



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

ANÁLISE DE DESEMPENHO DE UM REATOR DE SÍNTESE DE AMÔNIA

M. Carvalho¹, D. R. Sarcinelli¹, A. R. Secchi¹, P. A. Melo Jr¹., M. R. B. Loureiro² e P. M. R. Pinto²

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química
² PETROBRAS

E-mail para contato: mcarvalho@peq.coppe.ufrj.br

RESUMO – *Este trabalho visa a análise de desempenho de um reator de síntese de amônia industrial. O reator em estudo é do tipo vertical, possui fluxo radial, dois leitos catalíticos fixos, um trocador de calor entre os leitos para resfriamento do gás e um trocador de calor na saída do reator. A influência de diversas condições operacionais, na conversão em amônia, foi estudada junto à análise do efeito de integração energética no interior do reator. O modelo desenvolvido para este conversor envolveu as equações de conservação de massa e energia, aplicadas em coordenadas cilíndricas, queda de pressão constante e utilizou-se do método dos volumes finitos para a resolução do modelo matemático no simulador de processos EMSO. A análise de desempenho apontou as melhores condições operacionais, que levavam para maiores conversões em amônia, e como a integração energética tem grande influência no desempenho do reator.*

1. INTRODUÇÃO

A amônia é um dos compostos mais produzidos no mundo. Ela é matéria-prima para vários produtos, mas sua maior aplicação, cerca 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. Ao mesmo tempo, o mercado econômico força os produtores de amônia a buscarem melhorias na produção de amônia, visando principalmente a eficiência do processo. As condições operacionais, para o reator de síntese, são importantes para a obtenção de maiores conversões em amônia. A análise de desempenho é vista como uma boa maneira para analisar as melhores condições de operação do reator e, assim, aumentar a eficiência do processo.

Estudos na literatura incluem a modelagem e a simulação do reator de síntese de amônia para a análise das melhores condições operacionais e/ou otimização do reator. Apesar do método de produção de amônia ser um processo muito estudado, não foi encontrado na literatura trabalhos sobre a análise de desempenho para o reator em estudo neste trabalho, o reator modelo Topsøe S-200, que possui fluxo radial, é composto por dois leitos catalíticos fixos e dois trocadores de calor (Bray *et al.*, 2014).

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

Os objetivos deste trabalho visam a modelagem fenomenológica 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. As análises de desempenho foram desenvolvidas a fim de avaliar a influência de variáveis de processo na produção de amônia.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O processo de Haber-Bosch é o mais importante para a obtenção da amônia atualmente. Neste processo, gás nitrogênio reage com gás hidrogênio a alta temperatura e pressão junto a um catalisador de ferro. Por ser uma reação exotérmica reversível, sua taxa de conversão está limitada pelo equilíbrio termodinâmico da reação (Abashar, 2003). Para reações exotérmicas reversíveis que ocorrem em reatores adiabáticos, altas conversões de equilíbrio são atingidas a partir de baixas temperaturas de alimentação (Nicol *et al.*, 1998). Entretanto, baixas temperaturas de operação implicam numa menor taxa de reação. O aumento da temperatura de entrada aumenta a conversão na saída do reator, mas até certo limite, acima deste, devido à restrição de equilíbrio da reação, o aumento da temperatura de entrada irá decrescer a conversão final na saída do reator (Azarhoosh *et al.*, 2014). O aumento da pressão causa o aumento da formação de amônia no reator (Reis, 1992) e, para qualquer pressão, existirá uma temperatura ótima na qual a conversão final é máxima e o aumento da pressão diminui essa temperatura ótima (Azarhoosh *et al.*, 2014). Os gases inertes, dependendo do valor de sua concentração, podem chegar até a "apagar" a reação (Reis, 1992). Trocadores de calor internos ao reator promovem o pré-aquecimento de reagentes pela troca de calor com os produtos. O resfriamento entre os leitos do reator se faz necessário para que a reação fique longe das condições de equilíbrio (Aris, 1960).

