{ref} C_{ref}} \quad (3.28)$$

$$A_2 = \frac{R_{ref}}{\rho_{ref} v_{ref} \hat{H}_{ref}} \quad (3.29)$$

$$A_3 = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2 v_{ref} \mu_{ref} R_{ref}}{\varepsilon^3 d_p^2 P_{ref}} \quad (3.30)$$

$$A_4 = \frac{7(1 - \varepsilon)}{4} \frac{\rho_{ref} v_{ref}^2 R_{ref}}{\varepsilon^3 d_p P_{ref}} \quad (3.31)$$

$$A_5 = \frac{\rho_{ref} v_{ref}^2}{P_{ref}} \quad (3.32)$$

3.3 Método de discretização do modelo

A discretização utilizada para resolução do modelo foi o método dos volumes finitos. Neste método, as equações que descrevem os princípios de conservação de massa global e por componente, energia e quantidade de movimento foram aplicadas sobre o volume elementar das equações diferenciais na forma conservativa.

Considerando que os leitos catalíticos possuem a forma de um cilindro oco, cada volume elementar compreende uma casca cilíndrica que, juntos, formam o volume total de cada leito do reator. Para facilitar a implementação do método, considerou-se que o raio variava, ao longo do eixo radial, de 1 até N, e, então, o volume de discretização variaria de 2 até N, também ao longo do eixo radial; ou seja, um total de (N-1) volumes elementares. As Figuras 3.5 e 3.6 ilustram a discretização proposta.

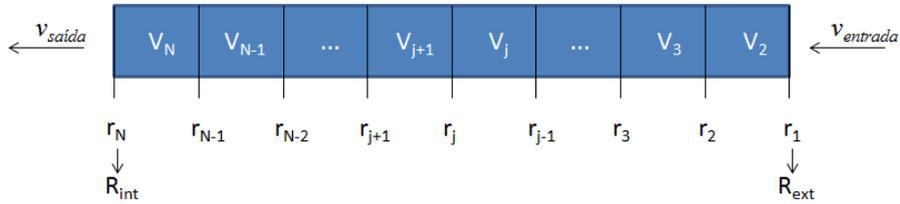


Figura 3.5: Discretização em volumes finitos.

Em cada volume de discretização, V_j , foram calculados as propriedades do fluido em valores médios. Para aplicar a discretização em volumes finitos nas equações de conservação adimensionais, o volume de integração também precisa ser um termo

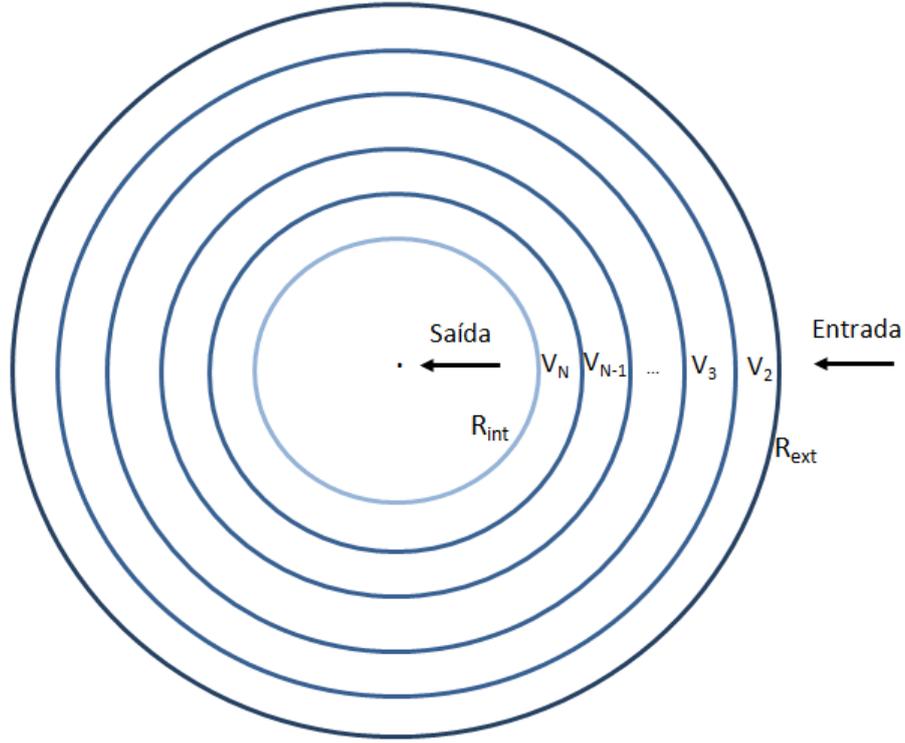


Figura 3.6: Vista superior da discretização em volumes finitos do leito cilíndrico.

adimensional. Logo, sabendo que o volume de um cilindro é dado pela Equação 3.33, tem-se que o volume elementar é obtido pela Equação 3.34 e o diferencial de volume dV pela Equação 3.35.

$$V = \pi L r^2 \quad (3.33)$$

$$\Delta V_j = \pi L (r_{j-1}^2 - r_j^2) \quad (3.34)$$

$$dV = 2\pi L r dr \quad (3.35)$$

em que V é o volume (m^3), ΔV_j é o volume elementar j (m^3), L é a altura do leito catalítico (m), r o raio (m), r_j o raio na posição j (m).

O volume adimensional (V^*) é dado pela Equação 3.36, e o volume de integração adimensional (dV^*) é dado pela Equação 3.37.

$$V^* = \frac{V}{V_{ref}} \quad (3.36)$$

$$dV^* = \frac{dV}{V_{ref}} = \frac{2\pi L r dr}{\pi L R_{ext}^2} = 2r^* dr^* \quad (3.37)$$

Assim, as equações de balanço de massa por componente, balanço de energia e balanço de quantidade de movimento adimensionais, após aplicação do método dos

volumes finitos, com uso de $(N - 1)$ volumes de integração, ficam descritas como mostradas abaixo:

• Balanço de Massa por Componente Adimensional Discretizado

• Para $j = 2$:

$$\left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}} \right) \left[\frac{1}{Pe} r_2^* \frac{(C_{i,2}^* - C_{i,1}^*)}{\Delta r^*} + r_2^* v_2^* C_{i,2}^* - C_{i,e}^* \right] \quad (3.38)$$

$$+ A_1 \nu_i \mathfrak{R}_2 = 0$$

• Para $j = 3$ até $(N-1)$:

$$\left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \frac{1}{Pe} \left[r_j^* \frac{(C_{i,j}^* - C_{i,j-1}^*)}{\Delta r^*} - r_{j-1}^* \frac{(C_{i,j-1}^* - C_{i,j-2}^*)}{\Delta r^*} \right] \quad (3.39)$$

$$+ \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) [r_j^* v_j^* C_{i,j}^* - r_{j-1}^* v_{j-1}^* C_{i,j-1}^*] + A_1 \nu_i \mathfrak{R}_j = 0$$

• Para $j = N$:

$$\left(\frac{2}{r_N^{*2} - r_{N-1}^{*2}} \right) \frac{1}{Pe} \left[-r_{N-1}^* \frac{(C_{i,N-1}^* - C_{i,N-2}^*)}{\Delta r^*} \right] \quad (3.40)$$

$$+ \left(\frac{2}{r_N^{*2} - r_{N-1}^{*2}} \right) [r_N^* v_N^* C_{i,N}^* - r_{N-1}^* v_{N-1}^* C_{i,N-1}^*] + A_1 \nu_i \mathfrak{R}_N = 0$$

• Balanço de Energia Adimensional Discretizado

• Para $j = 2$:

$$\left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}} \right) \left[\frac{1}{Pe_t} r_2^* \frac{(T_2^* - T_1^*)}{\Delta r^*} + r_2^* \rho_2^* v_2^* H_2^* - 1 \right] \quad (3.41)$$

$$+ A_2 (-\Delta \hat{H}_2) \mathfrak{R}_2 = 0$$

- Para $j = 3$ até $(N-1)$:

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \frac{1}{Pe_t} \left[r_j^* \frac{(T_j^* - T_{j-1}^*)}{\Delta r^*} - r_{j-1}^* \frac{(T_{j-1}^* - T_{j-2}^*)}{\Delta r^*} \right] \\
& + \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) [r_j^* \rho_j^* v_j^* H_j^* - r_{j-1}^* \rho_{j-1}^* v_{j-1}^* H_{j-1}^*] \\
& + A_2 (-\Delta \hat{H}_j) \mathfrak{R}_j = 0
\end{aligned} \tag{3.42}$$

- Para $j = N$:

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{2}{r_N^{*2} - r_{N-1}^{*2}} \right) \frac{1}{Pe_t} \left[-r_{N-1}^* \frac{(T_{N-1}^* - T_{N-2}^*)}{\Delta r^*} \right] \\
& + \left(\frac{2}{r_N^{*2} - r_{N-1}^{*2}} \right) [r_N^* \rho_N^* v_N^* H_N^* - r_{N-1}^* \rho_{N-1}^* v_{N-1}^* H_{N-1}^*] \\
& + A_2 (-\Delta \hat{H}_N) \mathfrak{R}_N = 0
\end{aligned} \tag{3.43}$$

∞ Balanço de Quantidade de Movimento Adimensional Discretizado

- Para $j = 2$:

$$\frac{P_2^* - 1}{r_2^* - r_1^*} = A_3 v_2^* \mu_2^* + A_4 \rho_2^* v_2^{*2} - A_5 \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) (r_2^* \rho_2^* v_2^{*2} - 1) \tag{3.44}$$

- Para $j = 3$ até N :

$$\begin{aligned}
& \frac{P_j^* - P_{j-1}^*}{r_j^* - r_{j-1}^*} = A_3 v_j^* \mu_j^* + A_4 \rho_j^* v_j^{*2} \\
& - A_5 \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) (r_j^* \rho_j^* v_j^{*2} - r_{j-1}^* \rho_{j-1}^* v_{j-1}^{*2})
\end{aligned} \tag{3.45}$$

O desenvolvimento da aplicação do método de discretização dos volumes finitos a essas equações encontra-se no Apêndice deste trabalho.

3.4 Seleção do modelo de calor de reação e do modelo cinético

Os modelos para calor de reação de GILLESPIE e BEATTIE (1930) e de KAZARNOVSKII (1945), citado por GAINES (1977), foram analisados para seleção daquele que melhor representasse os resultados de temperatura esperados. Primeiramente, o comportamento destes modelos foram analisados para diferentes condições de temperatura e pressão, a fim de verificar se estes modelos prediziam de forma similar o calor de reação, nas condições de operação do reator.

Para a seleção da equação de calor, a ser utilizada no modelo, simulou-se o primeiro leito catalítico utilizando os dados industriais de vazão, pressão e composição da entrada do reator e, a temperatura de entrada do primeiro leito, também medida em planta. Selecionou-se o modelo que apresentou o menor desvio, em relação ao dado de planta, da temperatura de saída do primeiro leito catalítico do reator. Se os modelos de calor de reação, de GILLESPIE e BEATTIE (1930) e de KAZARNOVSKII (1945), apresentassem desvios semelhantes, optava-se pela seleção do modelo mais utilizado na literatura.

Dentre os modelos cinéticos apresentados na Seção 2.3, do capítulo de revisão da literatura, buscou-se entre os modelos de TEMKIN e PYZHEV (1940), NIELSEN (1968), citados por ELNASHAIE e ELSHISHINI (1993), e DYSON e SIMON (1968) a equação para taxa de reação que melhor representasse os resultados de composição esperados para a saída do segundo leito do reator. Analisou-se a saída do segundo leito do reator por não haver dados industriais para a composição na saída do primeiro leito.

Assim, para se obter resultados de simulação para a saída do Leito-2, simulou-se um sistema contendo apenas o primeiro leito, o trocador de calor entre leitos e o segundo leito catalítico. A simulação deste sistema foi viável por existir dados industriais de temperaturas para a entrada e a saída de cada um dos leitos. A corrente de entrada do primeiro leito utilizou dados de vazão, pressão e composição da entrada do reator, e a temperatura de entrada do primeiro leito, todos medidos em planta. A temperatura de entrada do segundo leito catalítico também foi especificada. Com os resultados da simulação deste sistema, selecionou-se, dentre os modelos de taxa de reação de TEMKIN e PYZHEV (1940), NIELSEN (1968) e DYSON e SIMON (1968), aquele que apresentou o menor desvio para a fração molar de amônia na saída do segundo leito do reator, pois este valor corresponde também à saída do reator, onde há dados de planta para a composição molar. Para os modelos cinéticos que apresentaram desvios semelhantes, verificou-se a similaridade destes modelos perante a simulação do reator completo. Caso os resultados para cada equação cinética fossem diferentes entre si, então, durante a calibração do modelo do reator completo,

optaria-se pelo modelo cinético que melhor representasse os dados industriais.

3.5 Análise dos efeitos difusivos

A modelagem desenvolvida para os leitos catalíticos considera nas equações de conservação a presença dos termos de difusão. Na literatura, muitos autores desprezam estes termos por não serem significantes nos resultados do modelo.

Logo, o efeito da difusão foi estudado a fim de analisar a sua real contribuição para os resultados do leito catalítico. Para isto, os valores dos números de Péclet mássico e térmico foram calculados, de acordo com as Equações 3.26 e 3.27, utilizando dados industriais do reator em estudo. Os resultados para concentração de NH_3 e temperatura, ao longo do primeiro leito, foram então obtidos para diferentes valores de Péclet mássico e térmico. A partir desses resultados, analisou-se os valores limites para os números de Péclet mássico e térmico, para o qual, a difusão tornava-se desprezível.

Caso verificado que o efeito difusivo mássico e térmico eram desprezíveis para os resultados do modelo, os termos referentes ao efeito da difusão seriam desconsiderados e removidos do modelo dos leitos catalíticos.

3.6 Influência da queda de pressão no modelo

De acordo com os registros industriais, o reator em estudo sofre queda de pressão de aproximadamente 6 kgf cm^{-2} . No modelo desenvolvido para o reator, considerou-se apenas a variação de pressão radial nos leitos catalíticos, sendo que a queda de pressão através dos trocadores de calor internos ao reator, foi desprezada, por não haver informações de planta a respeito destes equipamentos.

O efeito da queda de pressão no leito catalítico foi analisado a partir dos perfis de resultados, para composição e temperatura, ao longo do primeiro leito, quando considerando o uso do modelo de queda de pressão constante e quando utilizando o modelo com a equação de balanço de quantidade de movimento, desenvolvida no modelo.

3.7 Análise de convergência de malha

A convergência de malha foi analisada para os casos em que o número de volumes de discretização (N-1) eram iguais a 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256 e 512. Utilizou-se do conceito de norma infinita, aplicada às variáveis de concentração molar de NH_3 (Equação 3.46) e temperatura (Equação 3.47), para cálculo do erro da discretização

ao longo do leito. O critério da norma infinita considera o máximo erro absoluto entre cada malha e a malha de referência. Neste estudo, a malha com 512 volumes de discretização foi considerada como referência por ser refinada o suficiente para o caso em estudo.

$$\|I_{C_{NH_3}}^N\|_{\infty} = \max |C_{NH_3, Malha_N} - C_{NH_3, Malha_{ref}}| \leq tol \quad (3.46)$$

$$\|I_T^N\|_{\infty} = \max |T_{Malha_N} - T_{Malha_{ref}}| \leq tol \quad (3.47)$$

em que $\|I_{C_{NH_3}}^N\|_{\infty}$ é o máximo erro absoluto para a concentração de amônia, $\|I_T^N\|_{\infty}$ é o máximo erro absoluto para a temperatura, C_{NH_3} é a concentração de amônia (kmol m^{-3}), $Malha_N$ é cada malha com (N-1) volumes de discretização, $Malha_{ref}$ a malha tomada como referência e tol a tolerância escolhida para a análise de convergência da malha.

A posição onde o erro foi calculado corresponde a um local próximo à entrada do leito, onde existe uma maior discrepância entre os valores das variáveis para cada malha. Foi selecionada a malha em que o erro calculado pela norma infinita satisfazia a tolerância estipulada, 2×10^{-4} para a concentração de amônia e 2×10^{-1} para temperatura. Ainda levou-se em conta o tempo computacional gasto para simulação.

3.8 Calibração do modelo do reator

Para a calibração industrial do modelo do reator, os resultados de simulação, composicional e térmicos, foram comparados aos dados de planta e, então, alguns parâmetros foram ajustados. A modelagem desenvolvida para os leitos catalíticos considerava que o catalisador estava 100% ativo. Logo, buscou-se o melhor valor para o coeficiente de desativação do catalisador (β), presente no modelo do leito, que representasse os resultados da simulação com o menor desvio dos dados industriais.

Os valores das temperaturas das correntes no interior do reator são afetados pelas trocas térmicas que ocorrem nos trocadores de calor internos. Logo, buscou-se também o valor para o coeficiente global de transferência de calor por área de troca térmica (UA), de cada um dos trocadores de calor presentes no reator (TCR-1 e TCR-2), para ajuste das temperaturas, na entrada e saída dos leitos, aos dados industriais. Os valores de UA , que inicialmente estavam sendo utilizados na simulação do modelo desenvolvido, haviam sido calculados utilizando os dados industriais de temperatura ao longo do reator, medidas na entrada do reator e na entrada e saída de cada leito catalítico.

Primeiramente, os novos valores para o coeficiente de troca térmica (UA), para cada um dos trocadores de calor internos, foram obtidos por meio de estimação. Para isto, utilizou-se apenas os dados médios das temperaturas ao longo do reator, da janela operacional em análise. Os valores de UA estimados, foram, então, substituídos no modelo.

Com os valores do coeficiente de troca térmica (UA), de TCR-1 e TCR-2, corrigidos, realizou-se a busca pelos valores de β que melhor ajustassem os dados simulados de composição na saída do reator aos dados de planta. Uma análise de sensibilidade, que avaliava a conversão em amônia em função da variação do coeficiente de desativação do catalisador, foi realizada. Com o perfil de desativação do catalisador, novos valores de β , para o Leito-1 e para o Leito-2, utilizando-se do método de tentativa e erro, foram buscados. Devido a sensibilidade da conversão em amônia com a alteração do coeficiente de desativação do catalisador (β), não foi possível a realização de uma estimação de parâmetros que englobasse ao mesmo tempo os parâmetros UA dos trocadores de calor e os parâmetros β dos leitos catalíticos.

Após a análise de sensibilidade de β na conversão em amônia, buscou-se, por método de tentativa e erro, novos valores de β , para o Leito-1 e para o Leito-2. A busca foi realizada até que se encontrasse valores de β que resultassem em erros relativos, entre dados de composição simulados e industriais na saída do reator, menores que 5%. Selecionou-se a combinação de valores para o coeficiente de desativação de cada um dos leitos que fornecesse um menor desvio médio entre as variáveis analisadas.

3.9 Implementação e resolução numérica

A modelagem e simulação da etapa do *loop* de síntese e do reator de amônia foram realizadas, de forma modular, no simulador de processos EMSO. A modelagem integrada da etapa do *loop* de síntese e do reator não foi possível pela complexidade do modelo do reator de amônia, que dificultava a conversão do sistema integrado.

Os equipamentos da etapa *loop* de síntese foram modelados, de forma gradual, com modelos já disponibilizados pelo EMSO. Cada vez que um equipamento era adicionado ao modelo, o sistema era simulado e, então, os resultados salvos e utilizados como estimativa inicial para a simulação do sistema com incorporação dos demais equipamentos. O sistema formado, foi simulado, em estado estacionário, a fim de obter-se o valor da vazão molar de gás que seguiria para a entrada do reator de amônia. Na resolução do modelo da etapa do *loop* de síntese utilizou-se o pacote SUNDIALS, para a resolução das equações algébricas não lineares, com tolerância relativa de 10^{-3} e tolerância absoluta de 10^{-6} .

Para resolução do modelo do reator em estado estacionário, anteriormente, era

Tabela 3.1: Faixa de variação para cada variável de processos estudada.

Variável de processo	Faixa de variação	Unidade
Pressão de entrada do reator	138,5 - 159,5	kgf cm ⁻²
Temperatura de entrada do reator	114 - 140	°C
Temperatura ao longo do reator	380 - 510	°C
Vazão de entrada do reator	23000 - 26600	kmol h ⁻¹
Composição de NH ₃ na entrada do reator	0 - 2	%
Composição de Ar na entrada do reator	0 - 4,5	%
Composição de CH ₄ na entrada do reator	0 - 7	%
Composição de H ₂ na entrada do reator	60 - 80	%
UA para TCR-1	220 - 270	kW K ⁻¹
UA para TCR-2	255 - 270	kW K ⁻¹

realizada a simulação deste reator em estado dinâmico, para que os resultados do modelo transiente fossem utilizados, como estimativa inicial, na resolução do modelo em estado estacionário. A simulação do reator de amônia utilizou o pacote DASSLC (*Differential-Algebraic System Solver in C*) para resolução do sistema de equações algébrico-diferenciais formado, e o pacote SUNDIALS para a resolução das equações algébricas não lineares. Ambos os métodos utilizaram tolerância relativa de 10^{-4} e tolerância absoluta de 10^{-5} .

3.10 Análise de sensibilidade sobre o reator de amônia

A análise de desempenho foi realizada identificando o efeito de diversas variáveis de processo na produção de amônia. Analisou-se o efeito da variação das condições de entrada da corrente do reator, pressão, temperatura, vazão e composição, o efeito da variação da temperatura ao longo do reator e o efeito da alteração dos coeficientes de troca térmica dos trocadores de calor do reator.

Para essas análises, alterava-se a variável em estudo, numa certa faixa de valores, mantendo-se todas as demais constantes. A avaliação de desempenho do reator baseou-se na conversão de amônia ao final de um passe no reator de síntese. A Tabela 3.1 apresenta as faixas de variação utilizadas no estudo de análise de desempenho.

A faixa de variação, para cada variável de processos estudada, foi delimitada pelo dimensionamento dos trocadores de calor internos ao reator.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Para discutir o desempenho do reator de síntese de amônia, primeiro deve-se garantir que o modelo matemático esteja representando adequadamente o sistema proposto. Desta forma, este capítulo traz os parâmetros de processos utilizados, a escolha dos modelos cinéticos e de calor de reação que melhor descrevem o sistema, a calibração do modelo com dados industriais e os resultados da análise de desempenho realizada para o reator em estudo.

4.1 Modelagem, simulação e calibração do reator de síntese de amônia

4.1.1 Parâmetros de processo

Para a calibração do modelo do reator com dados experimentais de planta, alguns parâmetros de processo necessitam ser determinados para o modelo proposto, como dados sobre o catalisador e as condições da corrente de alimentação do reator.

O catalisador de síntese que forma os leitos fixos do reator tem o forma de grânulos (sem formato específico) e é constituído de óxidos fundidos de ferro. A fração de vazios calculada (de acordo com a Equação 3.11) foi de 0,4531 para o primeiro leito e 0,4530 para o segundo leito. A Tabela 4.1 apresenta outros parâmetros dos leitos catalíticos utilizados para a simulação do reator.

As condições de pressão, temperatura e composição da corrente de entrada do reator, utilizadas nas simulações, foram obtidas a partir de dados industriais. Estes valores, que correspondem a média dos dados para o período da janela operacional em estudo, são apresentados na Tabela 4.2. A vazão da corrente que alimenta o reator foi obtida após a simulação do *loop* de síntese, já que não havia medição de vazão na entrada do reator, mas havia medidores de vazões em outras partes do processo. Assim, ao final da simulação para a etapa do *loop* de síntese, obteve-se o

Tabela 4.1: Parâmetros dos leitos catalíticos.

	Parâmetro	Valor	Unidade
1° Leito	Altura (L)	3,701	m
	Diâmetro Interno ($2R_{int}$)	1,17	m
	Diâmetro Externo ($2R_{ext}$)	2,848	m
	Tamanho dos grânulos (d_p)	2,25	mm
2° Leito	Altura (L)	8,381	m
	Diâmetro Interno ($2R_{int}$)	0,65	m
	Diâmetro Externo ($2R_{ext}$)	2,848	m
	Tamanho dos grânulos (d_p)	2,25	mm

valor de 26.099,5 kmol/h de gás que seguiam para a entrada do reator de amônia.

Tabela 4.2: Dados de planta para a alimentação e saída do reator de amônia.

	Parâmetro	Valor	Unidade
<i>Entrada do Reator</i>			
Composição Molar	H ₂	65,09	%
	N ₂	23,37	%
	NH ₃	1,77	%
	Ar	3,27	%
	CH ₄	6,43	%
Temperatura		117,90	°C
Pressão		140,53	kgf/cm ²
<i>Saída do Reator</i>			
Composição Molar	H ₂	55,29	%
	N ₂	21,02	%
	NH ₃	12,30	%
	Ar	3,79	%
	CH ₄	7,46	%
Temperatura		308,97	°C
Pressão		134,66	kgf/cm ²

Também foram utilizadas, para a calibração do modelo, os dados industriais das temperaturas internas do reator, listadas na Tabela 4.3. Todos esses dados experimentais foram obtidos a partir de uma média da janela operacional da planta, em estado estacionário, num período em que produção operava de forma estável.

Os valores dos números de Péclet mássico e térmico obtidos de acordo com as relações das Equações 3.26 e 3.27, respectivamente, foram da ordem de $5,5 \times 10^4$ e $5,8 \times 10^4$.

Tabela 4.3: Dados de planta das temperaturas internas no reator.

Posição	Temperatura (°C)
Entrada 1° Leito	368,96
Saída 1° Leito	497,46
Entrada 2° Leito	372,18
Saída 2° Leito	442,53

4.1.2 Equação de calor de reação para o modelo do leito

Os resultados de temperatura ao longo e na saída do primeiro leito para as equações de calor de reação segundo GILLESPIE e BEATTIE (1930) (Equação 2.31) e também segundo KAZARNOVSKII (1945) citado por GAINES (1977) (Equação 2.32), foram analisados para determinação da melhor equação de calor de reação para satisfazer os resultados esperados. O comportamento destes modelos foram analisados para diferentes condições de temperatura e pressão, a fim de verificar se estes modelos proporcionam resultados similares para a faixa de operação do reator em estudo (Figuras 4.1 e 4.2).

Pelas Figuras 4.1 e 4.2, é possível observar que, para as condições de operação dos leitos catalíticos, presente no reator estudado, em que a pressão está em torno de 150 atm e a temperatura entre 600-800 K, os resultados de calor de reação, tanto para o modelo de GILLESPIE e BEATTIE (1930) quanto para o modelo de KAZARNOVSKII (1945), foram próximos e em torno de -55000 a -53000 kJ mo⁻¹.

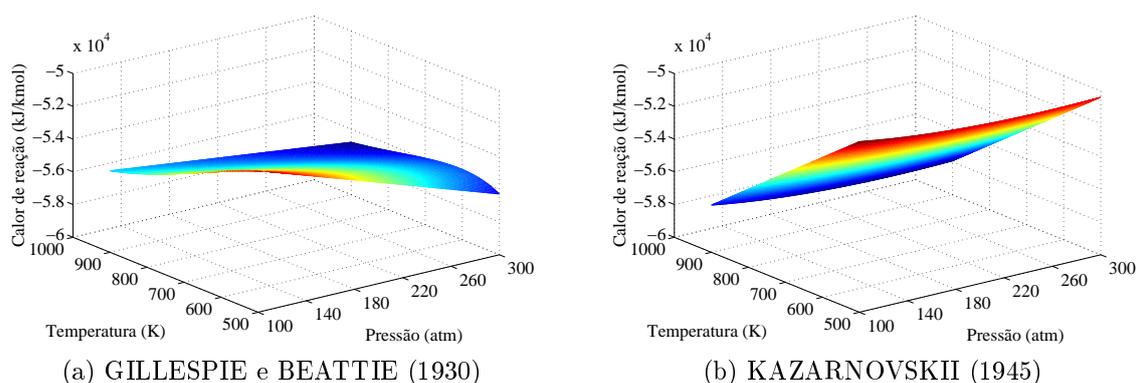


Figura 4.1: Calor de reação, para as equações de GILLESPIE e BEATTIE (1930) e de KAZARNOVSKII (1945), para diversas condições de pressão e temperatura.

Pela Figura 4.3, que apresenta o comportamento da temperatura ao longo do leito para ambas equações, observa-se que as duas equações para calor de reação de reação descrevem de modo similar o perfil de temperatura ao longo do raio do primeiro leito catalítico. Da Tabela 4.3 temos que a temperatura média na saída do 1° leito deve ser em torno de 770,61 K (497,46°C). Apesar da temperatura de saída

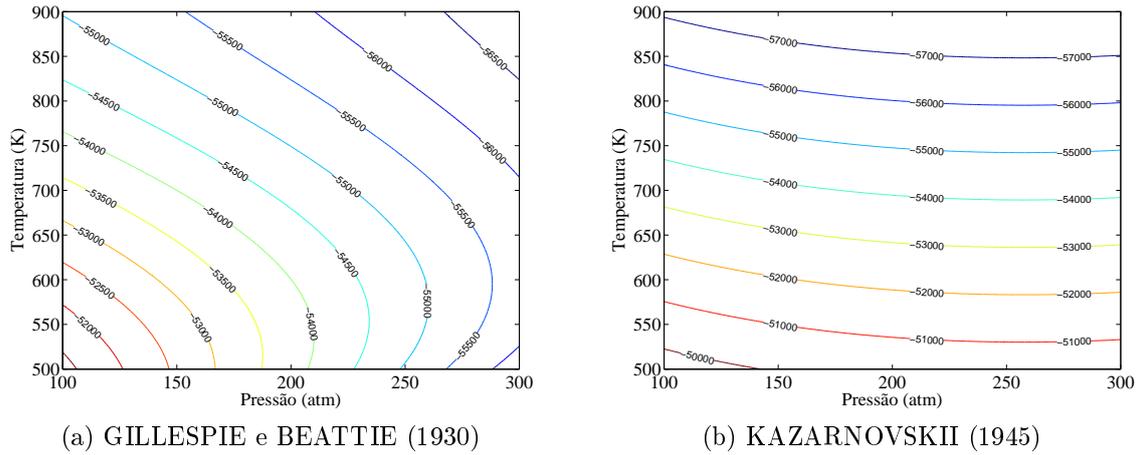


Figura 4.2: Contorno para os resultados de calor de reação, das equações de GILLESPIE e BEATTIE (1930) e de KAZARNOVSKII (1945), para diversas condições de pressão e temperatura.

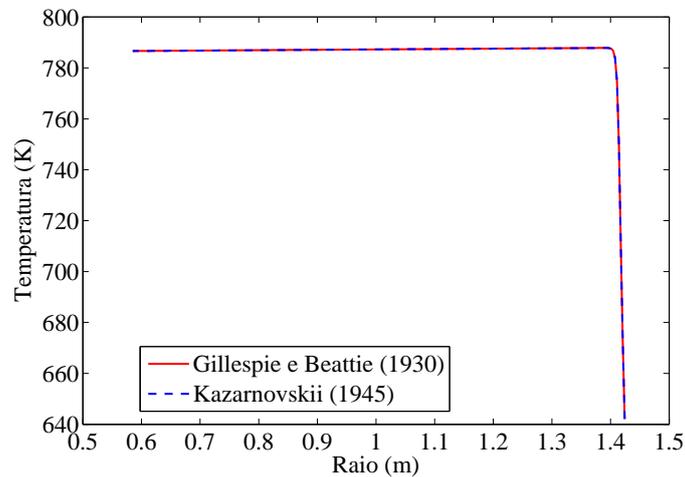


Figura 4.3: Temperatura ao longo do raio do primeiro leito.

do leito apresentar desvios aproximados em relação aos dados de planta para ambas equações ($\approx 2, 2\%$), adotou-se a Equação de GILLESPIE e BEATTIE (1930) por esta ser a mais utilizada na literatura. Até aqui, nenhum ajuste foi feito ao modelo com os dados de planta.

4.1.3 Equação de taxa de reação para o modelo do leito

Entre as equações de taxa de reação apresentadas neste trabalho, foram analisadas as equações de TEMKIN e PYZHEV (1940) e de NIELSEN (1968), citadas por ELNASHAIE e ELSHISHINI (1993) (Equações 2.12 e 2.15, respectivamente); e a equação de DYSON e SIMON (1968) (Equação 2.18). A Figura 4.4 traz o valor de fração molar de amônia ao longo do raio para o segundo leito.

Analisou-se somente a saída do segundo leito por não existir dados de planta

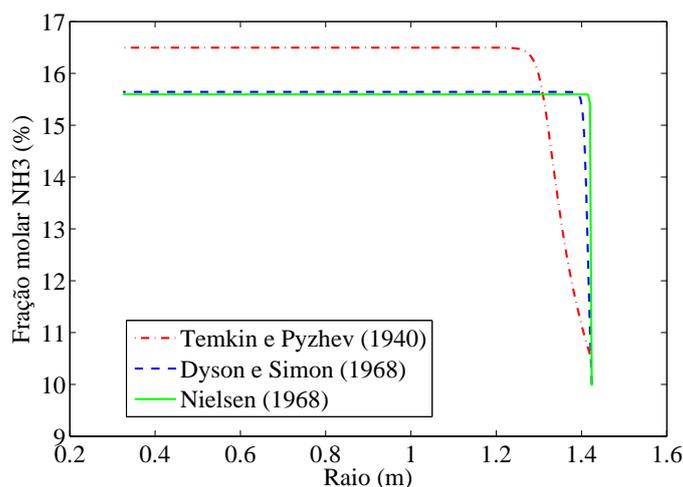


Figura 4.4: Fração molar de amônia ao longo do raio para o segundo leito.

para composição na saída do primeiro leito. Observa-se pela Figura 4.4 que as equações de taxa de DYSON e SIMON (1968) e de NIELSEN (1968), citado por ELNASHAIE e ELSHISHINI (1993) descrevem o modelo de forma semelhante. Os resultados da equação de TEMKIN e PYZHEV (1940), citado por ELNASHAIE e ELSHISHINI (1993), se distanciam daqueles observados pelas equações anteriores, e esta diferença pode ser explicada pelo uso da pressão parcial dos componentes, ao invés da atividade, como nos outros modelos de taxa de reação, que pode estar causando um erro relacionado à consistência termodinâmica do modelo para o reator em estudo.