O reator de amônia pode ser encontrado com a configuração de fluxo axial, radial ou axial-radial, sendo que, os reatores de fluxo radial possuem um arranjo que permite lidar com grandes volumes de catalisador com diâmetros de partículas pequenas, o que aumenta a eficiência do catalisador, sem quedas de pressão consideráveis (Pedemera *et al.*, 1999). Ao longo dos anos, diversos foram os projetos de reatores de amônia desenvolvidos e estudados, buscando-se sempre as condições para melhor desempenho do reator. O modelo de reator Topsøe S-200 é muito utilizado nas plantas de produção de amônia atualmente. Entretanto, não se encontram trabalhos sobre a análise de desempenho para esse reator que levem em conta a integração energética presente em seu interior, objeto de estudo deste trabalho.

3. METODOLOGIA

A Figura 1 apresenta em esquema desse reator em estudo, apresentando a integração das trocas térmicas entre as correntes no interior do reator. O termo "TCR" significa os trocadores de calor internos ao reator e "Leito" os leitos catalíticos.

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO



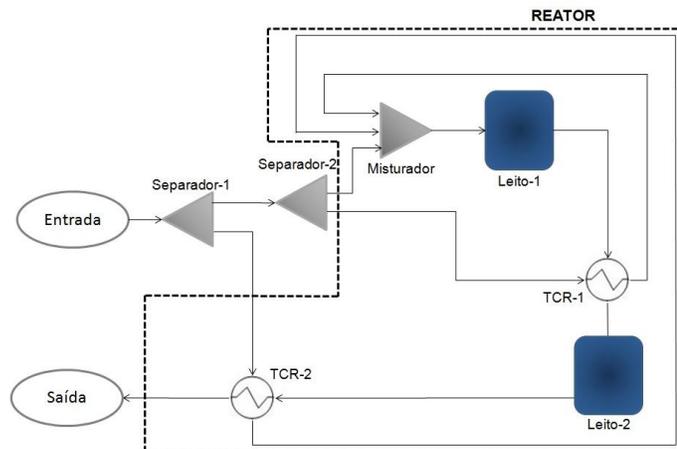


Figura 1 – Fluxograma simplificado do reator de síntese de amônia.

Uma modelagem fenomenológica, em estado estacionário, foi desenvolvida para os leitos catalíticos fixos, considerando o modelo unidimensional e pseudo-homogêneo, fluxo radial, com o gás de síntese seguindo do raio externo para o raio interno dos leitos, desconsiderando os efeitos difusivo, gás não ideal descrito pela equação de estado de Peng-Robinson, queda de pressão constante e fração de vazios uniforme no leito catalítico. Assim, as equações para o balanço de massa global (Equação 1), balanço de massa por componente (Equação 2) e balanço de energia (Equação 3), em coordenadas cilíndricas, foram dadas por:

$$\frac{d}{dr}(r\rho v) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr}(rvC_i) + v_i \mathfrak{R} = 0 \quad (2)$$

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr}(r\rho v \hat{H}) + (-\Delta \hat{H}) \mathfrak{R} = 0 \quad (3)$$

em que r é o raio do leito catalítico (m), ρ a massa específica (kg.m^{-3}), v a velocidade do gás (m.s^{-1}), C_i a concentração molar do componente i (kmol.m^{-3}), v_i o coeficiente estequiométrico do componente i , \hat{H} a entalpia da mistura gasosa (kJ.kmol^{-1}), $\Delta \hat{H}$ o calor de reação (kJ.kmol^{-1}) e \mathfrak{R} a taxa de reação ($\text{kmolNH}_3.\text{m}^{-3}.\text{h}^{-1}$). Para descrever o modelo cinético, utilizou-se a equação de taxa de reação proposta por Dyson e Simon (1968). O calor de reação foi obtido pela equação de Gillespie e Beattie (1930). Utilizou-se o método de discretização de volume finitos, com uma malha convergida em 256 volumes elementares, para resolução do modelo dos leitos catalíticos.

Os trocadores de calor, responsáveis pela integração energética entre as correntes no interior do conversor, foram considerados do tipo contra-corrente. A modelagem e a simulação do reator foram realizados no simulador de processos EMSO (Soares e Secchi, 2003).

Comparando os resultados do modelo desenvolvido com dados industriais (não mostrados), foram obtidos desvios inferiores a 4,5 % para a composição do gás na saída do reator e inferiores a 3,5 % para as temperaturas medidas ao longo do reator. Com estes resultados satisfatórios, foram realizadas análises de desempenho do reator para a identificação das melhores condições operacionais. Nessas análises, a variável em estudo era alterada, numa certa faixa de valores admissíveis, e o desempenho do reator avaliado, baseando-se na conversão em amônia ao final de um passe no reator de síntese. Essas faixas de variação, para as variáveis de processos estudadas, são delimitadas pelo dimensionamento dos trocadores de calor internos ao reator.

4. RESULTADOS

Para o reator de síntese de amônia estudado, obteve-se que o aumento da pressão de entrada do reator (P_e) causa uma queda da conversão em NH_3 , para valores de pressão de entrada variando entre $138,5 \text{ kgf.cm}^{-2}$ e $159,5 \text{ kgf.cm}^{-2}$. Este comportamento pode ser explicado pelo sistema de troca térmica presente no interior do reator, que proporcionou temperaturas de entrada dos leitos menores com o aumento da pressão, como observado na Figura 2. Este comportamento também influenciou a temperatura de saída dos leitos, 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. Alguns autores da literatura afirmam que, em geral, altas pressões de entrada favorecem a conversão em amônia. Por exemplo, Azarhoosh *et al.* (2014) observou que o aumento da P_e , variando entre 210 kgf.cm^{-2} e 255 kgf.cm^{-2} , aumentava a conversão em amônia, para um reator do tipo horizontal, com presença de dois fluxos *quench*, um trocador de calor e três leitos catalíticos. Elnashaie *et al.* (1988a) também obteve o mesmo comportamento em seus resultados ao estudar um reator do tipo vertical, com presença de um leito catalítico, um trocador de calor e tubos para resfriamento no interior do leito.

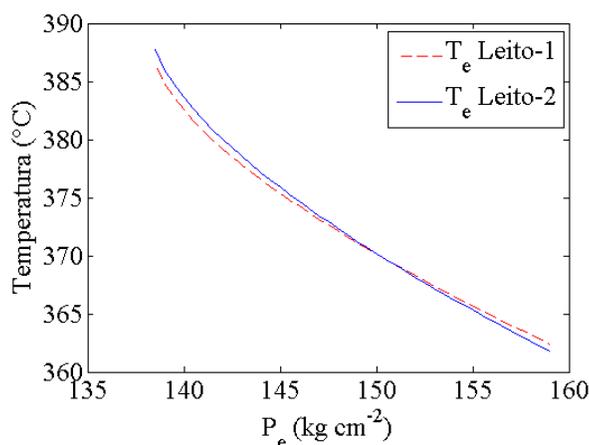


Figura 2 – Temperatura de entrada dos leitos com a variação da pressão de entrada do reator.

A temperatura de entrada (T_e) do reator também influencia na conversão em amônia. Verificou-

se que o aumento da T_e do reator, entre 114°C e 138°C, reduz a conversão em amônia. De forma similar ao aumento da P_e , o aumento da T_e do reator resulta em uma menor troca de calor no sistema de integração energética (Figura 3), proporcionando menores temperaturas de entrada nos leitos catalíticos, menores temperaturas de saída nos leitos e, conseqüentemente, baixando a conversão. A Figura 4 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. Pedemera *et al.* (1999), que simulou um reator semelhante ao estudado neste trabalho, porém sem a presença do trocador de calor TCR-2 e em condições operacionais distintas, observou 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.

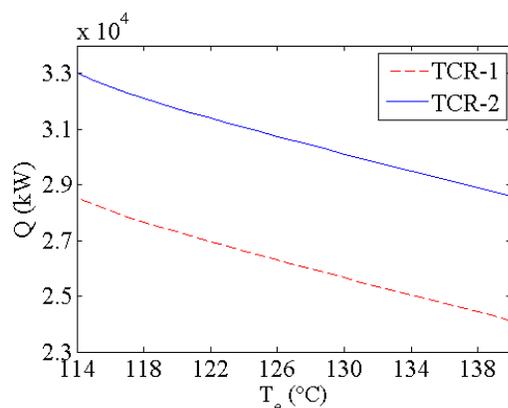


Figura 3 – Calor trocado em TCR-1 e TCR-2 em função da temperatura de entrada do reator.