Dados experimentais de planta mostram que a fração molar média de NH_3 na saída do 2º leito deveria ser de 12,30%. Assim, as equações de taxa segundo DYSON e SIMON (1968) (Equação 2.18) e NIELSEN (1968), citado por ELNASHAIE e ELSHISHINI (1993) (Equação 2.15) são as que apresentam o menor desvio em relação ao dados de planta: 27,2% e 26,8%, respectivamente. Os altos desvios podem ser justificados pelo sistema simulado estar operando em condições fora da validade de algumas equações utilizadas para a simulação. Além do mais, ainda não foi aplicado nenhum ajuste ao modelo com relações aos dados experimentais. Perante estes resultados, optou-se por selecionar o modelo de taxa de reação após simulação do modelo do reator completo, a fim de identificar qual deles melhor representaria os dados industriais.

4.1.4 Efeito da difusão no modelo do leito

No modelo de leito catalítico desenvolvido, considerou-se o efeito da difusão de massa e energia através dos leitos. Entretanto, após o cálculo para os números de Péclet mássico e térmico, que são da ordem de $5,5 \times 10^4$ e $5,8 \times 10^4$, respectivamente, percebe-se que o efeito da difusão não deve ser significativo para o processo.

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam a concentração de NH_3 e a temperatura ao longo do primeiro leito para diferentes números de Péclet mássico e térmico, respectivamente.

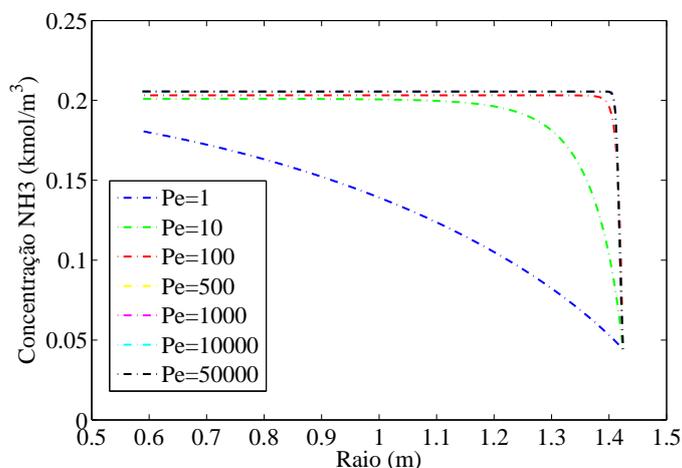


Figura 4.5: Concentração molar de NH_3 ao longo do raio do primeiro leito para diferentes valores de número de Péclet mássico (Pe).

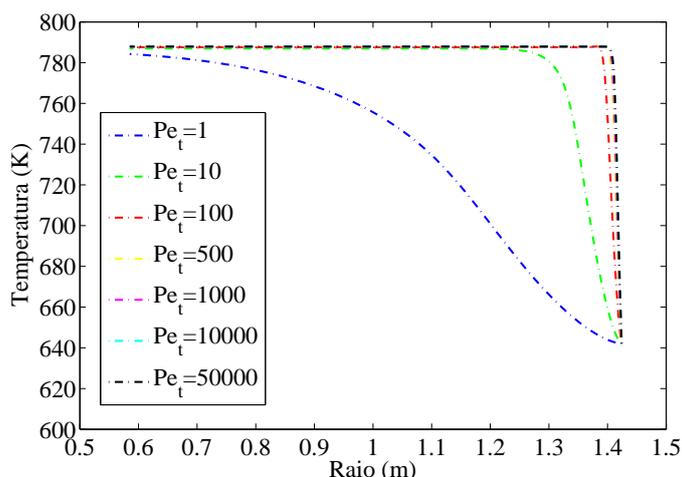


Figura 4.6: Temperatura ao longo do raio do primeiro leito para diferentes valores de número de Péclet térmico (Pe_t).

De acordo com as Figuras 4.5 e 4.6, nota-se que a partir de um valor de Pe e Pe_t de 500, o efeito da difusão torna-se desprezível. Como os valores de Péclet mássico e térmico calculados para o modelo são muito maiores que 500, passou-se a desconsiderar o efeito da difusão, logo, os termos de difusão foram removidos do modelo dos leitos catalíticos.

4.1.5 Efeito da queda de pressão no modelo do leito

No modelo desenvolvido (em que considera-se apenas variações na direção radial), a equação do balanço de quantidade de movimento obtém a queda de pressão apenas

ao longo do raio dos leitos catalíticos. Como no modelo do reator considerou-se apenas a queda de pressão através do leito, considerando nula a queda de pressão através dos trocadores de calor internos ao reator, por não haver dados industriais a respeito dessa informação, a queda de pressão apresentada pelo reator simulado foi bem menor que a apresentada pelos dados de planta, conforme apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Queda de pressão no reator de amônia de acordo com dados de planta e dados simulados pelo modelo.

Queda de pressão no reator de amônia	
<i>Planta</i>	<i>Simulação</i>
5,87 kgf/cm ²	0,036 kgf/cm ²

As Figuras 4.7a e 4.7b apresenta os perfis entre esses resultados quando utiliza-se um modelo com a equação de balanço de quantidade de movimento (BQM) e quando considera-se um modelo com queda de pressão constante (DP) e igual a apresentada pelos dados de planta. Apesar dessa diferença nos valores de queda de pressão entre os dados de planta e os simulados ser significativa, pouco altera-se nos resultados de composição molar de NH₃ e nas temperaturas do leito. Este comportamento dos resultados pode ser explicado pela queda de pressão ser desprezível perante a alta temperatura de operação do reator em estudo, que está em torno de 140 kgf cm⁻².

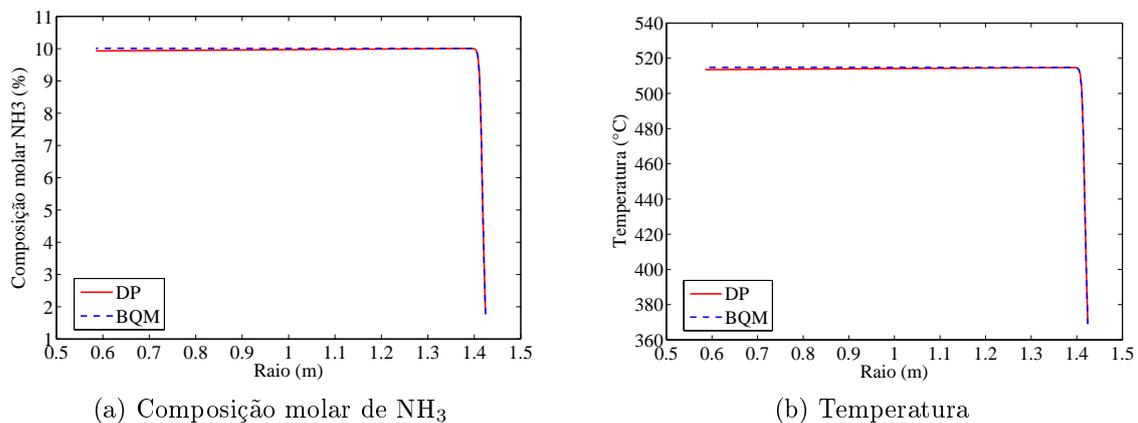


Figura 4.7: Composição de NH₃ e temperatura ao longo do raio do primeiro leito usando cálculo da queda de pressão constante (DP) e equação do balanço de quantidade de movimento (BQM).

Assim, o cálculo da pressão ao longo do reator considerando a queda de pressão constante foi tomado como parte do modelo a fim de facilitar as futuras simulações do reator completo nas mais diversas condições a serem estudadas.

4.1.6 Análise de malha para o modelo do leito

A fim de controlar o erro proveniente da aproximação das derivadas, resultante do método de discretização utilizado, realizou-se um estudo sobre a discretização da malha do modelo dos leitos catalíticos. Foram analisados o número de volumes de discretização ($N-1$) iguais a 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256 e 512.

A Tabela 4.5 mostra o cálculo da norma infinita, apresentada na Seção 3.7, para a concentração molar da amônia e a Tabela 4.6 para a temperatura ao longo do primeiro leito.

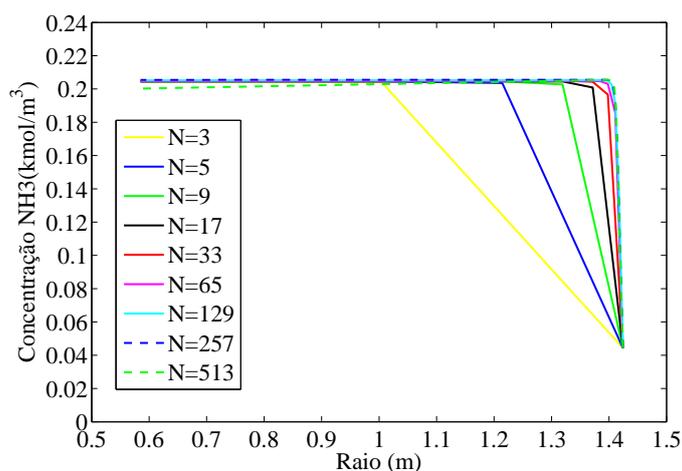


Figura 4.8: Concentração de NH_3 ao longo do raio do primeiro leito para diferentes malhas.

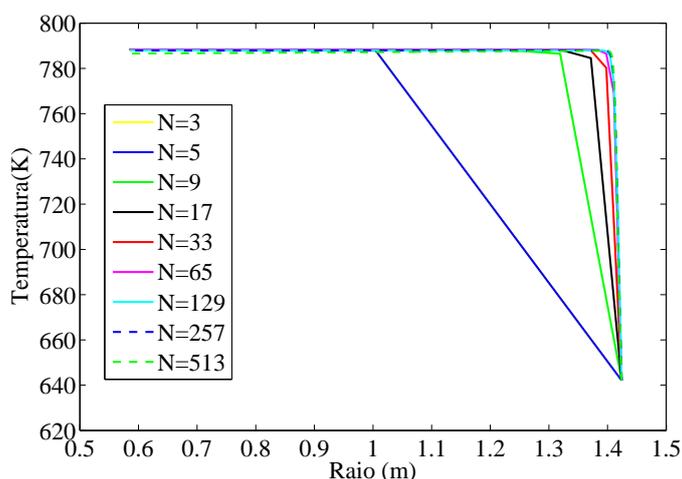


Figura 4.9: Temperatura ao longo do raio do primeiro leito para diferentes malhas.

Pelos resultados apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6 tem-se que a malha de 256 volumes de discretização apresenta erro dentro da tolerância determinada quando comparada à malha com 512 volumes de discretização, tanto para a variável de concentração de NH_3 quanto para a temperatura.

Tabela 4.5: Norma infinita para análise de malha julgando a variável concentração de NH_3 .

(N-1)	Concentração NH_3 (kmol m^{-3})	Norma Infinita	Tempo Computacional (s)
2	0,064335	0,140979	0,055
4	0,084187	0,121127	0,064
8	0,123553	0,081761	0,078
16	0,200854	0,004460	0,137
32	0,204288	0,001026	0,201
64	0,204800	0,000514	0,360
128	0,205240	0,000074	0,645
256	0,205510	0,000196	1,662
512	0,205314	não se aplica	2,511

Tabela 4.6: Norma infinita para análise de malha julgando a variável de temperatura.

(N-1)	Temperatura (K)	Norma Infinita	Tempo Computacional (s)
2	660,33	127,43	0,055
4	678,44	109,32	0,055
8	714,31	73,45	0,055
16	784,56	3,20	0,055
32	787,95	0,19	0,055
64	788,24	0,48	0,055
128	788,04	0,28	0,055
256	787,90	0,14	0,055
512	787,76	não se aplica	0,055

O modelo do leito catalítico com 256 volumes de discretização, com equações de conservação sem presença do termo de difusão, possui 15242 variáveis, 15.226 equações e 16 especificações. Em média, este modelo gasta um tempo computacional, para a simulação, de 1,662 segundos num processador Intel Core i5-2450M 2.5 GHz, memória RAM 6 GB e SO W7 64 Bits. Já o modelo com 512 volumes de discretização, que possui 30.346 variáveis, 30330 equações e 16 especificações, utiliza 2,511 segundos de tempo computacional para simulação no mesmo processador. Ou seja, houve um aumento de 51% do tempo computacional gasto para resolução do modelo do leito catalítico com 512 volumes, em relação ao modelo com 256 volumes de discretização.

Logo, adotou-se a malha de 256 volumes de discretização ($N=257$) para o modelo do leito catalítico. Ao tomar essa decisão, também levou-se em conta o custo computacional gasto para resolução do modelo. Quanto maior o número de volumes de discretização maior o número de equações a serem resolvidas pelo sistema, o que

acarreta no aumento do tempo computacional.

4.1.7 Calibração do modelo completo do reator de síntese de amônia

Com o modelo para os leitos catalíticos definido, desenvolveu-se o modelo completo para o reator de síntese de amônia. Como apresentado anteriormente (Figuras 3.2 e 3.3), o interior do reator possui, além dos dois leitos catalíticos fixos, dois trocadores de calor entre as correntes de entrada e saída dos leitos catalíticos.

Para a calibração do modelo com os dados de planta, foi analisado primeiramente os resultados do modelo, sem nenhum ajuste (Tabela 4.7), considerando a utilização das equações de taxa de reação de DYSON e SIMON (1968) e de NIELSEN (1968), citado por ELNASHAIE e ELSHISHINI (1993).

Tabela 4.7: Comparação entre os dados de planta e os resultados da simulação sem ajuste.

	Planta	DYSON e SIMON (1968)		NIELSEN (1968)	
		Simulado	Desvio (%)	Simulado	Desvio (%)
<i>Composição molar saída reator (%)</i>					
H ₂	55,29	54,06	2,22	54,12	2,11
N ₂	21,02	19,91	5,28	19,93	5,18
NH ₃	12,30	15,05	22,36	14,98	21,79
Ar	3,79	3,70	2,37	3,70	2,37
CH ₄	7,46	7,27	2,55	7,27	2,55
<i>Temperatura (°C)</i>					
Entrada Leito-1	368,96	339,29	8,04	339,29	8,04
Saída Leito-1	497,46	501,15	0,74	501,77	0,87
Entrada Leito-2	372,18	398,30	7,02	398,95	7,19
Saída Leito-2	442,53	462,07	4,41	462,67	4,55
Saída reator	308,97	342,77	10,94	343,41	11,15

Percebeu-se que a composição molar de amônia estava com um desvio bem maior que o esperado, e similares para o uso de ambos os modelos de taxa de reação, assim como alguns desvios das temperaturas do reator. Logo, um ajuste que afetasse a composição de amônia e a temperatura das correntes ao longo do reator foi estudado. O modelo sem ajustes considera que o catalisador está 100% ativo, o que não acontece na prática. Assim, buscou-se um valor para o coeficiente de desativação do catalisador (β) para cada um dos leitos catalíticos presente no modelo. As Figuras 4.10a e 4.10b mostram a influência do valor de β na composição molar de NH₃ na saída do reator. É possível notar que a composição de NH₃ sofre variação significativa para valores de β menores que 0,04, quando o modelo dos leitos utiliza

a equação de taxa de DYSON e SIMON (1968). Para uso da equação de taxa de reação de NIELSEN (1968), obteve-se que a composição de NH_3 varia significativa para valores de β menores que 0,005. Estes baixos valores para o coeficiente de desativação pode ser justificado pelo fato de o catalisador utilizado hoje no reator de síntese de amônia estar em uso há mais tempo do que é indicado para sua vida útil, que é de aproximadamente de dez anos.

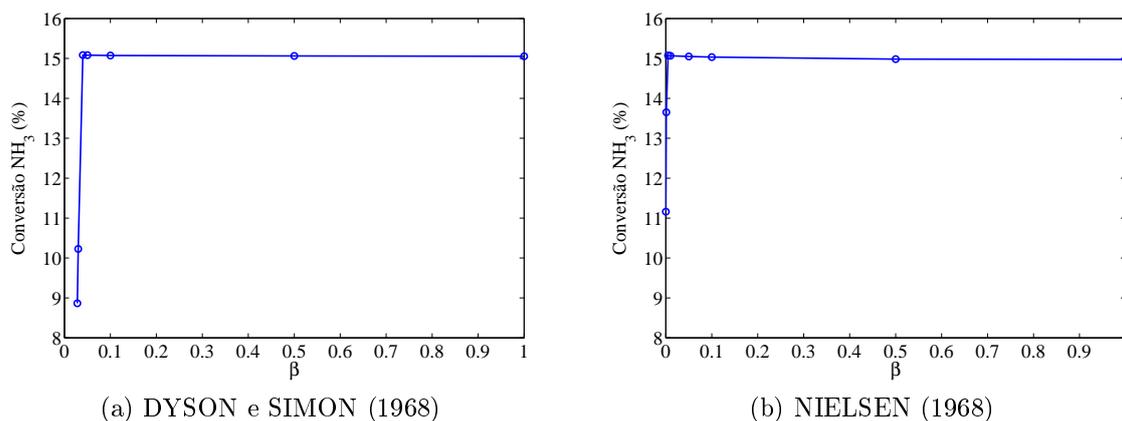


Figura 4.10: Composição de NH_3 na saída do reator para diferentes valores de β quando utilizando a taxa de reação de DYSON e SIMON (1968) ou a de NIELSEN (1968).

Buscou-se também o valor para o coeficiente global de transferência de calor por área de troca térmica (UA), de cada um dos trocadores de calor presentes no reator (TCR-1 e TCR-2), para ajuste das temperaturas, na entrada e saída dos leitos, aos dados industriais.

Aplicou-se a metodologia descrita na Seção 3.8 para encontrar os novos valores de UA e β , buscando-se primeiramente os valores para o coeficiente de troca térmica (UA) de TCR-1 e TCR-2 e, então, o coeficiente de desativação do catalisador para o Leito-1 e Leito-2. Os novos parâmetros foram obtidos visando obter erros relativos, entre os dados simulados e industriais, para a temperatura e composição, menores que 5%.

Para encontrar os melhores valores do coeficiente de desativação, para cada um dos leitos catalíticos, utilizando o método de tentativa e erro, avaliou-se o desvio dos dados simulados em relação aos dados de planta, para a composição molar na saída do reator e temperatura ao longo do reator, para diversos valores de β para cada um dos leitos. Os melhores resultados, para as combinações de β do Leito-1 e do Leito-2, após o método de tentativa e erro, encontram-se na Tabela 4.8 e 4.9, que fornecem os desvios, entre os dados simulados e os dados de planta, quando a taxa de reação é descrita pela equação de DYSON e SIMON (1968), e quando a taxa de reação dada pela equação de NIELSEN (1968), respectivamente.

Tabela 4.8: Desvios entre os dados simulados e os dados industriais, para diferentes combinações de β para o Leito-1 e para o Leito-2, considerando a taxa de reação dada pela Equação DYSON e SIMON (1968).

$\beta_{Leito-1}$	0,0160	0,0165	0,0170	0,0165	0,0165
$\beta_{Leito-2}$	0,0190	0,0190	0,0190	0,0185	0,0195
<i>Desvios para dados de composição molar (%)</i>					
H ₂	1,46	1,61	1,74	1,61	1,61
N ₂	2,23	2,09	2,00	2,09	2,09
NH ₃	2,52	1,71	0,97	1,71	1,71
Ar	4,48	4,48	4,75	4,48	4,48
CH ₄	4,56	4,69	4,69	4,69	4,69
<i>Desvios para dados de temperatura ao longo do reator (%)</i>					
Entrada Leito-1	2,06	1,60	1,17	1,77	1,44
Saída Leito-1	1,53	1,84	2,14	1,45	2,23
Entrada Leito-2	0,25	0,04	0,32	0,32	0,40
Saída Leito-2	1,06	0,44	0,16	0,44	0,43
Saída reator	1,60	2,11	2,60	2,10	2,11

Tabela 4.9: Desvios entre os dados simulados e os dados industriais, para diferentes combinações de β para o Leito-1 e para o Leito-2, considerando a taxa de reação dada pela Equação NIELSEN (1968).

$\beta_{Leito-1}$	0,000827	0,000827	0,000827	0,000828	0,000829
$\beta_{Leito-2}$	0,000828	0,000829	0,000830	0,000828	0,000828
<i>Desvios para dados de composição molar saída do reator (%)</i>					
H ₂	0,69	0,65	0,63	0,65	0,61
N ₂	2,85	2,90	2,90	2,90	2,90
NH ₃	6,67	6,83	6,91	6,75	7,07
Ar	3,96	3,96	3,96	3,96	3,96
CH ₄	4,15	4,15	4,15	4,15	4,15
<i>Desvios para dados de temperatura ao longo do reator (%)</i>					
Entrada Leito-1	6,85	6,79	6,68	6,71	6,57
Saída Leito-1	10,89	10,62	10,45	10,48	10,22
Entrada Leito-2	0,62	0,33	0,16	0,19	0,08
Saída Leito-2	5,06	5,22	5,32	5,27	5,40
Saída reator	0,84	0,96	1,04	1,01	1,11

De acordo com as Tabelas 4.8 e 4.9, os desvios, entre dados de planta e simulados, foram semelhantes os valores de coeficiente de desativação apresentados. Percebeu-se que ao tentar enquadrar melhor o valor de uma variável, outra acaba sendo prejudicada. Assim, visando um menor desvio médio entre as variáveis, selecionou-

se, para o modelo que utiliza a equação de DYSON e SIMON (1968) para a taxa de reação, a combinação com valor de β para o Leito-1 de 0,0165 e de β para o Leito-2 de 0,0190. Já para o modelo que utiliza a equação de NIELSEN (1968) para a taxa de reação, a combinação com valor de β para o Leito-1 de 0,000827 e de β para o Leito-2 de 0,000828 foi selecionada.

Todos os novos valores para o coeficiente global de transferência de calor (UA) de TCR-1 e TCR-2 e de β para Leito-1 e Leito-2 encontram-se na Tabela 4.10. O resultado da simulação após o ajuste com esses novos valores é apresentado na Tabela 4.11.

Tabela 4.10: Valores de β e UA para ajuste do modelo aos dados de planta.

Parâmetro	Valor		Unidade
	DYSON e SIMON (1968)	NIELSEN (1968)	
β para Leito-1	0,0165	0,000827	adimensional
β para Leito-2	0,0190	0,000828	adimensional
UA para TCR-1	268,149	99,0045	$\text{kW m}^{-2} \text{K}^{-1}$
UA para TCR-2	264,65	278,568	$\text{kW m}^{-2} \text{K}^{-1}$

Tabela 4.11: Comparação entre os dados de planta e os resultados da simulação com ajuste.

	Planta	DYSON e SIMON (1968)		NIELSEN (1968)	
		Simulado	Desvio (%)	Simulado	Desvio (%)
<i>Composição molar saída reator (%)</i>					
H ₂	55,29	56,18	1,61	55,67	0,69
N ₂	21,02	20,58	2,09	20,42	2,85
NH ₃	12,30	12,51	1,71	13,12	6,66
Ar	3,79	3,62	4,48	3,64	3,96
CH ₄	7,46	7,11	4,69	7,15	4,16
<i>Temperatura (°C)</i>					
Entrada Leito-1	368,96	374,88	1,60	343,32	6,95
Saída Leito-1	497,46	488,28	1,84	443,265	10,89
Entrada Leito-2	372,18	372,02	0,04	369,88	0,62
Saída Leito-2	442,53	444,46	0,44	464,94	5,06
Saída reator	308,97	302,45	2,11	311,57	1,07

Pelos desvios apresentados na Tabela 4.11, tem-se que as variações entre os dados simulados e os dados de planta, quando considerando o uso da equação de taxa de reação de NIELSEN (1968) foram maiores que 5% para a composição de NH₃ e algumas temperaturas. Quando considerou-se a equação de taxa de DYSON e SIMON (1968), os desvios dos dados simulados com os industriais não foram maiores

que 4,7% para os dados de composição, nem maiores que 2,2% para os dados de temperatura. Logo, o modelo com utilização da equação de taxa de reação de DYSON e SIMON (1968), com seus ajustes para β e UA , foi considerado o mais adequado para simular o reator de amônia desta planta de produção para a janela operacional em estudo.

O modelo do reator completo de síntese de amônia, possui 30646 variáveis, 30621 equações e 25 especificações. Em média, este modelo usa um tempo computacional de 5,241 segundos para resolução num processador Intel Core i5-2450M 2.5 GHz, memória RAM 6 GB e SO W7 64 Bits.

4.2 Análise de desempenho para o reator de síntese de amônia

Esta seção apresenta análises do desempenho do sistema para casos em que a alteração de variáveis de processo influencia nos resultados e produção de NH_3 no reator de síntese de amônia.

Para as análises, a variável em estudo era alterada, numa certa faixa de valores, e o desempenho do reator avaliado, baseando-se na conversão de amônia ao final de um passe no reator de síntese. Todas as outras demais variáveis eram mantidas constantes. Essas faixas de variação, para as variáveis de processos estudadas, são delimitadas pelo dimensionamento dos trocadores de calor internos ao reator.

O valor das variáveis inicialmente especificadas nas análises para Pe , Te , vazão molar de entrada no reator, composição molar do gás de entrada no reator, foram os mesmo apresentados na Tabela 4.2 para a entrada do reator.

4.2.1 Conversão em amônia com a variação da pressão e temperatura de entrada

Como discutido no Capítulo 2, a pressão e a temperatura de entrada do reator influenciam na conversão em amônia. As figuras a seguir mostram a influência dessas variáveis na conversão em amônia para o reator de síntese em estudo, com o modelo desenvolvido e ajustado, para as condições reais de planta.

Sobre a influência da pressão de entrada do reator (P_e) na conversão em NH_3 , pela Figura 4.11 pode-se observar que o aumento da P_e causa uma queda da conversão em NH_3 , para valores de pressão de entrada variando entre 138,5 kg cm^{-2} e 159,5 kg cm^{-2} . Este comportamento pode ser explicado pelo sistema de troca térmica presente no interior do reator, que proporcionou temperaturas de entrada dos leitos ($T_{e,L}$) menores com o aumento da pressão (Figura 4.12a). Este comporta-

mento também influenciou a temperatura de saída dos leitos ($T_{s,L}$), que passaram a diminuir com o aumento de P_e , reduzindo, assim, o potencial de troca térmica dos trocadores de calor internos ao reator. Se a temperatura de entrada de cada leito fosse mantida fixa, a conversão aumentaria com o aumento da pressão.

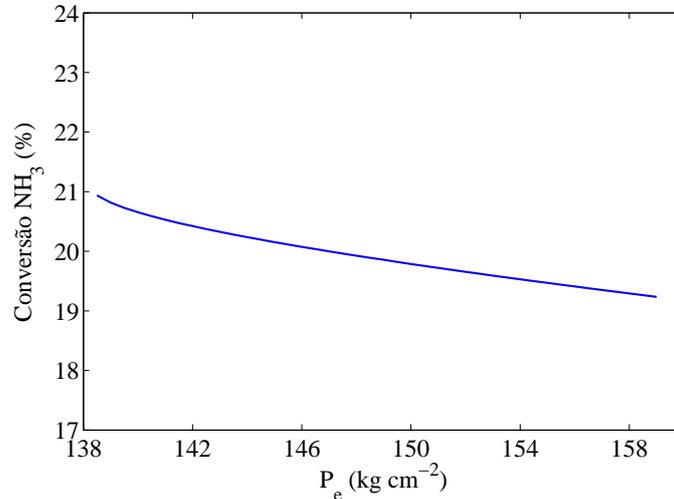


Figura 4.11: Conversão em NH₃ com a variação da pressão de entrada do reator.

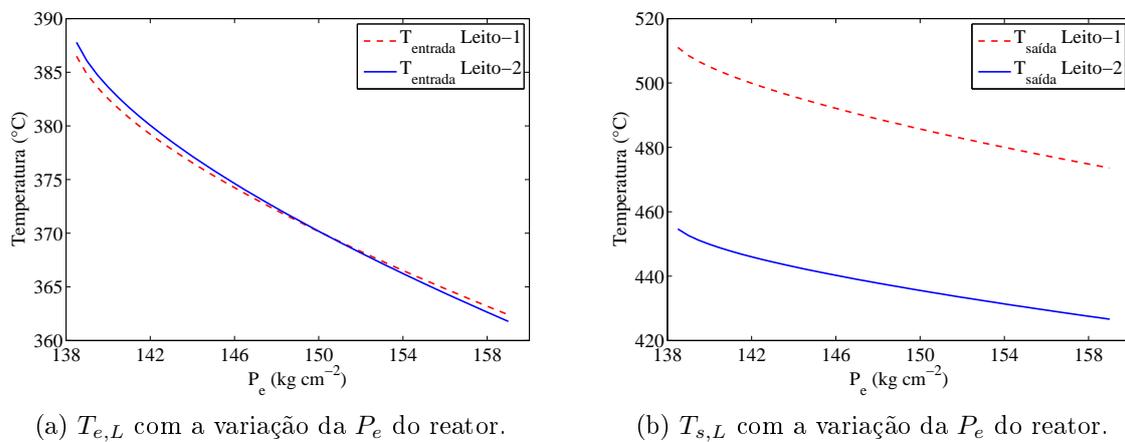


Figura 4.12: Temperatura de entrada e saída dos leitos com a variação da pressão de entrada do reator.

Alguns autores da literatura afirmam que, em geral, altas pressões de entrada favorecem a conversão em amônia, entretanto, um comportamento contrário foi observado neste reator. AZARHOOSH *et al.* (2014) observou que o aumento da P_e , variando entre 210 kg cm⁻² e 255 kg cm⁻², aumentava a conversão em amônia, para um reator do tipo horizontal, com presença dois fluxos *quench*, um trocador de calor e três leitos catalíticos. ELNASHAIE *et al.* (1988a) também obtiveram o mesmo comportamento em seus resultados ao estudar um reator modelo TVA, vertical, com presença de um leito catalítico, um trocador de calor e tubos resfriadores.

Ainda para o reator de síntese estudado neste trabalho, verifica-se, pela Figura 4.13, que o aumento da temperatura de entrada do reator (T_e) reduz a conversão em amônia. O aumento da temperatura de entrada (T_e), de forma similar ao aumento da pressão de entrada, resulta em uma menor troca de calor no sistema de integração energética (Figura 4.14), proporcionando menores temperaturas de entrada nos leitos ($T_{e,L}$), menores temperaturas de saída nos leitos ($T_{s,L}$), Figuras 4.15a e 4.15b, e, conseqüentemente, baixando a conversão. Este comportamento foi observado para variações da T_e do reator variando entre 114°C e 138°C. AZARHOOSH *et al.* (2014) observaram em seu trabalho, quando estudou outro tipo de reator em diferentes condições de processo, que o aumento da temperatura de entrada do reator aumentava a conversão em amônia, para T_e da entrada do reator variando entre 350°C e 420°C.

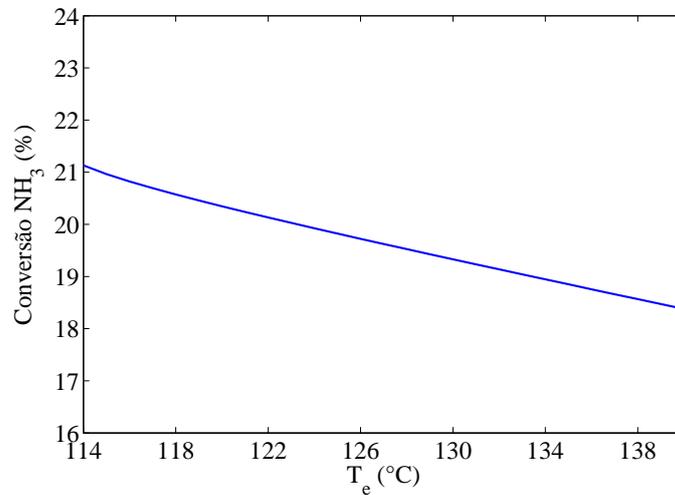


Figura 4.13: Conversão em NH_3 de acordo com a temperatura de entrada do reator.

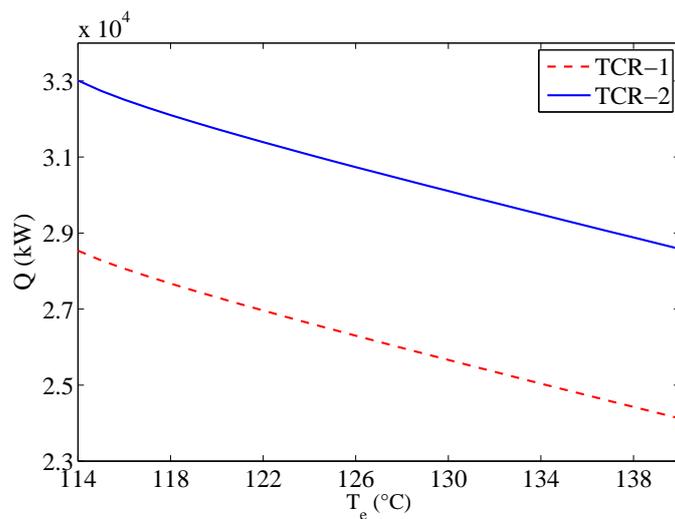
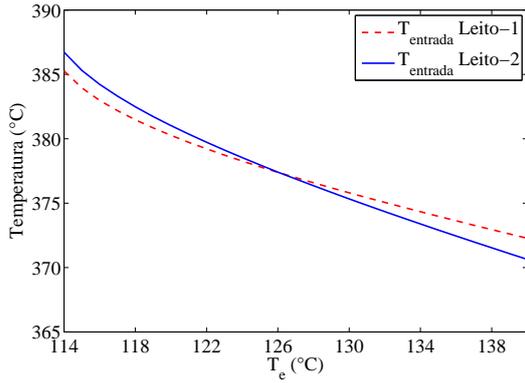
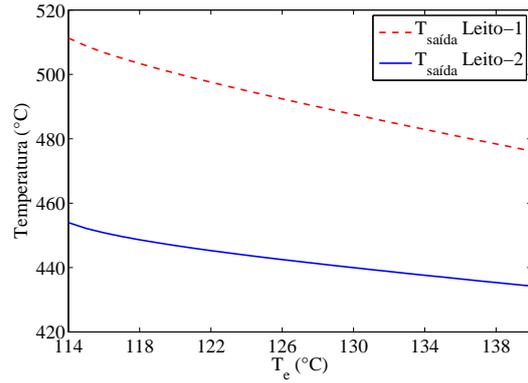


Figura 4.14: Calor trocado em TCR-1 e TCR-2 de acordo com a temperatura de entrada do reator.