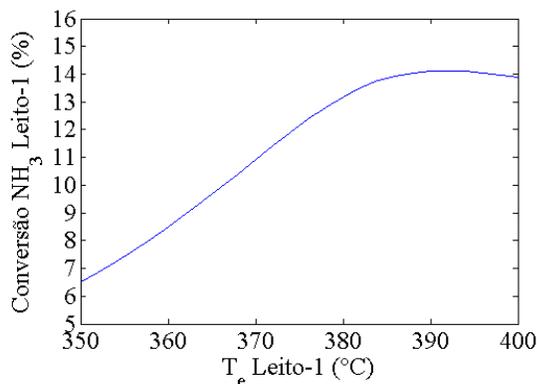


Figura 4 – Conversão ao longo do Leito-1 em função da variação da temperatura de entrada no Leito-1.

O aumento da vazão molar na entrada do reator, para valores entre 25000 e 26600 $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$, aumentou a conversão em amônia. A vazão molar está diretamente relacionada com a velocidade do gás no reator. Altas velocidades diminuem o tempo de residência nos leitos catalíticos, reduzindo seu tempo de reação e não produzindo a concentração de amônia esperada. Entretanto, o comportamento observado para o reator estudado pode ser justificado pelo tamanho do leito disponível para a reação, que é maior que o necessário para alcançar a condição de equilíbrio. Portanto, o aumento de carga é suportado pelo tamanho do reator, e o grande volume de gás reagindo, compensa o tempo de residência do gás no reator. Na Figura 5, mostra-se a conversão em amônia, em função da variação da temperatura ao longo do reator, para diferentes vazões molares na entrada. Observa-se que as vazões molares maiores possuem as maiores temperaturas ao longo do reator e maiores temperatura na entrada dos leitos, produzindo, assim, mais amônia.

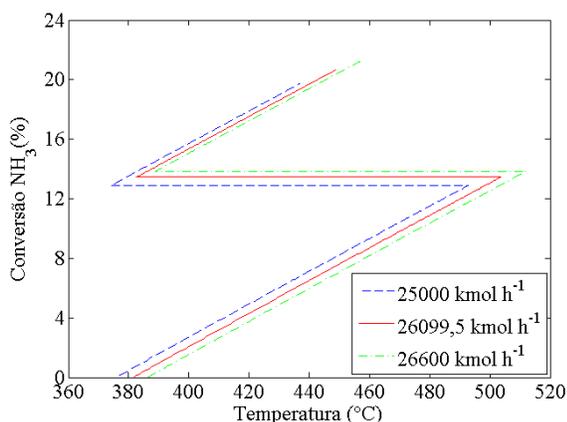


Figura 5 – Conversão em amônia em função da variação da temperatura ao longo do reator para diferentes vazões molares na entrada no reator.

Nos perfis de conversão em amônia pela temperatura ao longo do reator, como os da Figura 5, evidencia-se, para cada leito, o comportamento quase linear entre a conversão e a temperatura, característico de reatores adiabáticos. A conversão em amônia constante na figura 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 .

Para o reator em estudo, também se observou que 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. Observando a Figura 6, tem-se que os casos com maior composição de NH_3 no gás de entrada do reator, têm também uma maior temperatura de entrada dos leitos, levando à maior conversão em amônia. Logo, pode-se dizer que, o aumento da conversão é causado pelas condições de operação favoráveis na integração energética. O considerável aumento na temperatura de entrada dos leitos do reator pode ser justificado pelo valor do calor específico a pressão constante (c_p) da NH_3 , em torno de $60 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, para a temperatura média de operação do reator, valor este muito maior que o dos reagentes H_2 e N_2 , cerca de 29 e 30 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,

para a temperatura média de operação do reator, respectivamente. 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, é esperado que um aumento muito acima de 2% 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 amônia se sobressaísse sobre a formação da mesma.