(a) $T_{e,L}$ com a variação da T_e do reator.



(b) $T_{s,L}$ com a variação da T_e do reator.

Figura 4.15: Temperatura de entrada e saída dos leitos com a variação da temperatura de entrada do reator.

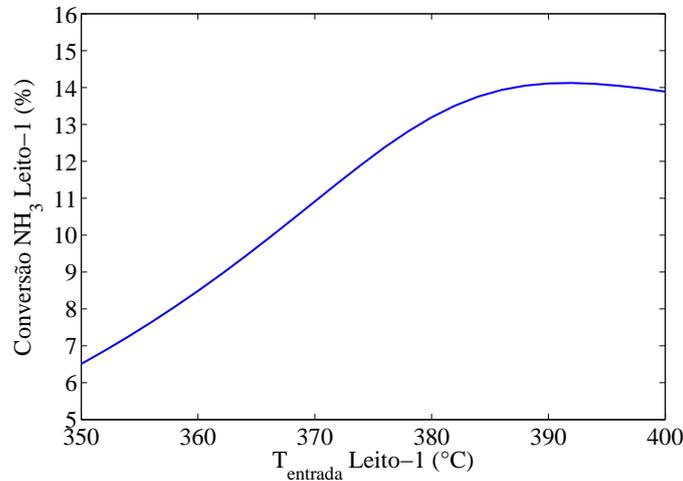
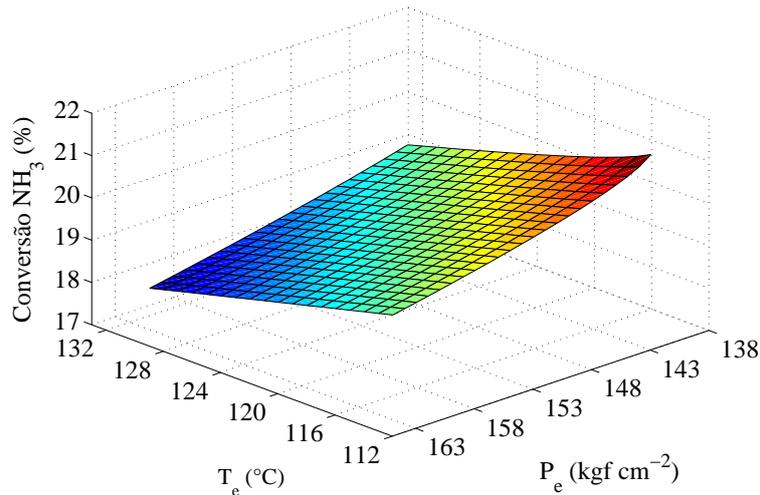


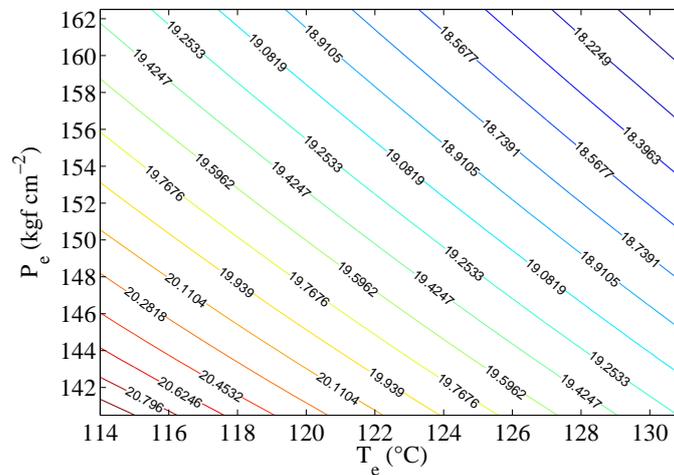
Figura 4.16: Conversão ao longo do Leito-1 com a variação da temperatura de entrada no Leito-1.

A Figura 4.16 apresenta como a temperatura de entrada do Leito-1 afeta a conversão em amônia. É possível observar o aumento da conversão em amônia com o aumento da temperatura de entrada do leito, até certo limite, quando as condições do sistema atingem o equilíbrio da reação e, então, a conversão passa a diminuir com o aumento da temperatura de entrada do leito.

PEDEMER *et al.* (1999), que simularam um reator semelhante ao estudado neste trabalho, porém sem a presença do trocador de calor TCR-2 e em condições operacionais distintas, observaram o aumento da temperatura de saída do primeiro leito com o aumento da temperatura de entrada do reator. Este comportamento ocorreu até certo limite da temperatura de entrada do reator, no qual, acima deste, passava a ter comportamento contrário, dependendo da vazão de gás que passava através do TRC-1. Estes resultados reforçam a importância da análise de integração energética que ocorre ao longo do reator de amônia aqui estudado.



(a) Conversão em NH_3 de acordo com a variação da pressão de entrada e da temperatura de entrada do reator



(b) Curvas de níveis

Figura 4.17: Conversão em NH_3 e curvas de níveis com a variação da pressão de entrada e da temperatura de entrada do reator.

A Figura 4.17a apresenta o comportamento da conversão de NH_3 para as diversas condições de pressão e temperaturas de entrada. Pelos gráficos da Figura 4.17 observa-se que as maiores conversões são atingidas para as menores T_e e P_e , próximas a 114°C e 140 kgf cm^{-2} .

4.2.2 Variação da temperatura ao longo do reator

A reação de amônia a partir de hidrogênio e nitrogênio é altamente exotérmica. Logo, conforme o gás de síntese reage, a temperatura ao longo do reator vai aumentando. O aumento da temperatura do reator favorece a conversão em amônia até um certo limite, quando se atinge a temperatura das condições de equilíbrio. Este comportamento é observado no reator em estudo, como é possível observar na

Figura 4.18, que apresenta a conversão em amônia em função do aumento da temperatura ao longo do reator. Na Figura 4.18, 117,90°C corresponde a temperatura média de entrada do reator em operação. Para cada leito, nota-se o comportamento quase linear entre a conversão e a temperatura, característico de reatores adiabáticos, também observado por SCHBIB *et al.* (2001). Tem-se que a maior parte da conversão em amônia ocorre no primeiro leito do reator, fato justificado pela baixa concentração de NH_3 no gás que alimenta este leito.

A conversão em amônia constante, na Figura 4.18, corresponde ao resfriamento do gás de síntese no trocador de calor entre os leitos (TCR-1). Observa-se de forma nítida, a importância do resfriamento entre os leitos do reator, já que o resfriamento permite que o sistema reduza sua temperatura, para mantê-la afastada das condições de equilíbrio e, assim, atingir maiores conversões em NH_3 . Trabalhos da literatura apresentam o mesmo perfil para a seção de resfriamento quando este ocorre por meio de trocadores de calor ou por uso de fluxo de *quench*.

Todos estes comportamentos para a conversão em amônia com a temperatura ao longo do reator também foram constatados pelos autores BARTELS *et al.* (2003), DASHTI *et al.* (2006) e AZARHOOSH *et al.* (2014), para diferentes tipos de reatores.

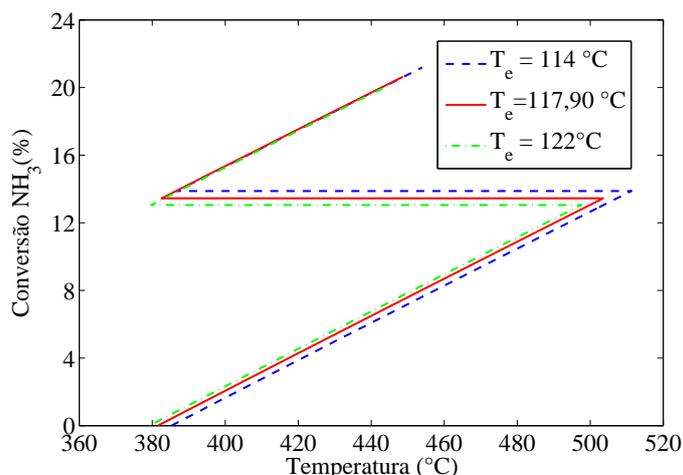


Figura 4.18: Conversão em NH_3 em função da temperatura ao longo do reator para diferentes temperaturas de entrada do reator.

Observa-se, ainda, que a temperatura que o gás atinge ao longo do reator é influenciada pela temperatura de entrada (T_e) do próprio reator. A presença dos trocadores de calor, no caminho do gás de síntese no interior do reator, alteram as temperaturas das correntes que entram e saem dos leitos catalíticos. Este comportamento é verificado analisando a Figura 4.18, que apresenta a conversão em amônia em função da variação da temperatura para diferentes temperaturas de entrada no reator. Observa-se que menores valores de T_e do reator fazem o primeiro leito atin-

gir maiores valores de temperatura e também maiores conversões em amônia. Na Figura 4.18, a maior conversão em amônia é atingida pela T_e de 114°C.

Logo, é importante o controle da T_e do reator, para que a temperatura ao longo dos leitos esteja em valores viáveis para a obtenção de maiores conversões de amônia. A vantagem de ter a corrente de efluente do reator com uma temperatura maior é que mais calor pode ser trocado nos trocadores de calor subsequentes ao reator de amônia, gerando assim mais vapor através destes equipamentos. É importante salientar que, hoje, não existe controle automático na planta para controlar as temperaturas de entrada em cada leito pela manipulação das vazões das correntes de alimentação do reator.

4.2.3 Conversão em amônia com a variação da vazão molar de gás de síntese na entrada do reator

Observou-se o efeito da variação da vazão molar do gás de síntese que entra no reator sobre a conversão em amônia final, mantendo-se todas as demais variáveis do processo inalteradas. De acordo com a Figura 4.19, a conversão em amônia tende a aumentar com o aumento da vazão molar na entrada do reator.

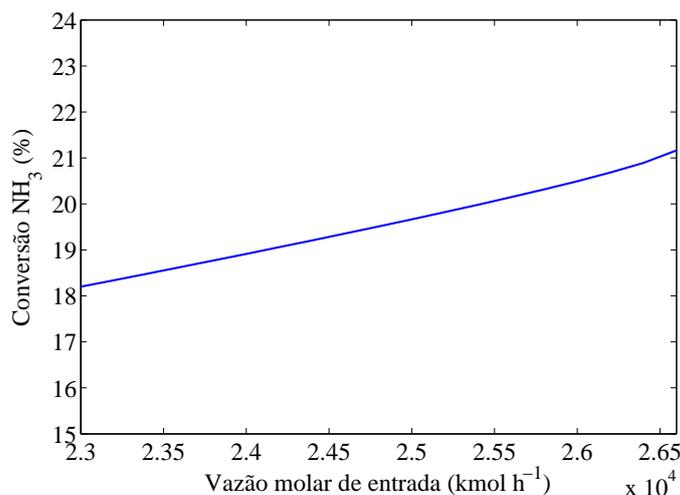


Figura 4.19: Conversão em NH₃ em função da variação da vazão molar de gás de síntese na entrada do reator.

A vazão molar está diretamente relacionada com a velocidade do gás no reator. Logo, com o aumento da vazão molar, tem-se o aumento da velocidade do gás. Altas velocidades fazem com que o gás tenha um menor tempo de residência nos leitos catalíticos, reduzindo seu tempo de reação e não produzindo a concentração de amônia esperada. Entretanto, o comportamento apresentado na Figura 4.19 pode se justificar pelo tamanho do leito disponível para a reação. Como o comprimento do leito disponível é maior que o necessário para alcançar a condição de equilíbrio,

o aumento de carga analisado é suportado pelo tamanho do reator. Neste caso, o crescimento da conversão em amônia se deve ao grande volume de gás reagindo, compensando o tempo de residência do gás no reator. A Figura 4.20, traz a conversão em amônia, em função da variação da temperatura ao longo do reator, para diferentes vazões molares na entrada. Observa-se que as maiores conversões são obtidas para as maiores vazões molares, que também possuem as maiores temperaturas ao longo do reator e maiores temperatura na entrada dos leitos (Figura 4.21), produzindo mais amônia. Este comportamento está relacionado, assim como nos casos estudados anteriormente, para efeito da temperatura e pressão de entrada do reator, ao efeito combinado das trocas energéticas que ocorrem no interior do reator.

DASHTI *et al.* (2006) observaram que o aumento da vazão de gás na entrada do reator, para valores entre 18000 e 26000 kg h^{-1} , reduz a conversão em amônia no primeiro leito. Entretanto, estes resultados foram obtidos para um reator de amônia do tipo horizontal, com três leitos catalíticos e presença de fluxo *quench* e trocador de calor para resfriamento da corrente de gás no interior do reator.

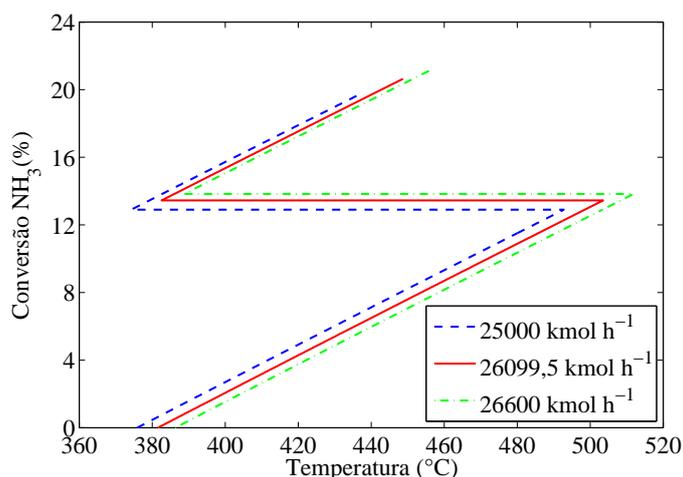


Figura 4.20: Conversão em NH_3 em função da variação da temperatura ao longo do reator para diferentes vazões molares na entrada no reator.

De acordo com as Figuras 4.19 e 4.20, para que o reator em estudo atingisse uma maior produção de amônia, este deveria estar operando com uma vazão de gás de síntese na entrada do reator maior que vazão atual, que é de 26.099,5 kmol/h . A vazão molar na entrada do reator pode variar quando varia-se a vazão de gás em etapas anteriores a da síntese no processo de produção de amônia, alterando-se a quantidade de reciclo ou ainda com a quantidade de vapor que sai do vaso *flash* separador Vs-2 (Figura 3.1).

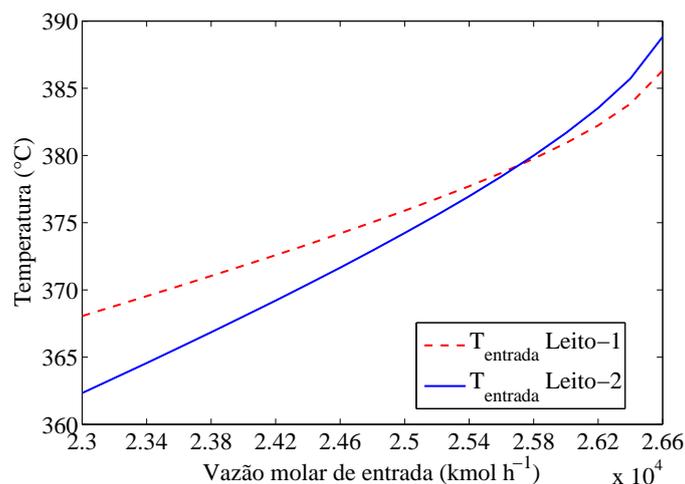


Figura 4.21: Temperatura de entrada dos leitos em função da vazão molar de gás na entrada no reator.

4.2.4 Conversão em amônia com a variação da composição de amônia na entrada do reator

Na literatura, em geral, espera-se que, o aumento de amônia na composição de entrada diminua a conversão da mesma, uma vez que o equilíbrio da reação se deslocaria no sentido de decomposição da amônia. DASHTI *et al.* (2006) observaram este comportamento, para variações de composição de NH_3 entre 0 e 7% no gás que alimenta o reator, no estudo de um reator do tipo horizontal, com três leitos catalíticos, e presença de fluxo *quench* e trocador de calor. Entretanto, neste trabalho, de acordo com a Figura 4.22, o aumento da composição de amônia, no gás de síntese que alimenta o reator, aumenta a conversão de amônia, para variações de 0 a 2% da composição molar de amônia na entrada do reator.

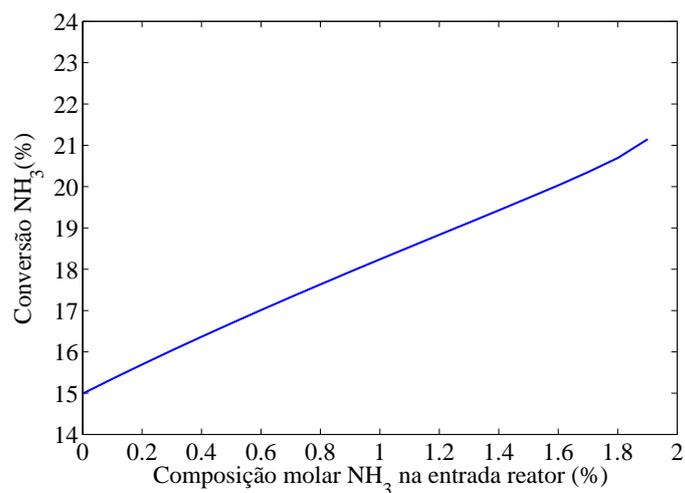


Figura 4.22: Conversão em NH_3 em função da variação da composição molar de amônia no gás de entrada do reator.

Observando a Figura 4.23, tem-se o aumento da conversão com o aumento da temperatura ao longo do reator, como esperado. A maior composição de NH_3 na entrada do reator causa um aumento da temperatura de entrada dos leitos, e conseqüentemente, proporciona uma maior conversão em amônia. Logo, pode-se dizer que, o aumento da conversão, observado na Figura 4.22, é causado pelas condições de operação favoráveis da integração energética. Além do mais, o considerável aumento na temperatura de entrada dos leitos do reator, com a maior presença de amônia, pode ser justificado pelo valor do calor específico a pressão constante (c_p), que tem maior valor para a NH_3 , em torno de $60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, para a temperatura média de operação do reator, em relação aos reagentes H_2 e N_2 , cerca de 29 e $30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, para a temperatura média de operação do reator, respectivamente. O simulador de processos EMSO renormaliza o valor da composição dos demais componentes quando uma delas está sendo alterado.

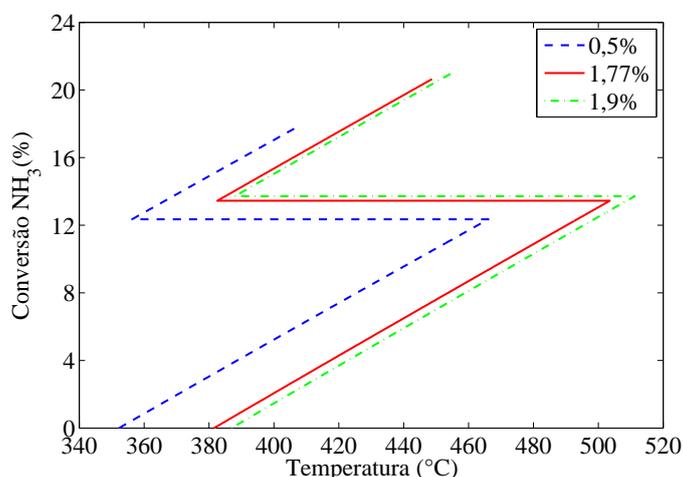


Figura 4.23: Conversão em NH_3 em função da variação da temperatura ao longo do reator para diferentes composições molares de amônia no gás de entrada do reator.

Devido ao dimensionamento do reator e de seus trocadores de calor internos, só foi possível analisar a conversão em amônia para a variação de 0 a 2% da composição de NH_3 no gás de entrada do reator. Porém, acredita-se que um aumento muito acima de 2%, para a composição de amônia no gás que alimenta o reator, reduza a conversão de NH_3 , pois, a quantidade de amônia presente na reação de síntese seria grande o suficiente para que a decomposição de NH_3 se sobressaísse sobre a conversão da mesma.

4.2.5 Conversão em amônia com a variação da composição de inertes na entrada do reator

De acordo com as Figuras 4.24a e 4.24b, a conversão em amônia tende a aumentar com o aumento da presença de inertes (argônio e metano) na composição do gás

de alimentação do reator. Este comportamento foi observado para variações na composição de entrada de 0 a 4,5% para o argônio e de 0 a 7% para o metano. Ao alterar-se o valor da composição do Ar ou do CH_4 , o simulador de processos EMSO renormaliza o valor da composição dos demais componentes.

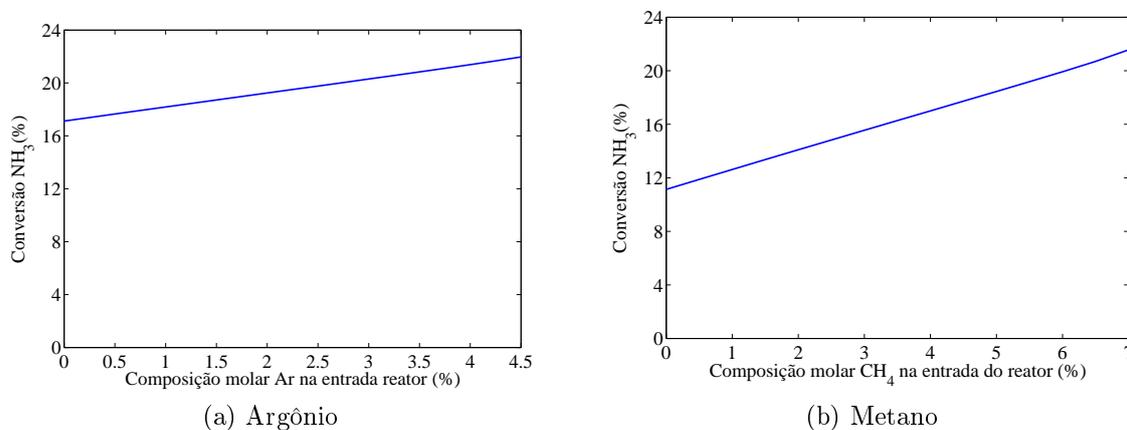


Figura 4.24: Conversão em NH_3 em função da variação da composição molar de argônio e metano no gás de entrada do reator.

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram que as temperaturas de entrada dos leitos atingem valores maiores quando a presença destes inertes é maior na composição de entrada. O aumento das temperaturas de entrada dos leitos pode estar relacionado a maior presença de amônia ao longo do segundo leito do reator, o que também aumenta também a temperatura de saída dos leitos catalíticos e, como consequência da integração energética, a temperatura de entrada dos leitos, então, aumenta. Como visto anteriormente, maiores conversões em amônia são atingidas com o aumento da temperatura de entrada dos leitos.

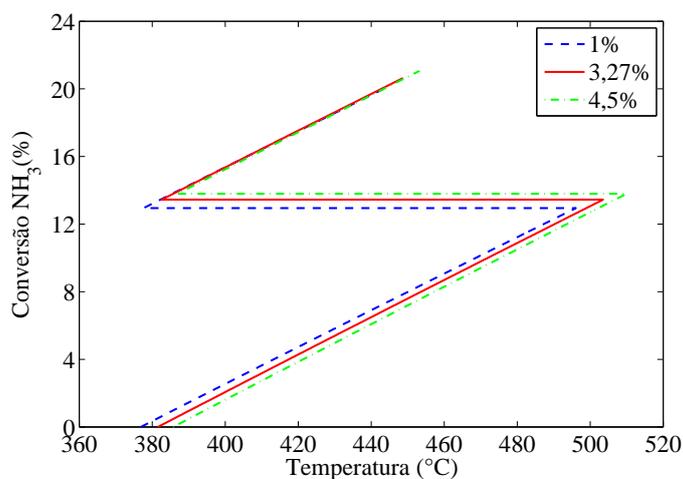


Figura 4.25: Conversão em NH_3 em função da variação da temperatura ao longo do reator para diferentes composições molares de argônio no gás de entrada do reator.

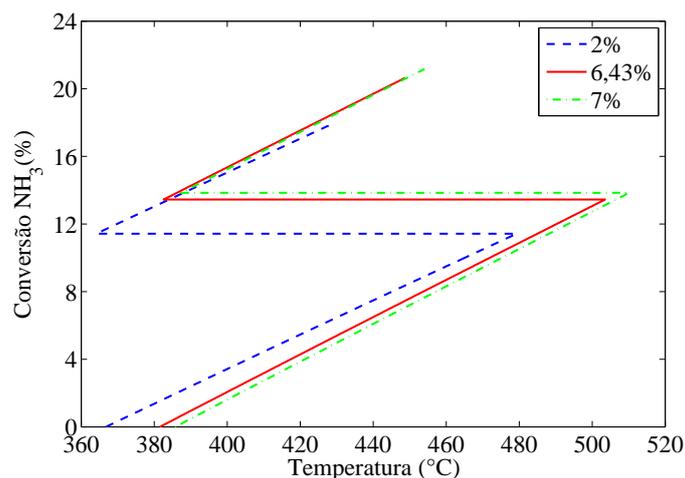


Figura 4.26: Conversão em NH_3 em função da variação da temperatura ao longo do reator para diferentes composições molares de metano no gás de entrada do reator.

Espera-se que um aumento muito acima de 4,5% e 7%, para o argônio e o metano, respectivamente, na composição do gás que alimenta o reator, reduza a conversão de NH_3 , assim como observado por ELNASHAIE *et al.* (1988a) durante o estudo de um reator do tipo vertical com um leito catalítico. A quantidade de inertes presente pode ser grande o suficiente para "apagar" a reação de síntese de amônia. Neste trabalho, a faixa de variação da composição de Ar e CH_4 analisada estava limitada ao dimensionamento do reator e de seus trocadores internos.

4.2.6 Efeito da composição de hidrogênio na alimentação do reator

Para uma variação de 60 a 80% de hidrogênio na composição do gás que alimenta o reator, a conversão de amônia tende a aumentar com o aumento da composição de H_2 , de acordo com a Figura 4.27. O aumento do reagente hidrogênio desloca o equilíbrio da reação para o sentido de formação de amônia. A Tabela 4.12 apresenta os valores de conversão em amônia alcançados para desvios da razão estequiométrica na reação de síntese de amônia ($3\text{H}_2:1\text{N}_2$), para variações da razão molar $\text{H}_2:\text{N}_2$ entre 2,57 e 3,42.

Pela Tabela 4.12 observa-se que o aumento da razão molar, entre os reagentes hidrogênio e nitrogênio, aumenta a conversão em amônia. Este resultado também foi encontrado por ELNASHAIE *et al.* (1988a), que estudou um reator do tipo TVA, com a razão molar $\text{H}_2:\text{N}_2$ variando entre 2,5 e 3,5.

Para razões molares de $\text{H}_2:\text{N}_2$ até 3, o aumento da conversão em NH_3 ocorre pelo aumento da composição molar de hidrogênio, que passa a suprir o excesso de nitrogênio. Já o aumento pronunciado da conversão em amônia, para razões molares entre $\text{H}_2:\text{N}_2$ acima de 3, deve-se pela presença em excesso de hidrogênio. De acordo

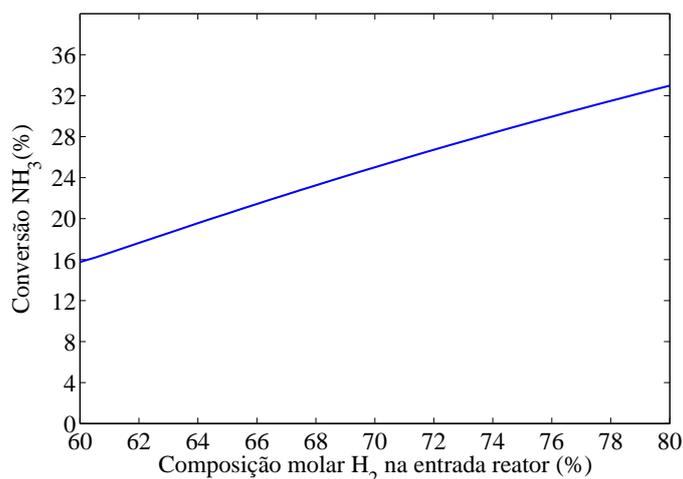


Figura 4.27: Conversão em NH₃ em função da variação da composição molar de hidrogênio no gás de entrada do reator.

Tabela 4.12: Conversão em amônia para variações da razão estequiométrica dos reagentes hidrogênio e nitrogênio

Estequiometria H ₂ :N ₂	Conversão em amônia (%)
2,57	15,77
2,78	20,58
3,00	25,02
3,21	29,17
3,42	32,98

com a Figura 4.28, a atividade do H₂ é superior a atividade do N₂ e da NH₃ no Leito-1. Logo, o aumento da conversão em amônia, pelo excesso de hidrogênio na reação, pode estar associada a influência da atividade deste composto na equação de taxa de reação (Equação 2.18), que descreve a cinética dos leitos catalíticos.

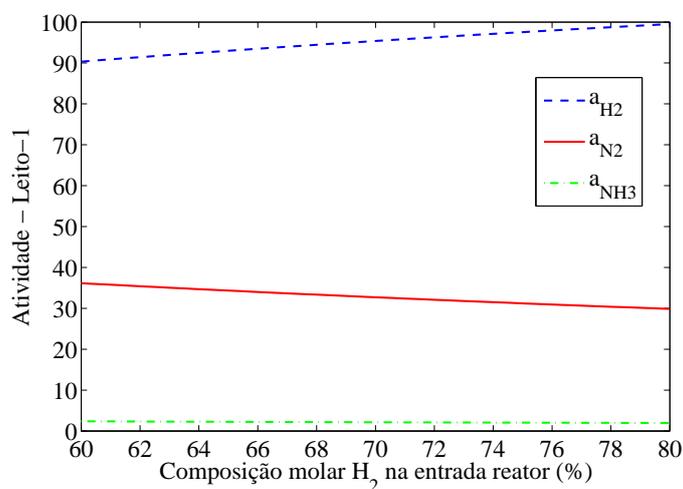


Figura 4.28: Atividade dos compostos H₂, N₂ e NH₃ no Leito-1 em função da variação da composição molar de hidrogênio no gás de entrada do reator.

É importante o controle entre os teores de hidrogênio e nitrogênio no gás de alimentação do reator para que a conversão em amônia esteja sempre em valores viáveis.

4.2.7 Efeito dos calores trocados em TCR-1 e TCR-2

O coeficiente global de transferência de calor por área de troca de calor (UA) caracteriza os trocadores de calor (TCR-1 e TCR-2) quanto a troca térmica realizada no equipamento. Problemas adversos nos trocadores de calor, como por exemplo a incrustação, reduzem a área de troca de calor, reduzindo o coeficiente UA . Pela Figura 4.29a e 4.29b, é possível observar, para variações de UA de 220 a 270 kW K^{-1} para o TCR-1 e de 255 a 270 kW K^{-1} para o TCR-2, que a redução do coeficiente de troca térmica nos trocadores aumenta, mesmo que de forma pouco expressiva, a conversão em amônia.

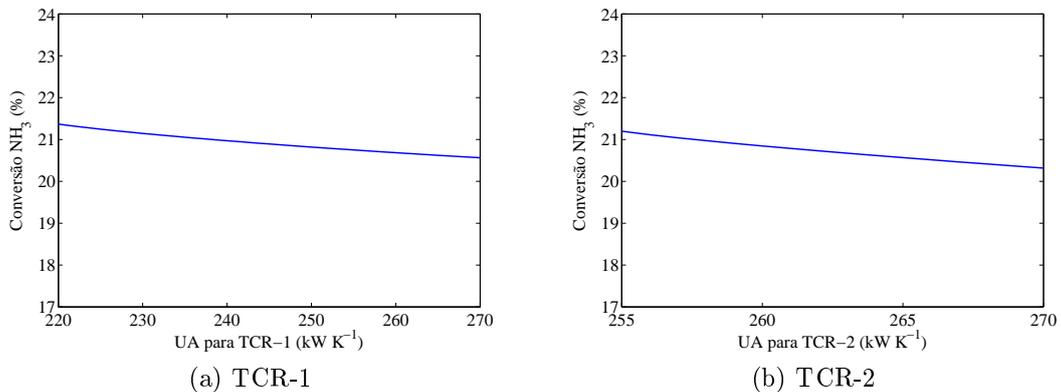


Figura 4.29: Conversão em NH_3 em função do coeficiente de troca térmica (UA) de TCR-1 e de TCR-2.