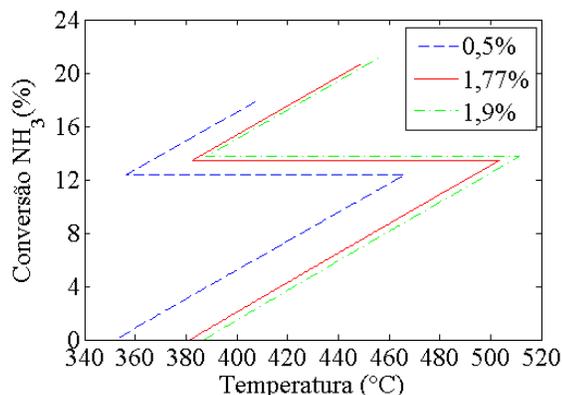


Figura 6 – Conversão em NH_3 em função da variação da temperatura ao longo do reator para diferentes composições molares de amônia no gás de entrada do reator.

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 . Observou-se que o aumento da razão molar, entre os reagentes hidrogênio e nitrogênio, aumenta a conversão em amônia. Para razões molares de $\text{H}_2:\text{N}_2$ até 3 (relação estequiométrica), 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 observado, para razões molares de $\text{H}_2:\text{N}_2$ acima de 3, deve-se pela presença em excesso de hidrogênio, uma vez que a atividade deste componente é bem superior a atividade do N_2 e da NH_3 ao longo dos leitos. 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 que descreve a cinética dos leitos catalíticos.

6. CONCLUSÃO

Um modelo em estado estacionário, pseudo-homogêneo e unidimensional, desprezando os efeitos de difusão radial de massa e calor e considerando a queda de pressão constante nos leitos foi desenvolvido. As análises de desempenho do reator de síntese de amônia foram capazes de mostrar a influência de diversas variáveis para o reator em estudo. A inclusão no modelo da integração energética entre as correntes internas do reator se mostrou essencial para a compreensão dos efeitos observados. Observou-se que quanto maior a pressão de entrada do reator, menor é a conversão em amônia. O aumento da temperatura de entrada do reator também reduz a conversão em NH_3 . A temperatura ao longo do reator tende a aumentar pelo fato da reação ser exotérmica. Mas essa



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

temperatura também é influenciada pela temperatura de entrada do leito. Logo, é importante controlá-la para que o reator não atinja altas temperaturas e baixas conversões em amônia. 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 presença de amônia na composição do gás de síntese de entrada do reator em baixas concentrações, proporciona temperatura maior na entrada dos leitos e, conseqüentemente, mais amônia acaba sendo produzida. 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 $H_2:N_2$. 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.

6. REFERÊNCIAS

ABASHAR, M. 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, 2003.

ARIS, R. Studies in optimization-I: The optimum design of adiabatic reactors with several beds. *Chemical Engineering Science*, v. 12, p. 243-252, 1960.

AZARHOOSH, M. J.; FARIVAR, F.; ALE EBRAHIM, H. Simulation and optimization of a horizontal ammonia synthesis reactor using genetic algorithm. *RSC Advances*, v. 4, n. 26, p. 13419, 2014.

BRAY, D. J.; KING, S. M.; JONSSON, J. A new industry benchmark for ammonia production. Nitrogen Syngas Conference, Paris, pp. 1-7, 2014.

DYSON, D. C.; SIMON, J. M. A kinetic expression with diffusion correction for ammonia synthesis on industrial catalyst. *I & EC Fundamentals*, v. 7, n. 4, p. 605-610, 1968.

GILLESPIE, L. J.; BEATTIE, J. A. The thermodynamic treatment of chemical equilibrium 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, p. 1008-1013, 1930.

NICOL, W.; HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D. Crossing Reaction Equilibrium in an Adiabatic Reactor System, v. 6, p. 41-54, 1998.

PEDEMER, M. N.; BORIO, D. O.; SCHBIB, N. S. Steady-State analysis and optimization of a radial-flow ammonia synthesis reactor. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, 1999.

REIS, J. A. D. Simulação de uma unidade de síntese de amônia. (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1992.

SOARES, R.P.; SECCHI, A.R. EMSO: A New Environment for Modelling, Simulation and Optimization, *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, v. 13, p. 947-952, 2003.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