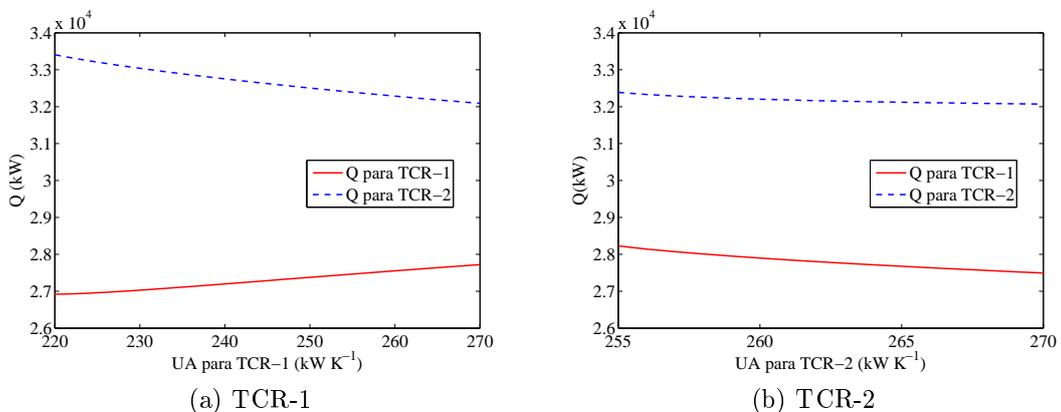


Figura 4.30: Variação do calor trocado em TCR-1 e TCR-2 em função do coeficiente de troca térmica (UA) de TCR-1 e de TCR-2.

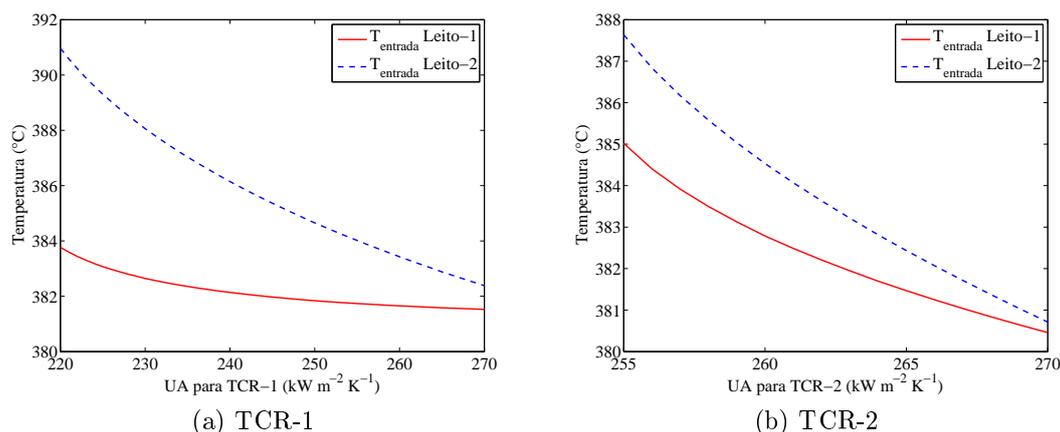


Figura 4.31: Temperatura de entrada dos leitos em função do coeficiente de troca térmica (UA) de TCR-1 e de TCR-2.

As Figuras 4.30a e 4.30b apresentam a variação dos calores trocados, em TCR-1 e TCR-2, em função do coeficiente de troca térmica (UA) de cada um desses trocadores. Observa-se, na Figura 4.30a, que a redução de UA no TCR-1 aumenta o calor trocado no TCR-2 e, conseqüentemente, reduz o calor trocado em TCR-1, o que ocasiona, de forma conjunta, o aumento da temperatura de entrada dos leitos catalíticos, apresentado a Figura 4.31a. Como justificado anteriormente, o aumento da temperatura de entrada dos leitos, nesta faixa de operação, aumenta a conversão em amônia.

Ao analisar a Figura 4.30b, tem-se que a redução de UA no TCR-2 aumenta o calor trocado no TCR-1 e, também, aumenta o calor trocado em TCR-2. Este efeito é causado pelo sistema de integração energética do reator, que proporciona, ao final, um aumento do calor trocado em TCR-2, mesmo de forma pouca expressiva. Como a redução UA no TCR-2 também causa o aumento da temperatura de entrada dos leitos catalíticos (Figura 4.31b), tem-se, então, o aumento da conversão em amônia.

Capítulo 5

Conclusões

Este trabalho realizou, de forma satisfatória, a modelagem e simulação de um reator catalítico de síntese de amônia, do tipo Topsøe S-200, que possui dois leitos catalíticos e dois trocadores de calor internos. Também foi realizada a modelagem e simulação da etapa de síntese do processo de produção de amônia para obtenção da vazão de gás na entrada do reator, uma vez que não havia dados de planta para este variável.

Para o reator de amônia, desenvolveu-se um modelo em estado estacionário, pseudo-homogêneo e unidimensional, considerando os efeitos de dispersão radial de massa e calor, sendo que estes efeitos não foram significativos sobre os resultados e, então, foram descartados. Ao final, considerou-se também a queda de pressão constante no reator de síntese, por não ter efeito significativo sobre a produção de amônia. Utilizou-se o método dos volumes finitos para a discretização do modelo. A malha, contendo 256 volumes finitos, foi escolhida por atender a convergência de malha estipulada.

A equação para taxa de reação de DYSON e SIMON (1968) e a equação de calor de reação de GILLESPIE e BEATTIE (1930) foram selecionadas para serem utilizadas no modelo dos leitos catalíticos. Na calibração do modelo para o reator de síntese completo, o valor para o coeficiente global de transferência de calor por área de troca térmica, que caracteriza os trocadores de calor utilizados, foi estimado, com uso dos dados térmicos de planta, em $268,149 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ para TCR-1 e $264,65 \text{ kW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ para o TCR-2. Os melhores valores para os coeficientes de desativação dos leitos catalíticos, para obtenção dos melhores ajustes com os dados de planta, foram de 0,0165 para o Leito-1 e 0,0190 para o Leito-2. Os resultados de medição do modelo com o uso desses novos valores de parâmetros foi bastante satisfatório. Os desvios entre dados de planta e os resultados da simulação não ultrapassaram 4,7 % para a composição do gás na saída do reator e 2,2 % para as temperaturas medidas ao longo do reator.

Os pacotes DASSLC e SUNDIALS, utilizados para a resolução do sistema de

equações resultantes da discretização do modelo, mostraram-se apropriados. O modelo do reator completo, contendo 30.646 variáveis, 30.621 equações e 25 especificações, foi solucionado num tempo computacional de 5,241 segundos num processador Intel Core i5-2450M 2.5 GHz, memória RAM 6 GB e SO W7 64 Bits.

As análises de desempenho do reator de síntese de amônia foram capazes de mostrar a influência de diversas variáveis para o reator em estudo. Observou-se que quanto maior a pressão de entrada do reator, menor é a conversão em amônia e maior também será o gasto dos compressores da etapa do *loop* síntese de amônia. O aumento da temperatura de entrada do reator também reduz a conversão em NH_3 . O reator, que hoje opera com temperatura de entrada de $117,90^\circ\text{C}$ e pressão de entrada de $140,53 \text{ kgf cm}^{-2}$, poderia alcançar melhores valores de produção se esses valores fossem menores, 112°C e $138,5 \text{ kgf cm}^{-2}$, respectivamente.

A temperatura ao longo do reator tende a aumentar pelo fato da reação ser exotérmica. Logo, é importante controlar a temperatura ao longo do reator para que este não atinja altas temperaturas e baixas conversões de amônia, por operar em condições que atingem equilíbrio de reação.

O aumento da vazão molar de alimentação do reator aumenta a velocidade do gás nos leitos, influenciando no tempo de residência do gás de síntese. Porém, a conversão em amônia tende a aumentar com o aumento da vazão molar de entrada em função da capacidade disponível de leito catalítico.

A alteração da composição de amônia no gás que entra no reator também altera significativamente a conversão. Maiores composições de NH_3 levam a maiores conversões em amônia. A presença de amônia na composição do gás de síntese de entrada do reator em baixas concentrações, faz os leitos alcançarem uma temperatura maior e, conseqüentemente, mais amônia acaba sendo produzida. Esta condição poderia ser aprimorada com melhor controle nas condições do vaso separador que antecede o reator de síntese. A temperatura ao longo do reator também aumenta com a presença de inertes em baixas concentrações, aumentando também a conversão em amônia. Todos estes efeitos estão interligados com o sistema de troca térmica do reator, alterando a temperatura de entrada dos leitos e, conseqüentemente, a conversão.

A maior presença de hidrogênio no gás de síntese da entrada do reator também aumenta a conversão em amônia, assim como maiores valores da razão molar para $\text{H}_2:\text{N}_2$. A redução do coeficiente de troca térmica de TCR-1 e TCR-2 afetam pouco a conversão em amônia. O calor trocado nestes permutadores variam com a redução de UA .

Assim, o modelo desenvolvido e os resultados das análises tornam-se atrativos à busca de melhores condições operacionais deste reator na planta real de produção de amônia.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Aos próximos trabalhos, é sugerida a utilização deste modelo para otimização das condições operacionais por meio de uma função objetivo capaz de englobar a influência das variáveis de processo aqui analisadas.

Referências Bibliográficas

- ABASHAR, M., 2003, “Implementation of mathematical and computer modelling to investigate the characteristics of isothermal ammonia fluidized bed catalytic reactors”, *Mathematical and Computer Modelling*, v. 37, n. 3-4, pp. 439–456. ISSN: 08957177. doi: 10.1016/S0895-7177(03)00018-9.
- ANGIRA, R., 2011, “Simulation and Optimization of an Auto-Thermal Ammonia Synthesis Reactor”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 9, n. 1. ISSN: 15426580. doi: 10.1515/1542-6580.1883.
- ARAÚJO, A., SKOGESTAD, S., 2008, “Control structure design for the ammonia synthesis process”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 32, n. 12, pp. 2920–2932. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2008.03.001.
- ARIS, R., 1960, “Studies in optimization-I: The optimum design of adiabatic reactors with several beds”, *Chemical Engineering Science*, v. 12, pp. 243–252. doi: 10.1016/0009-2509(60)80002-4.
- AZARHOOSH, M. J., FARIVAR, F., ALE EBRAHIM, H., 2014, “Simulation and optimization of a horizontal ammonia synthesis reactor using genetic algorithm”, *RSC Advances*, v. 4, n. 26, pp. 13419. ISSN: 2046-2069. doi: 10.1039/c3ra45410j. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra45410j>>.
- BABU, B. V., ANGIRA, R., 2005, “Optimal design of an auto-thermal ammonia synthesis reactor”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 29, n. 5, pp. 1041–1045. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/j.compchemeng.2004.11.010.
- BARTELS, M., GATICA, J. E., PEDERNERA, M., et al., 2003, “Formulation of Reduced-Order Models for the Dynamic and Stability Analyses of Autothermal Radial Flow Reactors”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 1, n. 1. doi: 10.2202/1542-6580.1068.

- BOSSEN, B., GAM, E., 2002. “Process and converter for the preparation of ammonia”. jun. 12. Disponível em: <<http://www.google.com/patents/EP1060125B1?c1=en>>. EP Patent 1,060,125.
- 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. 1–7, Paris. Nitrogen Syngas Conference. Disponível em: <http://www.topsoe.com/sites/default/files/a_new_industry_benchmark_for_ammonia_production_nitrogen_syngas_conference_feb_2014.ashx_0.pdf>.
- CARVALHO, E. P., BORGES, C., ANDRADE, D., et al., 2014, “Modeling and optimization of an ammonia reactor using a penalty-like method”, *Applied Mathematics and Computation*, v. 237, pp. 330–339. ISSN: 00963003. doi: 10.1016/j.amc.2014.03.099. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0096300314004615>>.
- COKER, A. K., 2001, “Introduction”. In: *Modeling of Chemical Kinetics and Reactor Design*, Gulf Professional Publishing, pp. xvii – xxx, Woburn. ISBN: 978-0-88415-481-5. doi: 10.1016/B978-088415481-5/50002-4. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780884154815500024>.
- COOPER, W. H., 1967, *Hydrocarbon Process & Petrol. Ref.*, , n. 46, pp. 159.
- CREMASCO, M. A., 2002, *Fundamentos de transferência de massa*. 2nd edição ed. Campinas, SP, Brasil, Editora Unicamp.
- DASHTI, A., KHORSAND, K., MARVAST, M. A., et al., 2006, “Modeling and simulation of ammonia synthesis reactor”, *Petroleum & Coal*, v. 48, n. 2, pp. 15–23.
- DYSON, D. C., SIMON, J. M., 1968, “A kinetic expression with diffusion correction for ammonia synthesis on industrial catalyst”, *I & EC Fundamentals*, v. 7, n. 4, pp. 605–610. ISSN: 0196-4313.
- ELNASHAIE, S. S. E. H., ELSHISHINI, S. S., 1993, *Modelling, simulation, and optimization of industrial fixed bed catalytic reactors*, v. 7. Gordon and Breach Science Publishers. ISBN: 2881248837.
- ELNASHAIE, S., MOHAMED, E. A., ABDULRAHMAN, S. A., 1988a, “Simulation and Optimization of an Industrial Ammonia Reactor”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 27, pp. 2015–2022. ISSN: 02552701.

- ELNASHAIE, S., A.T MAHFOUZ, ELSHISHINI, S., 1988b, “Digital simulation of an industrial ammonia reactor”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 23, n. 3, pp. 165–177. ISSN: 02552701. doi: 10.1016/0255-2701(88)80013-8.
- ESTURILO, G. G., 2011, *Modelagem e controle preditivo econômico de um reator de amônia*. Tese de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- FULLER, E. N., SCHETTER, P. D., GIDDING, J. C., 1966, *Ind. Eng. Chem.*, v. 58, n. 8, pp. 18.
- GAINES, L. D., 1977, “Optimal Temperatures for Ammonia Synthesis Converters”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 16, n. 3, pp. 381–389. ISSN: 0196-4305. doi: 10.1021/i260063a024. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i260063a024>>.
- GILLESPIE, L. J., BEATTIE, J. A., 1930, “The thermodynamic treatment of chemical equilibria in systems composed of real gases. II. A relation for the heat of reaction applied to the ammonia synthesis reaction. The energy and entropy constants for ammonia”, *Physical Review*, v. 36, pp. 1008–1013.
- GUACCI, U., TRAINA, F., BUZZI FERRARIS, G., et al., 1977, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, , n. 16, pp. 166.
- HELLMAN, A., BAERENDS, E. J., BICZYSKO, M., et al., 2006, “Predicting Catalysis : Understanding Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 36, pp. 17719–17735. doi: 10.1021/jp056982h.
- JENNINGS, J. R., 1991, *Catalytic ammonia synthesis: fundamentals and practice*. New York, Springer. ISBN: 0306436280 9780306436284. doi: 10.1007/978-1-4757-9592-9.
- KAZARNOVSKII, Y. S., 1945, *Zh. Fiz. Khim.*, , n. 19, pp. 392.
- LAŠŠÁK, P., LABOVSKÝ, J., JELEMENSKÝ, ., 2010, “Influence of parameter uncertainty on modeling of industrial ammonia reactor for safety and operability analysis”, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, v. 23, n. 2, pp. 280–288. ISSN: 09504230. doi: 10.1016/j.jlp.2009.10.001.
- NEWTON, R. H., 1935, *Ind. Eng. Chem.*, , n. 27, pp. 302.

- NICOL, W., HILDEBRANDT, D., GLASSER, D., 1998, “Crossing Reaction Equilibrium in an Adiabatic Reactor System”, v. 6, pp. 41–54.
- NIELSEN, A., 1968, *An Investigation on Promoted Iron Catalysis for the Synthesis of Ammonia*. Jul. Giellerups forlang.
- PANAHANDEH, M. R., FATHIKALJAH, J., TAHERI, M., 2003, “Steady-state modeling and simulation of an axial-radial ammonia synthesis reactor”, *Studies in health technology and informatics*, v. 26, n. 6, pp. 666–671. ISSN: 0926-9630. doi: 10.1002/ceat.200390101. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23920503>>.
- PEDEMER, M. N., BORIO, D. O., SCHBIB, N. S., 1999, “Steady-State analysis and optimization of a radial-flow ammonia synthesis reactor”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, n. SUPPL. 1. ISSN: 00981354. doi: 10.1016/S0098-1354(99)80192-6.
- PHYLIPSEN, D., BLOK, K., WORRELL, E., et al., 2002, “Benchmarking the energy efficiency of Dutch industry : an assessment of the expected effect on energy consumption and CO 2 emissions”, v. 30, pp. 663–679.
- RAFIQUL, I., WEBER, C., LEHMANN, B., et al., 2005, “Energy efficiency improvements in ammonia production — perspectives and uncertainties”, v. 30, pp. 2487–2504. doi: 10.1016/j.energy.2004.12.004.
- REIS, J. A. D., 1992, *Simulação de uma unidade de síntese de amônia*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.
- RODRIGUES, M. T. M., 1984, *Cinética da síntese de amônia*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.
- SCHBIB, N., PEDEMER, M., BORIO, D., 2001, “Dynamics and control of a radial-flow ammonia synthesis reactor”. In: Froment, G., Waugh, K. (Eds.), *Reaction Kinetics and the Development and Operation of Catalytic Processes Proceedings of the 3rd International Symposium*, v. 133, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, pp. 271 – 279. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)81972-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(01)81972-8). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299101819728>>.
- SHAW, H. R., WONES, D. R., 1964, *Am. J. Sci.*, , n. 262, pp. 918.
- SOARES, R. D. P., 2006, *EMSO Manual*. Group of Integration, Modeling, Simulation, Control, and Optimization of Processes - Chemical Engineering

Department - Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS). Disponível em: <www.rps.eng.br>.

TAVARES, F. V., MONTEIRO, L. P. C., MAINIER, F. B., 2013, “Indicators of energy efficiency in ammonia production plants”, , n. 07, pp. 116–123.

TEMKIN, M., 1950, *J. Phys. Chem.*, , n. 24, pp. 1312.

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

TEMKIN, M. L., MOROZOV, N. M., SHEPTINA, E. N., 1963, *Kinetika Kataliz*, , n. 4, pp. 565.

WORRELL, E., BLOK, K., 1994, “ENERGY SAVINGS IN THE NITROGEN FERTILIZER INDUSTRY IN THE NETHERLANDS”, *Energy*, v. 19, n. 2, pp. 195–209.

Apêndice A

Discretização pelo método dos volumes finitos aplicada às equações de conservação adimensionais

A.1 Balanço de massa por componente

$$\frac{1}{Pe} \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} \left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) + \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} (r^* v^* C_i^*) + A_1 \nu_i \Re = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\text{CC1 : } C_{i,e}^* = (r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_1^*} + \left(r^* \frac{1}{Pe} \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_1^*} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{CC2 : } \frac{dC_i^*}{dr^*} \Big|_{r_N^*} = 0 \quad (\text{A.3})$$

Integrando a Equação A.1 no volume adimensional $dV^* = 2r^* dr^*$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe} \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} \left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) 2r^* dr^* + \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} (r^* v^* C_i^*) 2r^* dr^* \\ & + A_1 \nu_i \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \Re 2r^* dr^* = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe} \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \frac{d}{dr^*} \left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) dr^* + \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \frac{d}{dr^*} (r^* v^* C_i^*) dr^* \\ & + A_1 \nu_i \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \Re r^* dr^* = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe} \left[\left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_j^*} - \left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] + \left[(r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_j^*} - (r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] \\ & + A_1 \nu_i \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \mathfrak{R} r^* dr^* = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

A taxa de reação média no volume adimensional é dada por:

$$\bar{\mathfrak{R}}_j = \frac{\int_{j-1}^j \mathfrak{R}_j r^* dr^*}{\int_{j-1}^j r^* dr^*} = \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \int_{j-1}^j \mathfrak{R}_j r^* dr^* \quad (\text{A.7})$$

Substituindo na Equação A.6:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe} \left[\left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_j^*} - \left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] + \left[(r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_j^*} - (r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] \\ & + A_1 \nu_i \left(\frac{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}}{2} \right) \bar{\mathfrak{R}}_j = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \frac{1}{Pe} \left[\left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_j^*} - \left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] \\ & + \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \left[(r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_j^*} - (r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] + A_1 \nu_i \bar{\mathfrak{R}}_j = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Aproximando: $\bar{\mathfrak{R}}_j \approx \mathfrak{R}_j$, tem-se:

∞ Para $j = 2$

Aplica-se a CC1 - Equação A.2:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}} \right) \frac{1}{Pe} \left[\left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_2^*} - \left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_1^*} \right] \\ & + \left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}} \right) \left[(r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_2^*} - (r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_1^*} \right] + A_1 \nu_i \bar{\mathfrak{R}}_{2j} = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}} \right) \left[\frac{1}{Pe} \left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_2^*} - (r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_2^*} \right] \\ & - \left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}} \right) \left[\left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_1^*} + (r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_1^*} \right] + A_1 \nu_i \bar{\mathfrak{R}}_{2j} = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}}\right) \left[\frac{1}{Pe} r_2^* \frac{(C_{i,2}^* - C_{i,1}^*)}{\Delta r^*} + r_2^* v_2^* C_{i,2}^* - C_{i,e}^* \right] + A_1 \nu_i \mathfrak{R}_2 = 0 \quad (\text{A.12})$$

∞ Para $j = 3$ até $(N-1)$:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}}\right) \frac{1}{Pe} \left[r_j^* \frac{(C_{i,j}^* - C_{i,j-1}^*)}{\Delta r^*} - r_{j-1}^* \frac{(C_{i,j-1}^* - C_{i,j-2}^*)}{\Delta r^*} \right] \\ & + \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}}\right) [r_j^* v_j^* C_{i,j}^* - r_{j-1}^* v_{j-1}^* C_{i,j-1}^*] + A_1 \nu_i \mathfrak{R}_j = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

∞ Para $j = N$:

Aplica-se a CC2 - Equação A.3:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{r_N^{*2} - r_{N-1}^{*2}}\right) \frac{1}{Pe} \left[\left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*}\right) \Big|_{r_N^*} - \left(r^* \frac{dC_i^*}{dr^*}\right) \Big|_{r_{N-1}^*} \right] \\ & + \left(\frac{2}{r_N^{*2} - r_{N-1}^{*2}}\right) \left[(r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_N^*} - (r^* v^* C_i^*) \Big|_{r_{N-1}^*} \right] + A_1 \nu_i \bar{\mathfrak{R}}_N = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{r_N^{*2} - r_{N-1}^{*2}}\right) \frac{1}{Pe} \left[-r_{N-1}^* \frac{(C_{i,N-1}^* - C_{i,N-2}^*)}{\Delta r^*} \right] \\ & + \left(\frac{2}{r_N^{*2} - r_{N-1}^{*2}}\right) [r_N^* v_N^* C_{i,N}^* - r_{N-1}^* v_{N-1}^* C_{i,N-1}^*] + A_1 \nu_i \mathfrak{R}_N = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

A.2 Balanço de energia

$$\frac{1}{Pe_t} \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} \left(r^* \frac{dT^*}{dr^*} \right) + \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} (r^* \rho^* v^* H^*) + A_2 (-\Delta \hat{H}) \mathfrak{R} = 0 \quad (\text{A.16})$$

$$\text{CC1 : } 1 = (r^* \rho^* v^* H^*) \Big|_{r_1^*} + \left(r^* \frac{1}{Pe_t} \frac{dT^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_1^*} \quad (\text{A.17})$$

$$\text{CC2 : } \frac{dT^*}{dr^*} \Big|_{r_N^*} = 0 \quad (\text{A.18})$$

Integrando a Equação A.16 no volume adimensional $dV^* = 2r^* dr^*$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_t} \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} \left(r^* \frac{dT_i^*}{dr^*} \right) 2r^* dr^* + \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} (r^* \rho^* v^* H^*) 2r^* dr^* \\ & + A_2 \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} (-\Delta \hat{H}) \Re 2r^* dr^* = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_t} \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \frac{d}{dr^*} \left(r^* \frac{dT_i^*}{dr^*} \right) dr^* + \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \frac{d}{dr^*} (r^* \rho^* v^* H^*) dr^* \\ & + A_2 \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} (-\Delta \hat{H}) \Re r^* dr^* = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_t} \left[\left(r^* \frac{dT_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_j^*} - \left(r^* \frac{dT_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] + \left[(r^* \rho^* v^* H^*) \Big|_{r_j^*} - (r^* \rho^* v^* H^*) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] \\ & + A_2 \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} (-\Delta \hat{H}) \Re r^* dr^* = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

O produto da taxa de reação e calor de reação média no volume adimensional é dada por:

$$\left(-\Delta \bar{H}_j \right) \bar{\Re}_j = \frac{\int_{j-1}^j (-\Delta \hat{H}) \Re r^* dr^*}{\int_{j-1}^j r^* dr^*} = \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \int_{j-1}^j (-\Delta \hat{H}) \Re r^* dr^* \quad (\text{A.22})$$

Substituindo na Equação A.21:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{Pe_t} \left[\left(r^* \frac{dT_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_j^*} - \left(r^* \frac{dT_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] + \left[(r^* \rho^* v^* H^*) \Big|_{r_j^*} - (r^* \rho^* v^* H^*) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] \\ & + A_2 \left(\frac{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}}{2} \right) \left(-\Delta \bar{H}_j \right) \bar{\Re}_j = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \frac{1}{Pe_t} \left[\left(r^* \frac{dT_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_j^*} - \left(r^* \frac{dT_i^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] \\ & + \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \left[(r^* \rho^* v^* H^*) \Big|_{r_j^*} - (r^* \rho^* v^* H^*) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] \\ & + A_2 \left(-\Delta \bar{H}_j \right) \bar{\Re}_j = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Aproximando: $\left(-\Delta \bar{H}_j \right) \bar{\Re}_j \approx \left(-\Delta \hat{H}_j \right) \Re_j$, tem-se:

∞ Para $j = 2$

Aplica-se a CC1 - Equação A.17:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}} \right) \frac{1}{Pe_t} \left[\left(r^* \frac{dT^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_2^*} - \left(r^* \frac{dT^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_1^*} \right] \\ & + \left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}} \right) \left[\left(r^* \rho^* v^* H^* \right) \Big|_{r_2^*} - \left(r^* v^* C_i^* \right) \Big|_{r_1^*} \right] \\ & + A_2 \left(-\Delta \hat{H}_2 \right) \mathfrak{R}_2 = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}} \right) \left[\frac{1}{Pe_t} \left(r^* \frac{dT^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_2^*} + \left(r^* \rho^* v^* H^* \right) \Big|_{r_2^*} \right] \\ & - \left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}} \right) \left[\left(r^* \frac{dT^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_1^*} + \left(r^* \rho^* v^* H^* \right) \Big|_{r_1^*} \right] + A_2 \left(-\Delta \hat{H}_2 \right) \mathfrak{R}_2 = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}} \right) \left[\frac{1}{Pe_t} \left(r^* \frac{dT^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_2^*} + \left(r^* \rho^* v^* H^* \right) \Big|_{r_2^*} - 1 \right] \\ & + A_2 \left(-\Delta \hat{H}_2 \right) \mathfrak{R}_2 = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

∞ Para $j = 3$ até $(N-1)$:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \frac{1}{Pe_t} \left[r_j^* \frac{(T_j^* - T_{j-1}^*)}{\Delta r^*} - r_{j-1}^* \frac{(T_{j-1}^* - T_{j-2}^*)}{\Delta r^*} \right] \\ & + \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \left[r_j^* \rho_j^* v_j^* H_j^* - r_{j-1}^* \rho_{j-1}^* v_{j-1}^* H_{j-1}^* \right] \\ & + A_2 \left(-\Delta \hat{H}_j \right) \mathfrak{R}_j = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

∞ Para $j = N$:

Aplica-se a CC2 - Equação A.18:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{2}{r_N^{*2} - r_{N-1}^{*2}} \right) \frac{1}{Pe_t} \left[\left(r^* \frac{dT^*}{\Delta r^*} \right) \Big|_{r_N^*} - \left(r^* \frac{dT^*}{dr^*} \right) \Big|_{r_{N-1}^*} \right] \\ & + \left(\frac{2}{r_N^{*2} - r_{N-1}^{*2}} \right) \left[\left(r^* \rho^* v^* H^* \right) \Big|_{r_N^*} - \left(r^* \rho^* v^* H^* \right) \Big|_{r_{N-1}^*} \right] \\ & + A_2 \left(-\Delta \hat{H}_N \right) \mathfrak{R}_N = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

$$\begin{aligned}
& - \left(\frac{2}{r_N^{*2} - r_{N-1}^{*2}} \right) \frac{1}{Pe_t} \left[r_{N-1}^* \frac{(T_{N-1}^* - T_{N-2}^*)}{\Delta r^*} \right] \\
& + \left(\frac{2}{r_N^{*2} - r_{N-1}^{*2}} \right) [r_N^* \rho_N^* v_N^* H_N^* - r_{N-1}^* \rho_{N-1}^* v_{N-1}^* H_{N-1}^*] \\
& + A_2 (-\Delta \hat{H}_N) \Re_N = 0
\end{aligned} \tag{A.30}$$

A.3 Balanço de quantidade de movimento

$$\frac{dP^*}{dr^*} = A_3 v^* \mu^* + A_4 \rho^* v^{*2} - A_5 \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} (r^* \rho^* v^{*2}) \tag{A.31}$$

$$\text{CC1 : } 1 = (r^* \rho^* v^{*2}) \Big|_{r_1^*} \quad P^* \Big|_{r_1^*} = 1 \tag{A.32}$$

Integrando a Equação A.31 no volume adimensional $dV^* = 2r^* dr^*$:

$$\begin{aligned}
\int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \frac{dP^*}{dr^*} 2r^* dr^* &= A_3 \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} v^* \mu^* 2r^* dr^* + A_4 \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \rho^* v^{*2} 2r^* dr^* \\
&- A_5 \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \frac{1}{r^*} \frac{d}{dr^*} (r^* \rho^* v^{*2}) 2r^* dr^*
\end{aligned} \tag{A.33}$$

$$\begin{aligned}
\int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \frac{dP^*}{dr^*} r^* dr^* &= A_3 \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} v^* \mu^* r^* dr^* + A_4 \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \rho^* v^{*2} r^* dr^* \\
&- A_5 \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \frac{d}{dr^*} (r^* \rho^* v^{*2}) r^* dr^*
\end{aligned} \tag{A.34}$$

$$\begin{aligned}
\int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \frac{dP^*}{dr^*} r^* dr^* &= A_3 \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} v^* \mu^* r^* dr^* + A_4 \int_{r_{j-1}^*}^{r_j^*} \rho^* v^{*2} r^* dr^* \\
&- A_5 \left[(r^* \rho^* v^{*2}) \Big|_{r_j^*} - (r^* \rho^* v^{*2}) \Big|_{r_{j-1}^*} \right]
\end{aligned} \tag{A.35}$$

A queda de pressão média no volume adimensional é dada por:

$$\frac{d\bar{P}_j^*}{dr_j^*} = \frac{\int_{j-1}^j \frac{dP^*}{dr^*} r^* dr^*}{\int_{j-1}^j r^* dr^*} = \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \int_{j-1}^j \frac{dP^*}{dr^*} r^* dr^* \tag{A.36}$$

O produto da velocidade e viscosidade no volume adimensional médio é dada

por:

$$\bar{v}_j^* \bar{\mu}_j^* = \frac{\int_{j-1}^j v^* \mu^* r^* dr^*}{\int_{j-1}^j r^* dr^*} = \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \int_{j-1}^j v^* \mu^* r^* dr^* \quad (\text{A.37})$$

O produto da massa específica e velocidade ao quadrado no volume adimensional médio é dada por:

$$\bar{\rho}_j^* \bar{v}_j^{*2} = \frac{\int_{j-1}^j \rho^* v^{*2} r^* dr^*}{\int_{j-1}^j r^* dr^*} = \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \int_{j-1}^j \rho^* v^{*2} r^* dr^* \quad (\text{A.38})$$

Substituindo na Equação A.35:

$$\begin{aligned} \left(\frac{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}}{2} \right) \frac{d\bar{P}_j^*}{dr_j^*} &= A_3 \left(\frac{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}}{2} \right) \bar{v}_j^* \bar{\mu}_j^* \\ &+ A_4 \left(\frac{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}}{2} \right) \bar{\rho}_j^* \bar{v}_j^{*2} - A_5 \left[(r^* \rho^* v^{*2}) \Big|_{r_j^*} - (r^* \rho^* v^{*2}) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{P}_j^*}{dr_j^*} &= A_3 \bar{v}_j^* \bar{\mu}_j^* + A_4 \bar{\rho}_j^* \bar{v}_j^{*2} \\ &- A_5 \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) \left[(r^* \rho^* v^{*2}) \Big|_{r_j^*} - (r^* \rho^* v^{*2}) \Big|_{r_{j-1}^*} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

Aproximando: $\frac{d\bar{P}_j^*}{dr_j^*} \approx \frac{dP_j^*}{dr_j^*}$, $\bar{v}_j^* \bar{\mu}_j^* \approx v_j^* \mu_j^*$, e $\bar{\rho}_j^* \bar{v}_j^{*2} \approx \rho_j^* v_j^{*2}$ tem-se:

☞ Para $j = 2$

Aplica-se a CC1 - Equação A.32:

$$\begin{aligned} \frac{P_2^* - P_1^*}{r_2^* - r_1^*} &= A_3 v_2^* \mu_2^* + A_4 \rho_2^* v_2^{*2} \\ &- A_5 \left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}} \right) \left[(r^* \rho^* v^{*2}) \Big|_{r_2^*} - (r^* \rho^* v^{*2}) \Big|_{r_1^*} \right] \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

$$\frac{P_2^* - 1}{r_2^* - r_1^*} = A_3 v_2^* \mu_2^* + A_4 \rho_2^* v_2^{*2} - A_5 \left(\frac{2}{r_2^{*2} - r_1^{*2}} \right) [r_2^* \rho_2^* v_2^{*2} - 1] \quad (\text{A.42})$$

☞ Para $j = 3$ até N:

$$\begin{aligned} \frac{P_j^* - P_{j-1}^*}{r_j^* - r_{j-1}^*} &= A_3 v_j^* \mu_j^* + A_4 \rho_j^* v_j^{*2} \\ &- A_5 \left(\frac{2}{r_j^{*2} - r_{j-1}^{*2}} \right) [r_j^* \rho_j^* v_j^{*2} - r_{j-1}^* \rho_{j-1}^* v_{j-1}^{*2}] \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$